

双三氟甲基磺酰亚胺的纯化工工艺研究

贾炜冬*, 王少波, 杨献奎, 罗建志

(中国船舶重工集团公司第七一八研究所, 河北 邯郸 056027)

摘要:研究了双三氟甲基磺酰亚胺的高效纯化工艺。通过减压蒸馏初步提纯, 得到质量分数约 98% 的 $(CF_3SO_2)_2NH$ 粗品。然后进行间歇式减压精馏, 进一步去除粗品中的氟离子、三氟甲基磺酰胺等微量杂质组分。实验找到了纯化过程的最优操作参数, 得到了质量分数为 99.5% 以上的精品双三氟甲基磺酰亚胺, 收率达 80%。

关键词:双三氟甲基磺酰亚胺; 减压蒸馏; 间歇式减压精馏; 最优参数

中图分类号:TQ028.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)08-0170-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.08.041

Purification process of bis (trifluoromethanesulfonyl) amine

JIA Wei-dong*, WANG Shao-bo, YANG Xian-kui, LUO Jian-zhi

(718 Research Institute of CSIC, Handan 056027, China)

Abstract: The efficient purification process of bis(trifluoromethanesulfonyl) amine ($(CF_3SO_2)_2NH$) is studied. The $(CF_3SO_2)_2NH$ crude product with purity of 98% is firstly obtained by vacuum distillation for preliminary purification. Batch vacuum rectification is then used to further remove fluoride ion, trifluoromethanesulfonamide and other impurity. The optimal operating parameters of purification process has been found by the experiment. The purity of the final bis(trifluoromethanesulfonyl) amine under the optimal condition can reach over 99.5% with the yield of about 80%.

Key words: bis(trifluoromethanesulfonyl) amine; vacuum distillation; batch vacuum rectification; optimal parameters

双三氟甲基磺酰亚胺常温下为无色针状结晶。其作为全氟烷基磺酰亚胺(PFSI)中最基础的一种物质, 是一种新型的超酸, 广泛应用于离子液体的合成及新型电池电解液的制备^[1]。由于其多种衍生物在一些重要的有机反应体系中可以用作可循环利用的绿色溶剂, 因而可以代替传统的 Bronsted 酸和 Lewis 酸制备高效催化剂, 这使得它具有极为广阔的应用前景^[2]。

目前, 制备双三氟甲基磺酰亚胺的方法主要有以下几种: 通过氟烷基磺酰卤化物在非质子溶剂作用下和氟烷基磺酰胺反应制得氟磺基亚胺化合物^[3]; 三氟甲磺酰氟或三氟甲磺酰氯在三乙胺作催化下直接与干燥氨气反应得到双三氟甲磺酰亚胺三乙胺盐后硫酸酸化得到双三氟甲基磺酰亚胺^[4]; 三氟甲磺酰氟和氨气、氟化钾在适当的溶剂中反应生成双三氟甲基磺酰亚胺钾后, 用硫酸酸化得到双三氟甲基磺酰亚胺^[5]。但几种制备方法中均缺少后期产物的详细纯化过程, 得到的产物纯度较低, 无法直接作为原料进行后续制备或使用。因此, 拟通过理论计算结合正交试验分析的方法寻求获得高纯度双三氟甲基磺酰亚胺的最佳工艺。

1 纯化方案确定

本实验所用原料是由含有微量乙腈的双三氟甲

基磺酰亚胺钾与 98% 的浓硫酸反应制备得来。其中, 双三氟甲基磺酰亚胺的质量分数 44.3%, 浓硫酸质量分数 34.7%, 硫酸钾质量分数 15.4%, 它们及其他主要杂质的主要物性数据见表 1。

表 1 双三氟甲基磺酰亚胺粗品中各杂质组分的熔沸点

序号	分子式	摩尔质量/熔点温度		沸点温度/°C
		(g·mol ⁻¹)	水平/°C	
1	$(CF_3SO_2)_2NH$	281.15	50	90(26 Pa)
2	$CF_3SO_2NH_2$	149	119	140(1.184 × 10 ⁴ Pa)
3	HF	20.008	-83.37	19.51
4	H ₂ SO ₄	98.08	10.34	338
5	CH ₃ COOH	60.05	16.6	117.9
6	NH ₄ HSO ₄	115.109	147	350
7	K ₂ SO ₄	174	1069	1689

注: 除表中列出的杂质外, 粗品中还含有少量的金属元素杂质。

从表 1 中可以看出, 原料中的主要杂质成分浓硫酸、硫酸钾与双三氟甲基磺酰亚胺的沸点存在较大差异, 理论上通过减压蒸馏提纯就可以将绝大部分的双三氟甲基磺酰亚胺收集起来, 初步获得纯度较高的粗品酸。但是要想除去包括 $CF_3SO_2NH_2$ 、HF、CH₃COOH 等微量杂质, 达到本实验拟定的质量分数 99.5% 以上纯度, 还需要对粗品酸进行精馏操作。

1.1 纯化方案

考虑到本次实验立足于将该纯化工艺工业化,

所以在实验设计阶段着重考虑其经济性与可操作性的影响。采用减压蒸馏可以有效降低能耗,节约生产成本,降低生产安全风险。而间歇精馏的优势在于装置设备简单、操作灵活,投资成本低,可以随时调整生产计划和产品结构来满足市场的需求,因而具备很强的市场适应能力。综上,本次实验采用先减压蒸馏粗提纯,后间歇减压精馏提取后馏分精品,从而达到预期纯化要求。

1.2 分析方法

本实验计划得到质量分数 99.5% 以上的双三氟甲基磺酰亚胺,基本上能够满足其作为中间产物或产品的纯度要求。具体各参数质量指标见表 2。

表 2 预期双三氟甲基磺酰亚胺质量指标

组分	$(CF_3SO_2)_2NH$	$CF_3SO_2NH_2$	F^-	SO_4^{2-}
质量分数	$\geq 99.0\%$	$\leq 1\%$	$\leq 15 \times 10^{-6}$	$\leq 15 \times 10^{-6}$
组分	Na	K	Ca	Si
质量分数	$\leq 10 \times 10^{-6}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$
组分	Fe, Mg, Pb, Cu, Zn, Ni, Al, B 等金属杂质			
质量分数	$\leq 2 \times 10^{-6}$			
	$\leq 1 \times 10^{-6}$			

其中,双三氟甲基磺酰亚胺和三氟甲磺酰胺的质量分数通过核磁共振氟谱(^{19}F NMR)进行定量确定。其理论基础是化学峰面积与对应的原子核数目呈正比,且无需引入校正因子^[6]。设定三氟甲磺酰胺为内标物,对谱图进行积分时将三氟甲磺酰胺的峰面积定为 1,积出双三氟甲基磺酰亚胺和其他含氟化合物的峰面积,忽略其他微量杂质峰,求出 2 种物质的摩尔分数,进而换算成质量分数。

氟离子的检测方法选择设备简单轻便、灵敏度高、选择性好且易于操作的选择电极法;硫酸根离子的检测选择硫酸钡比浊法。

2 实验部分

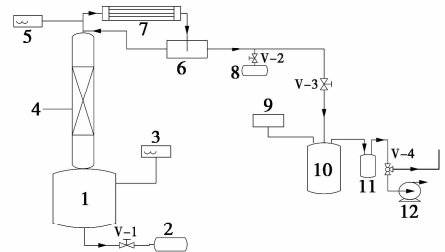
2.1 减压蒸馏实验

实验使用 DF-101S 数显集热式磁力搅拌装置。向圆底烧瓶内加入定量的双三氟甲基磺酰亚胺粗品和 98% 的浓硫酸,密闭后放入加热搅拌装置中进行反应。反应结束后,在 -0.098 MPa 下蒸馏提取产物至不再出料为止,得到的产物进行称重,计算粗品产率。实验按照正交试验表 $L_{25}(5^3)$ 进行,在不同的浓硫酸加入量、反应时间及蒸馏温度情况下得到粗品酸的产率,所得结果利用方差分析法进行分析,找到最佳操作参数。

2.2 间歇减压精馏实验

2.2.1 实验装置

填料精馏塔:整体玻璃材质,内径 35 mm,内部填料为 $\phi 3$ mm \times 3 mm 聚四氟乙烯 θ 网环填料,填料高度 1 m(相当于 10 块理论塔板数);塔头:带有磁性导流部件,连接蛇形盘状全冷凝器,冷凝介质为自来水,走管程,物料走壳程;塔釜:5 L 单层玻璃反应釜,外部自动控温油浴加热,整套设备单独定制,由上海一凯仪器设备有限公司生产;真空泵:UP-3 型旋片式真空泵,温岭市阳一机电有限公司。具体装置连接见图 1。



1—精馏釜(油浴加热);2—釜底液取样瓶;3—釜温温度表;
4—精馏塔(保温处理);5—柱顶温度表;6—回流比控制器;
7—冷凝管;8—塔顶取样瓶;9—压力表;10—馏分收集瓶;
11—缓冲瓶;12—离心真空泵

图 1 间歇减压精馏实验装置连接图

2.2.2 精馏塔设计参数的确定

(1)考虑到本实验中处理量较小,待处理物料具有很强的腐蚀性,精馏采取减压精馏方式,故选取填料式精馏塔。

(2)考虑到所需填料的材质必须耐腐蚀,填料尺寸较小且比表面积及空隙率要尽可能大。因此采用 θ 网环填料^[7]。

(3)通过埃克特泛点气速关联图得到全回流条件下泛点气速 $W_F = 0.43$ m/s,一般取空塔气速 $u = (0.5 \sim 0.85) W_F$,即空塔气速取 0.35 m/s,进而算出塔径约为 32 mm。向上取加工常用值即 35 mm。

(4)由于物料中双三氟甲基磺酰亚胺和三氟甲磺酰胺是沸点最为接近的 2 种物质,分离难度也最大,故将精馏过程简化为此二元体系。利用 Fenske 方程:

$$N_{\min} = \lg \left\{ \frac{[X_D / (1 - X_D)] [(1 - X_W) / X_W]}{\alpha_m} - 1 \right\} / \lg \alpha_m - 1$$

来计算最小理论塔板数。其中,将 2 种蒸气视为理想气体,全塔平均相对挥发度取塔顶和塔底相对挥发度的平均值。得到最少理论塔板数为 4 块。

(5)最小回流比的估算通过 Underwood 公式得出,具体步骤不再赘述,最终得到最小回流比为 4,

根据 Gilliland 关联图^[8]可以得到理论塔板数为 7.06 块,向上取整得理论塔板数为 8 块。

2.2.3 实验步骤

将蒸馏得到的定量的双三氟甲基磺酰亚胺进行初步处理后加入到精馏釜内。首先全回流一段时间,使轻组分在塔顶富集,然后以一定的较大回流比收集过渡馏分直至塔顶组分的指标合格。之后以另一个固定的回流比收集产品直至结束,剩余残液留在釜底。过渡馏分及釜底残液收集到一定量后分别重新单独精馏处理^[9]。实验分析:①不同的全回流时间、压力下塔顶组分的氟离子浓度,得出这些参数对分离效果的影响;②收集过渡馏分时的回流比、采出量对产品收率的影响;③产品收集阶段的回流比与温度的选择;④最佳精馏工艺条件下釜温柱温变化规律。

3 实验结果分析与讨论

3.1 减压蒸馏实验

对实验结果进行方差分析后得出结论如下。

(1)浓硫酸的加入量对粗品酸收率的影响因素最大。在最佳工艺参数条件下,粗品酸收率(实际产量与理论产量的比值)可以达到 95% 左右。

(2)适宜的浓硫酸加入量为实际反应当量的 3 倍。

(3)反应时间较短时,随着反应时间的增加粗品酸收率有所上升,当反应时间达到 6 h 后,粗品酸收率不再随反应时间的增加而提高。因此,最佳反应时间为 6 h

(4)蒸馏温度对粗品酸产率的影响情况与反应温度类似,当蒸馏温度达到 180℃ 时,粗品酸产率最高。

3.2 间歇减压精馏实验

3.2.1 压力对精馏效果的影响

压力是精馏过程中决定分离效果的重要因素之一。选择合适的真空度可以在提高各组分的相对挥发度的同时节约能耗和相关设备费用,对实际工业化生产具有重要的意义。本实验中,在全回流阶段,分别在不同的压力下经过相同的全回流时间(6 h),测定塔顶的氟离子浓度,得到的结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,随着真空度的增加,氟离子等轻组分杂质在塔顶的富集程度越明显,分离效果越好。同时,真空度增加,系统各组分沸点降低,受热分解的可能性越低,能耗也可以减少。而随着真空度的增加所带来的设备费用的增加在真空度达到一

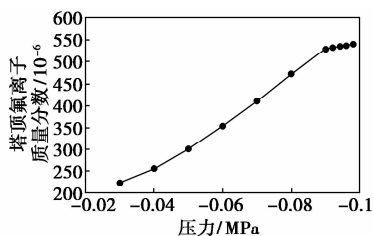


图 2 压力对塔顶 F^- 质量分数的影响

定程度后并不明显。因此,实验中系统真空度定为真空泵的极限真空 -0.098 MPa。

3.2.2 全回流时间对分离效果的影响

全回流的目的是在塔内建立起浓度梯度,使轻组分尽可能多地在塔顶富集。本实验在 -0.098 MPa 压力下,逐渐增加全回流时间。通过测定塔顶的氟离子质量分数找到分离效果最好的全回流时间。结果如图 3 所示。

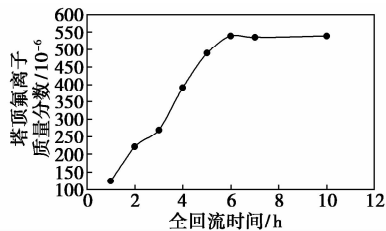


图 3 全回流时间对塔顶 F^- 质量分数的影响

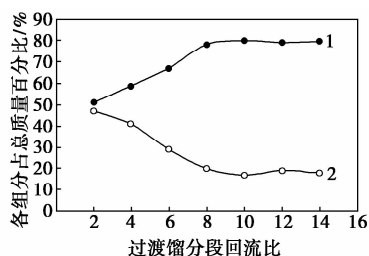
可以看到,随着全回流时间的增加,塔顶氟离子质量分数逐渐升高,当全回流时间达到 6 h 后达到峰值。继续延长全回流时间,分离效果并未提升。因此,实验选取 6 h 全回流时间。

3.2.3 收集过渡馏分时各参数对精馏效果的影响

收集过渡馏分是为了使轻组分杂质随着一小部分物料排出,尽可能地提高产品段的纯度。控制过渡馏分的操作参数主要包括收集过渡馏分的回流比以及过渡馏分的采出率 2 个因素。

实验中,按照之前实验得到的全回流工艺条件进行全回流后,分别以不同的回流比采集过渡馏分,定时测定馏出物的氟离子质量分数,当其小于 10×10^{-6} 后停止过渡馏分的收集并开始收集产品直至结束。称取过渡馏分的采出质量和产品的采出质量,以进料总质量为基准计算收率,绘制图 4。

由图 4 可知,选取回流比过小,会导致过渡馏分采出量过高,影响产品的最终收率;而回流比增大到一定值以后,采出量基本维持在 20% 左右,并不会持续下降。回流比过大反而会使收集过渡馏分的时间增加,增加能耗,影响生产效率和经济效益。因此,选择收集过渡馏分的回流比为 8。



1—产品收率;2—前馏分采出质量

图4 过渡馏分段回流比对过渡馏分采出量及产品收率的影响

3.2.4 收集产品时各参数对精馏效果的影响

3.2.3 实验中与收集过渡馏分相比,收集产品时的回流比也不相同。为了验证收集产品时的回流比对产品收率是否有影响,进行如下实验。采取之前得到的最佳工艺参数进行全回流和过渡馏分的收集后,分别以不同的回流比进行产品的收集直至系统温度突然上升后停止收集。得到的产品收率作图,如图5。

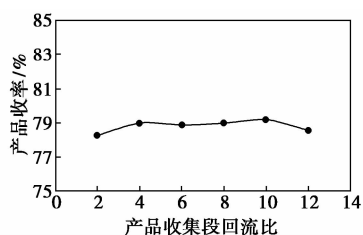


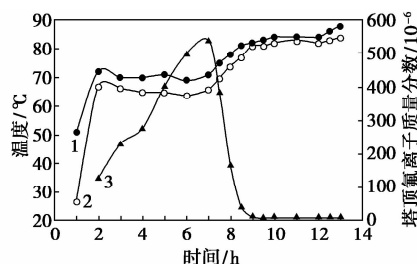
图5 产品收集段回流比对产品收率的影响

可以看出,产品收集段的回流比对产品收率的影响不大且无规律,因此出于经济和高效的考虑,选取产品收集段的回流比为 $R=2$ 。

3.2.5 最佳工艺参数下的温度变化

在规定了各项最佳工艺参数后,整个精馏过程的釜温、柱温变化规律也相应确定。由于在不同的操作温度下,对应产品的组分差异会有变化,因此,在真空度稳定且供热量稳定的前提下,系统的釜温和柱温可以在一定程度上反映精馏的效果和产品的质量。本实验选取了之前确定的全部最佳工艺参数后,进行一次完整的精馏过程,实时记录釜温、柱温和塔顶氟离子质量分数的变化情况,具体温度变化见图6。

从图6可以看出,全回流刚开始阶段,釜温和柱温快速上升,气液相平衡迅速建立。温度经过一段波动后逐渐趋于稳定,釜温在 70°C 附近,柱温约 66°C ,各组分浓度在塔顶的分布也基本确定。6 h 后开始收集过渡馏分,由于大量轻组分随过渡馏分采出,釜底轻组分含量迅速减少,釜温明显上升,柱



1—釜温;2—柱顶温;3—塔顶氟离子质量分数

图6 最佳条件下釜温、顶温及塔顶 F^- 质量分数的变化情况

温稳定中略有升高。过渡馏分收集结束后,进入产品收集阶段,此过程柱温和釜温十分稳定,几乎没有变化,釜温基本维持在 84°C 左右,柱温 70°C 左右。直到产品收集末期,釜温柱温同时有上升的趋势,此时会有三氟甲磺酰胺等重组分杂质蒸出,应立即停止收集。

4 结语

通过控制浓硫酸的加入量、反应 6 h 后进行减压蒸馏,可以得到质量分数为 98% 左右的双三氟甲基磺酰亚胺粗品。该粗品经过间歇式减压精馏,可以使其质量分数达到 99.5% 以上,完全满足进一步实验、生产的需求。同时,纯化收率约 80% 左右,剩余过渡馏分还可以混合粗品酸循环纯化或集中后进一步处理,仍可得到纯度合格的精品。因此,该工艺拥有经济性高,可操作性强,纯化效果十分明显等优势,具备工业化生产的条件。

参考文献

- [1] DesMarteau D D. Super acids, it's a lot about anions[J]. Science, 2000, 289(5476): 72-73.
- [2] 贺梦丽. 疏水性全氟烷基磺酰亚胺固体酸的合成及催化应用[D]. 武汉: 华中农业大学, 2014.
- [3] Howells R D, Lamanna W M, Fanta A D, et al. Preparation of Bis (fluoroalkyl-enesulfonyl) imides and (Fluoroalkylsulfonyl) Imides; US, 5874616 A[P]. 1999-02-23.
- [4] Morizaki K, Sasaki M. Production of bisperfluoroalkylsulfonimide compound; JP, 2000086617[P]. 2000-03-28.
- [5] Tetsuo Y, Yoshitaka S. Process for producing Sulfonylimide compound; US, 20010021790A1[P]. 2001-09-13.
- [6] 黄挺, 张伟, 全灿, 等. 定量核磁共振法研究进展[J]. 化学试剂, 2012, 34(4): 327-332.
- [7] 吴建, 丁晓民. 间歇精馏工艺操作及异常判断、处理[J]. 广州化工, 2013, 41(1): 148-149.
- [8] 谭天恩, 窦梅, 周明华, 等. 化工原理(下册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 95-118.
- [9] 刘家祺. 分离过程与模拟[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007: 10-14. ■