



## (12) PATENTSKRIFT

Patent- og  
Varemærkestyrelsen

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>: C 07 C 303/02 C 07 C 309/06

(21) Patentansøgning nr: PA 1995 00168

(22) Indleveringsdag: 1995-02-14

(24) Løbedag: 1995-02-14

(41) Alm. tilgængelig: 1996-09-27

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 2000-03-27

(73) Patenthaver: Haldor Topsøe A/S, Nymøllevej 55, 2800 Lyngby, Danmark

(72) Opfinder: Sven Ivar Hommeltoft, Pedersborgvej 9, 3400 Hillerød, Danmark  
Ole Ekelund, Skovsvinget 4B, 2800 Lyngby, Danmark  
John Zavilla, Marlevvej 14, st., 2950 Vedbæk, Danmark

(54) Benævnelse: Fremgangsmåde til fremstilling af fluorinerede sulfonsyrer

(56) Fremdragne publikationer:  
US A 3919295

(57) Sammendrag:

Fremgangsmåde til fremstilling af en fluorineret sulfonsyreforbindelse ved hydrolyse af en korresponderende fluorineret sulfonylfluorid, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved at man gennemfører hydrolysen i nærvær af en tertiær amin og at man yderligere udfører trin til indvinding af en saltblanding af hydrolyserede fluorinerede sulfonylfluorider med den tertiære amin og et ammonium fluoridsalt af den tertiære amin;

omsætter saltblandingen med en sulfonylforbindelse med den almene formel  $R-SO_2X$ , hvor

R = en alkylgruppe, Cl, F; og

X = Br, Cl

således at fluoridatomet i ammoniumfluoridsaltet i blandingen udskiftes med X-atomet i sulfonylforbindelsen, og sulfonylforbindelsen omdannes til sulfonylfluorid;

fradestillerer sulfonylfluoridet fra den omsatte saltblanding;

behandler den destillerede saltblanding med en protondonerende syre; og

afdestillerer den fluorinerede sulfonsyre som dannes ved protonisering af saltet af den hydrolyserede fluorinerede sulfonylfluorid med den tertiære amin.

Den foreliggende opfindelse angår fremstilling af fluorinerede sulfonsyreforbindelser. Opfindelsen angår nærmere bestemt genvinding af salte af fluorinerede sulfonsyrer som opnås ved hydrolyse af sulfonylfluorider, der er et vigtigt trin ved fremstilling af fluorinerede sulfonsyrer.

Den ordinære syntesevej til fremstilling af fluorinerede sulfonsyrer indeholder hydrolyse af fluorinerede sulfonylfluorider, hvor en saltblanding omfattende fluoridsalt og et salt af den fluorinerede sulfonsyre fremstilles. Fluorineret sulfonylfluorider kan fremstilles på forskellig måde, såsom elektrokemisk fluorinering af korresponderende alkansulfonylhalider eller cykliske sulfoner i vandfri HF (U.S. patent nr. 2.732.398, DE patentskrift nr. 1.912.738, DE patentskrift nr. 4.208.364, DE patentskrift nr. 4.218.562 og DE patentskrift 4.226.758). Det er ydermere kendt at fremstille perfluorinerede sulfonylfluorider ved tilsætning af sulforyldifluorid eller sulforylkloridfluorid til fluoro-olefiner (GB patent nr. 1.189.562, U.S. patent nr. 2.877.267, DE patentskrift 1.668.584, FR patent nr. 1.573.537, U.S. patent nr. 3.542.864).

Hydrolyse af sulfonylfluorider udføres ved de kendte fremstillingsprocesser i nærvær af fluorider med en vandig alkalisk opløsning, såsom opløsning af KOH, NaOH eller  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Endvidere er det kendt fra US patent nr. 3.919.295 at hydrolysere sulfonylfluorider i vandig miljø i nærvær af en primær base, såsom eksempelvis triætylamin og en sekundær base, fortrinsvis kalciumoxid, der i vand danner uopløseligt  $\text{CaF}_2$  med fluoridionerne fraspaltet fra sulfonylfluoridet. Produktet fra hydrolysetrinnet ved ovenstående processer er en vandig saltopløsning, fra hvilken et salt af den fluorinerede sulfonsyre indvindes som et fast stof.

Videre syntesettrin involverer destillation af sulfonsyresaltet ved anvendelse af en stærk syre, såsom koncentreret svovlsyre for at opnå den vandfri fluorinerede

sulfonsyre. Før destillationen fjernes fluoridioner, der omdannes ved indvirkning af svovlsyre til HF som er korrosiv. Fjernelse af fluoridioner gennemføres almindeligvis ved fældning af fluoridsalte med lav opløselighed, såsom bariumfluorid eller ved ekstraktion af fluorineret sulfonsyresalt fra en saltblanding fra hydrolysetrinnet. I begge tilfælde involverer de kendte fremstillingsmetoder behandling af faste stoffer og tørring af salte, hvilket komplicerer fremstillingen.

Det har nu vist sig, at fældning af fluorineret sulfonsyre kan forbedres når man gennemfører hydrolyse af korresponderende sulfonfluorider i en opløsning med et tertiært aminopløsningsmiddel og omsætter fluoridsaltene, der dannes under hydrolysen med et sulfonylchlorid eller -bromid til korresponderende klorid- eller bromidsalte, fra hvilke den fluorinerede sulfonsyre kan indvindes ved destillation efter protoniseringen med en protondonerende syre.

Den foreliggende opfindelse angår således en fremgangsmåde til fremstilling af en fluorineret sulfonsyreforbindelse ved hydrolyse af en korresponderende fluorineret sulfonylfluorid, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved at man gennemfører hydrolysen i nærvær af et tertiært aminopløsningsmiddel, herved opnår man en saltblanding af hydrolyserede fluorinerede sulfonylfluorider med den tertiære amin og et ammonium fluoridsalt af den tertiære amin;

herefter omsætter man saltblandingen med en sulfonylforbindelse med den almene formel  $R-SO_2X$ , hvor

R = en alkylgruppe, Cl, F; og  
X = Br, Cl

således at fluoridatomet i ammoniumfluoridsaltet i blandingen udskiftes med X-atomet i sulfonylforbindelsen, og sulfonylforbindelsen omdannes til sulfonylfluorid;

fradestillerer sulfonylfluoridet fra den omsatte saltblanding;

behandler den destillerede saltblanding med en protondonerende syre; og

5 afdestillerer den fluorinerede sulfonsyre som dannes ved protonisering af saltet af den hydrolyserede fluorinerede sulfonylfluorid med den tertiære amin.

Omsætning af saltblandingen med sulfonylforbindelsen kan gennemføres under vandfrie betingelser, hvorved der  
10 opnås en tør saltblanding indeholdende salte af den fluorinerede sulfonsyre og klorid eller bromidsalte.

Denne blanding destilleres direkte fra svovlsyre i glasudstyr til en fraktion med HX og en fraktion bestående af vandfri perfluorineret sulfonsyre.

15 Egnede aminer til anvendelse som opløsningsmiddel ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er tertiære aminer som ikke danner amid med de hydrolyserede fluoridsyreforbindelser. Foretrukne er tertiære aminer, som danner lavsmeltende salte med de hydrolyserede produkter. De mest  
20 fortrukne aminer er C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-trialkylaminer.

Foretrukne sulfonylforbindelser til fluorudbytning er forbindelser, som efter fluorudbytning kan anvendes som udgangsmateriale i en elektrokemisk fluorineringsreaktion til fremstilling af de fluorinerede sulfonylfluorider  
25 udgangsmaterialer i ovenstående fremgangsmåde.

### Eksempel 1

9,7 g af en 1:1-blanding af pyridinperfluoropropan-1-sulfonat (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>HNC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) og pyridinhydrofluorid  
30 (FHNC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), der er fremstillet ved omsætning af perfluoropropan-1-sulfonylfluorid med mindre end 1 ækvivalent vand i nærvær af et overskud af pyridin, tilsættes 26 ml (336 mmol, 10 ækvivalenter relativ til fluoridet) metansulfonylklorid og blandingen opvarmes til 75-80°C i 30 minutter.

Den overskyende metansulfonylchlorid fjernes herefter sammen med produceret metansulfonylfluorid ved inddampning under reduceret tryk (0,75 psi). Herved opnås 11,1 g af en krystallinsk blanding bestående af pyridinperfluoropropan-1-sulfonat ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{HNC}_5\text{H}_5$ ) og pyridinhydrochlorid ( $\text{ClHNC}_5\text{H}_5$ ) med et fluorindhold på 0,1%.

### Eksempel 2

6,8 g af en 1:1-blanding af triætylammoniumperfluoropropan-1-sulfonat ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{HNEt}_3$ ) og triætylammoniumhydrofluorid ( $\text{FHNEt}_3$ ), der blev fremstillet ved om-sætning af perfluoropropan-1-sulfonyl fluorid med mindre end 1 ækvivalent vand i nærvær af overskyende triætylamin tilsættes 7,5 ml metansulfonylchlorid (97 mmol, 3 ækvivalenter i forhold til fluorid) og blandingen opvarmes til 75-80°C i 90 min. Yderligere 40 ml metansulfonylchlorid tilsættes. Overskydende metansulfonylchlorid fjernes herefter sammen med produceret metansulfonylfluorid ved langsom inddampning i en time under reduceret tryk (0,75 psi). Herved opnås 12,4 g af en viskøs flydende saltblanding af triætylammoniumperfluoropropan-1-sulfonat ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{HNEt}_3$ ) og triætylammoniumhydrochlorid ( $\text{ClHNEt}_3$ ) med et fluoridindhold på 410 ppm.

### Eksempel 3

110 ml (1,42 mol) metansulfonylchlorid ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ) anbringes i en 250 ml kolbe forsynet med en 30 cm pakket kolonne. På toppen af kolonnen anbringes en 2-vejs adapter med en tryk-ekvilibreret tilsætningstragt og en Vigreux kolonne. Toppen af Vigreux kolonnen er forbundet til en Liebig kondenser og en opsamlingskolbe til opsamling af destilleret materiale. Opsamlingskolben er under vakuum (0,75 psi). Metansulfonylchlorid opvarmes til reflux. 24,7 g vandfri 1:1-blanding af triætylammoniumperfluoropropan-1-sulfonat ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{HNEt}_3$ ) og triætylammoniumhydrofluorid

(FHN $\text{Et}_3$ ), som blev fremstillet ved omsætning af perfluoropropan-1-sulfonylfluorid med mindre end 1 ækvivalent vand i nærvær af et overskud af triætylamin ledes fra tilsætningstragten til toppen af den pakkede kolonne i løbet af 90 min. Metansulfonylchlorid reflux opretholdes under hele tilsætningen. Efter afsluttet tilsætning, fjernes overskuddet af metansulfonylchlorid sammen med produceret metansulfonylfluorid ved afdestillation til opsamlingskolben hvilket efterlader 1:1-blanding af triætylammoniumperfluoropropan-1-sulfonat (CF $_3$ CF $_2$ CF $_2$ SO $_3$ HNEt $_3$ ) og triætylammoniumhydroklorid (ClHNEt $_3$ ) med et fluorindhold på 60 ppm.

#### Eksempel 4

100 ml (1,29 mol) metansulfonylchlorid (CH $_3$ SO $_2$ Cl) anbringes i en 250 ml kolbe, der er forsynet med en 30 cm lang pakket kolonne. På toppen af kolonnen anbringes en 2-vejs adapter med en trykekvilibreret tilsætningstragt og en Vigreux kolonne. Vigreux kolonnens top er forbundet til en Liebig kondenser og en opsamlingskolbe til opsamling af destilleret materiale. Opsamlingskolben er holdt under vakuum (0,75 psi). Metansulfonylchlorid opvarmes til reflux. 33,1 g af en vandfri 1:1-blanding af tributylammoniumperfluor-oktan-1-sulfonat (CF $_3$ (CF $_2$ ) $_7$ SO $_3$ HNBu $_3$ ) og triætylammoniumhydrofluorid (FHNBu $_3$ ), som fremstilledes ved omsætning af perfluor-oktan-1-sulfonylfluorid med mindre end 1 ækvivalent vand i nærvær af et overskud af tributylamin, ledes fra tilsætningstrakten til toppen af den pakkede kolonne i løbet af 100 minutter. Reflux af metansulfonylchlorid og en langsom destillation blev opretholdes under tilsætningen. Efter afsluttet tilsætning destilleres overskud af metansulfonylchlorid og metansulfonylfluorid over i opsamlingskolben og 34,2 g af en 1:1-blanding af tributylammoniumperfluor-oktan-1-sulfonat (CF $_3$ (CF $_2$ ) $_7$ SO $_3$ HNBu $_3$ ) og tributylammoniumhydroklorid (ClHNBu $_3$ ) indvindes som en højviskøs væske med et fluorindhold på 93 ppm.

**Eksempel 5**

Omsætning af triisooktylammonium perfluorobutan-1-sulfonat med svovlsyre (100%).

16 g triisooktylammonium perfluorobutan-1-sulfonat  
5 (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>HN(i-okt)<sub>3</sub>) tilsættes 18 g svovlsyre (100%  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Blandingen omrøres, hvorpå den opvarmes og destil-  
leres ved 1,2 mbar. Der opnås herved 6,3 g perfluorobutan-  
1-sulfonsyre CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H som en klar svagt gul viskøs  
væske (rygende), som fradestillerer ved 64°C-66°C (1,2  
10 mbar).

## PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en fluorineret sulfonsyreforbindelse ved hydrolyse af en korresponderende fluorineret sulfonylfluorid, **kendetegnet ved** at man gennemfører hydrolysen i et tertiært aminopløsningsmiddel, herved opnår man en saltblanding af hydrolyserede fluorinerede sulfonylfluorider med den tertiære amin og et ammonium fluoridsalt af den tertiære amin;
- herefter omsætter man saltblandingen med en sulfonylforbindelse med den almene formel  $R-SO_2X$ , hvor
- $R$  = en alkylgruppe, Cl, F; og  
 $X$  = Br, Cl
- således at fluoridatomet i ammoniumfluoridsaltet i blandingen udskiftes med X-atomet i sulfonylforbindelsen, og sulfonylforbindelsen omdannes til sulfonylfluorid;
- fradestillerer sulfonylfluoridet fra den omsatte saltblanding;
- behandler den destillerede saltblanding med en protondonerende syre; og
- afdestillerer den fluorinerede sulfonsyre som dannes ved protonisering af saltet af den hydrolyserede fluorinerede sulfonylfluorid med den tertiære amin.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved** at tertiær amin omfatter  $C_2-C_8$  trialkylaminer.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved** at tertiær amin omfatter pyridin.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved** at sulfonylforbindelsen efter fluorudbytning er en korresponderende forbindelse med den fluorinerede sulfonylfluorid.