

新能源锂电池电解液添加剂的生产工艺研究

邢迪

中化环境科技工程有限公司 辽宁 沈阳 110031

摘要: 本文依托现有技术,对新能源领域锂电池电解液添加剂氟代碳酸乙烯酯的生产工艺进行研究,根据《重点监管危险化工工艺目录(2013完整版)》(安监总管三[2013]3号),氟代碳酸乙烯酯生产过程中涉及的“氟化工工艺”属于重点监管危险化工工艺。本文重点介绍氟代碳酸乙烯酯的生产工艺流程、注意事项以及安全对策措施。

关键词: 新能源;锂电池;电解液添加剂;氟代碳酸乙烯酯;工艺流程

引言:氟代碳酸乙烯酯是一种化学物质,主要是锂离子电池电解液添加剂,形成SEI膜的性能更好,形成紧密结构层但又不增加阻抗,能阻止电解液进一步分解,提高电解液的低温性能^[1]。

1 工程概况

某化工项目的产品为氟代碳酸乙烯酯(FEC),其为新能源锂电池电解质的添加剂。生产规模:氟代碳酸乙烯酯 10000(t/a)。

2 工艺路线选择

本项目采用成熟的生产技术,主要原辅料为氯代碳酸乙烯酯,氟化钾,碳酸二甲酯;主要生产设备为反应釜15000L,压滤机,精馏塔,结晶器。将氟化钾与溶剂投入到反应釜中,升温到90℃后滴加氯代碳酸乙烯酯,反应液采用加压转鼓压滤机压滤,回收溶剂,然后对粗品进行精馏,结晶,吸附得到成品1万吨/年的氟代碳酸乙烯酯^[2]。

3 生产的工艺流程

3.1 投料

KF溶液配制:DMC原料自原料成品罐区二DMC储罐或原料成品罐区一回收DMC储罐,经DMC打料泵或回收DMC打料泵管道输送至车间DMC储罐,中控启动车间DMC储罐输送泵输送至氟化钾溶解釜中,通过氟化钾溶解釜在线流量计监测进料切断阀连锁,流量计累计达到定量后切断阀自动关闭,同时氟化钾溶解釜在线液位计监测进料切断阀连锁,液位计计量达到定量后切断阀自动关闭。使用行车将氟化钾定量吨包吊起投入到氟化钾称重料仓中(带称重模块、布袋除尘器、引风机)经管道投入氟化钾溶解釜中,根据氟化钾称重料仓的称重模块与料仓出口气动蝶阀连锁,氟化钾称重料仓下料达到定量后氟化钾称重料仓下料口气动蝶阀自动关闭。加料完毕后搅拌0.5小时。开氟化钾溶解釜氮气切断阀,用氮气将物料输送至氟化反应釜中。FEC车间DMC储罐物料来自罐区回收

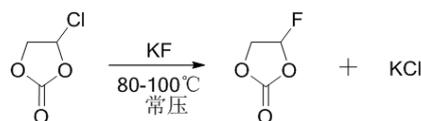
DMC储罐或DMC储罐。氟化钾称重料仓废气经布袋除尘后去尾气系统排放,除尘灰回用至投料工序。

CEC来自CEC车间的CEC中间罐或罐区CEC储罐通过输送泵转入CEC计量罐中,根据CEC计量罐在线液位计监测进料切断阀连锁,关联点检测CEC计量罐液位80%进料切断阀关闭,中控启动CEC计量罐出口输送泵输送至CEC滴加罐中,通过CEC滴加罐称重模块监测进料切断阀连锁,称重模块累计达到定量后切断阀自动关闭,同时通过CEC滴加罐在线液位计监测进料切断阀连锁,液位计累计达到定量后切断阀自动关闭。

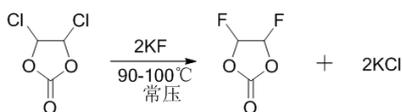
3.2 合成

氟化反应发生在氟化反应釜中,首次投料前须用0.1MPa氮气置换三遍。开氟化反应釜夹套蒸汽调节阀,加热至90℃,将原料CEC从CEC计量罐滴加反应釜中,滴加量连锁控制,通过氟化反应釜进CEC流量计控制CEC进料调节阀,控制CEC滴加量为500-600kg/h,反应同时氟化反应釜压力监测CEC进料切断阀连锁,当氟化反应釜压力达到设定压力时自动切断CEC进料切断阀,滴加过程中氟化反应釜内温度与夹套蒸汽调节阀、夹套冷却水切断阀连锁,关联范围90-100℃,滴加时间10小时。滴加完毕后,保温2小时,开氟化反应釜夹套冷却水切断阀冷却至35-40℃。反应过程中气体经过反应釜冷凝器进行冷凝,冷凝液体回氟化反应釜进行回流,未冷凝气体进入尾气系统进行酸吸收后排放到焚烧炉进行焚烧。反应结束后开氟化反应釜底切断阀,将反应液经破碎泵破碎转入反应液中间罐。

化学方程式为:



副反应:



3.3 过滤

反应液通过反应液中间罐底输送泵泵入转鼓压滤机中,根据转鼓压滤机进料流量计和转鼓压滤机进料压力来控制转鼓压滤机进料调节阀。反应液进入转鼓压滤机的同时进行DMC冲洗,DMC通过滤布冲洗液输送泵进入转鼓压滤机中进行滤布和滤饼洗涤后至二次洗涤液罐,再用二次洗涤液输送泵将二次洗涤液打入转鼓压滤机中进行二次洗涤后进入三次洗涤液罐,再用三次洗涤液输送泵打入转鼓压滤机中进行三次洗涤后同滤液一同进过滤母液中间罐中。各洗涤液根据各洗涤液的流量机和压力表来控制各洗涤液调节阀。再经过滤母液中间罐输送泵打入FEC压滤母液储罐带脱溶。滤渣通过螺旋输送机输送至干燥机中干燥,干燥机内温度与干燥机蒸汽调节阀进行连锁,关联范围 $100\pm 10^{\circ}\text{C}$ 。气体经过布袋除尘器进入一级尾气冷凝器、二级尾气冷凝器进行冷凝,冷凝液回收至DMC储罐中未冷凝的气体进入尾气系统后去焚烧炉。干燥后的固体(主要是副产物氯化钾)经刮板输送机输送至焚烧炉焚烧有机物后溶解转去MVR车间浓缩、离心、出盐包装后转至库房存放。转鼓压滤机运行期间,通过循环压缩机组进行氮封。

3.4 脱溶

一次脱溶:采用真空机组将一级脱溶塔体系真空度调为 -0.055MPa 。压滤母液经FEC压滤母液储罐输送泵至一级脱溶塔中,根据流量计通过气动调节阀控制一级脱溶塔进料流量。一级脱溶再沸器温度与蒸汽调节阀连锁,关联范围 $60-90^{\circ}\text{C}$,物料通过一级脱溶塔底一级再沸器循环泵输送至一级脱溶再沸器中加热后再次回到一级脱溶塔中,部分未气化物料经一级再沸器循环泵输送至二级脱溶塔。采出量通过流量计来控制采出量调节阀。一级脱溶塔顶气化后的物料经一级脱溶冷凝器冷凝至一级脱溶回流罐中,未冷凝的气体进入二次冷凝器冷凝,冷凝液进入一级脱溶回流罐中,未冷凝的气体进入一次脱溶真空缓冲罐,通过真空系统排入尾气系统。冷凝液经一级脱溶回流罐打料泵进行回流与采出,回流量、采出量通过流量计连锁控制,采出至回收DMC储罐。

二次脱溶:采用真空机组将体系真空度调为 -0.08MPa 。一次脱溶后的物料经一级再沸器循环泵至二级脱溶塔中,根据流量计通过气动调节阀控制进料量。二级脱溶再沸器温度与蒸汽调节阀连锁,关联范围 $60-90^{\circ}\text{C}$ 。二级脱溶塔底物料通过二级再沸器循环泵输送

至二级脱溶再沸器中加热后再次回到二级脱溶塔中,未气化物料经二级再沸器循环泵输送至FEC粗品罐中,采出量通过流量计连锁控制调节阀的采出。二级脱溶塔顶气化后的物料经二级脱溶冷凝器冷凝至二级脱溶回流罐中,冷凝液经二级脱溶回流罐打料泵进行回流与采出,回流量、采出量通过流量计连锁控制。二级脱溶回流罐中未液化的气体进入二次脱溶真空缓冲罐,通过真空系统排入尾气系统。

3.5 DMC精馏

工作液待回收DMC储罐中的不合格DMC经过工作液待回收DMC输送泵输送至DMC蒸馏釜中进行精馏,蒸馏釜夹套通蒸汽升温至 90°C 。蒸馏釜气相端连接DMC闪蒸蒸馏塔,气化的物料经过DMC闪蒸蒸馏塔精馏后进入DMC蒸馏塔冷凝器进行冷凝,冷凝液进行分离,DMC进入回收合格DMC储罐,再自流进入DMC储罐。水进入分出水接收罐,经分出水接收槽输送泵打入FEC污水蒸馏接收液储罐,再去污水车间进行处理。釜残装桶转至危废处理。

设置如下控制点:蒸馏釜设温度、压力、液位仪表及连锁,温度高高、压力高高、液位低低停蒸汽;冷凝器冷却水管设置流量集中显示、报警,冷却水流量低低连锁停加热蒸汽;精馏釜设高、低液位报警,低低液位连锁停加热蒸汽。

3.6 污水蒸馏

氢氧化钠溶液来至MVR车间经管道输送进入氢氧化钠溶液滴加罐,根据氢氧化钠溶液滴加罐在线液位计监测进料切断阀连锁,关联点检测氢氧化钠溶液滴加罐液位80%进料切断阀关闭。精馏车间的FEC污水与FEC车间的污水进去FEC污水蒸馏釜,FEC污水蒸馏釜温度与蒸汽调节阀连锁,关联范围 $80-100^{\circ}\text{C}$ 。升温后滴加氢氧化钠溶液,根据流量计连锁控制调节阀来调节滴加量。气化的水进入蒸馏冷凝器进行冷凝,冷凝液进入FEC蒸馏接收罐,再自流进入FEC污水蒸馏接收液储罐,经FEC污水蒸馏接收液槽输送泵打至污水车间。

3.7 尾气处理

投料工序产生的尾气为氟化钾粉尘、CEC蒸汽;合成工序、脱溶工序、精馏工序产生的尾气为DMC蒸汽经冷凝器冷凝后不凝气内含微量DMC;污水蒸馏工序产生的尾气主要为水蒸气,有机尾气与无机尾气分别处理,各自经碱液吸收后汇至活性炭箱吸收排放,尾气之间互不发生反应。

4 生产的注意事项

根据《重点监管危险化工工艺目录(2013完整版)》(安监总管三[2013]3号),经辨识,氟代碳酸乙烯酯生产

过程中涉及“氟化工艺”，属于重点监管危险化工工艺。

4.1 氟化工艺的危险特点^[3]：

- (1) 反应物料具有燃爆危险性；
- (2) 氟化反应为强放热反应，不及时排除反应热量，易导致超温超压，引发设备爆炸事故；
- (3) 多数氟化剂具有强腐蚀性、剧毒，在生产、贮存、运输、使用等过程中，容易因泄漏、操作不当、误接触以及其他意外而造成危险。

重点监控工艺参数：氟化反应釜内温度、压力；氟化反应釜内搅拌速率；氟化物流量；助剂流量；反应物的配料比；氟化物浓度。

4.2 反应风险评估报告结论、安全对策措施及建议

(1) 氟化反应的反应安全风险措施建议

氟化反应实际生产过程中应该严格控制反应温度，避免超温可能引发二次分解导致热失控。

氟化反应的工艺危险度评估为3级。第一个措施就是利用蒸发冷却或减压来使反应物料处于受控状态。必须依照这个目的来设计蒸馏装置，且即使是在公用工程发生失效的情况下该装置也必须能正常运行。还需要采用备用冷却系统、倾泄(dumping)反应物料或骤冷(quenching)等措施。也可以采用泄压系统，但其设计必须能处理可能出现的两相流情形，为了避免反应物料抛撒出设备之外必须安装一个集料罐(catch pot)。当然，所有的这些措施都必须依照这样的目的来设计，而且必须在故障发生后立即投入运行。

对于反应工艺危险度为3级的工艺过程，在配置常规自动控制系统，对主要反应参数进行集中监控及自动调节，设置偏离正常值的报警和连锁控制，以及设置爆破片和安全阀等泄放设施的基础上，还要设置紧急切断、

紧急终止反应、紧急冷却降温等控制设施。同时还需对工艺进一步进行HAZOP分析与SIL分析，确定工艺所需的安全仪表功能与SIL等级。

实际过程中发生加料速度改变且冷却失效的可能性较低，但一旦发生，氟化反应工艺危险度等级可能会升高，具有潜在热失控风险。因此，实际生产时除了配置常规自动控制系统，对主要反应参数进行集中监控及自动调节，设置偏离正常值的报警和连锁控制以外，还要对加料实施自动控制，增设进料限流装置，设置紧急切断，杜绝可能发生的事故。在非正常条件下有可能超压的反应系统，应设置爆破片和安全阀等泄放设施。同时还需对进料系统进一步进行HAZOP分析与SIL分析，确定进料系统所需的安全仪表功能与SIL等级。

(2) 物料热稳定性风险的措施建议

为保证生产时的安全，实际操作温度必须小于安全温度或TD24，防止超温使物料分解造成事故。

(3) 储存的措施建议

10000吨/年氟代碳酸乙烯酯项目考虑到气候、包装材质、包件体积和储存方式等因素，为使样品有一个较长的储存期，该氟代碳酸乙烯酯的储存温度应根据低于控制温度，储存应保持良好通风，定期巡查并做好日常巡查记录。同时应按照国家相关部门和法律法规制定的存放日期按时进行清理，防止样品产生自加速分解造成事故。

措施建议设计落实：本项目FEC反应是先投入KF的DMC溶液，定量通CEC，增加限流孔板，限制CEC的最大流量，并且设置温度和压力的监测报警连锁，当温度高或者压力高的时候，连锁关CEC进料阀，反应釜设置爆破片，对整体反应进行HAZOP分析和SIL分析，确定安全仪表的功能和SIL等级最大为SIL2。

表4-1 氟化工艺安全控制措施情况表

安监总管三[2009]116号文件的要求		设计情况
重点监控工艺参数	氟化反应釜内温度和压力	氟化反应釜设置温度、压力监测
	氟化反应釜内搅拌速率	氟化反应釜设置搅拌电机信号监测，信号反馈（故障、运行状态）
	氟化物流量	本项目氟化物先投入反应釜
	助剂流量	本项目不涉及助剂
	反应物的配料比	物料计量罐设置称重模块，单次投料量按配比分别计量完成后分次投入釜内
	氟化物浓度	本项目氟化物为人工取样监测
安全控制的基本要求	反应釜温度和压力与反应进料、紧急冷却系统的报警和连锁	每台氟化反应釜设置温度计、压力表，高报警高高连锁切断滴加进料，关闭蒸汽进口阀，冷凝水阀门，开启循环水进出口阀
	搅拌的稳定控制系统	本项目不涉及搅拌稳定控制系统
	安全泄放系统	反应釜设置爆破片，连接泄爆罐
	可燃和有毒气体检测报警装置	计量罐和氟化反应釜设置可燃和有毒气体检测报警设施

续表:

安监总管三[2009]116号文件的要求		设计情况
宜采用的控制方式	氟化反应操作中要严格控制氟化物浓度、投料配比和反应温度等。必要时应设置自动比例调节装置和自动联锁控制装置	氟化物浓度采用人工监测,投料滴加管道设置流量调节阀,并设置反应温度监测
	将氟化反应釜内温度、压力与釜内搅拌、氟化物流量、氟化反应釜夹套冷却水进水阀形成联锁控制	氟化反应釜设置温度监测、压力监测、搅拌电机信号监测,温度、压力高报警,温度高高、压力高高、搅拌电流异常时,切断滴加进料,关闭蒸汽进口阀,冷凝水阀门,开启循环水进出口阀
	氟化反应釜设立紧急停车系统,当氟化反应釜内温度或压力超标或搅拌系统发生故障时自动停止加料并紧急停车	利用SIS系统构成氟化反应釜的紧急停车系统
	安全泄放系统	反应釜设置爆破片,连接泄爆罐
采用的其他主要安全控制		滴加管道设置限流孔板

结语

氟代碳酸乙烯酯的生产工艺中,因涉及到重点监管的氟化反应,需要特别注意。设计生产时,需要对氟化反应危险性进行评价,并采取必要的安全控制措施,以确保生产安全稳定的进行。

参考文献

[1]杨春巍,吴锋,吴伯荣,任永欢,姚经文,含FEC电解液

的锂离子电池低温性能研究[J],电化,2011(01):63-66

[2]朱玉岚,黄险峰,宋国强,氟代碳酸乙烯酯的合成工艺研究[J],广州化工,2012(06):97-98

[3]朱翠玲,浅谈危险化工工艺的安全控制措施[J],广州化工,2019(4):89-90