

氯代碳酸乙烯酯降膜纯化方法研究

张立鹏¹,高维丹¹,林海飞²,王达彤¹,杨旭¹,岳涛^{1*}
(1.青岛科技大学山东化工研究院,山东 济南 250014;
2.山东巨元新材料股份有限公司,山东 威海 264499)

摘要:以工业级氯代碳酸乙烯酯(CEC)为原料,利用 Aspen Plus 软件模拟计算 CEC、HCl 在不同压力、不同温度下的饱和分压,根据模拟计算结果以降膜刮板蒸发器为主要设备闪蒸纯化 CEC,去除 CEC 中 HCl、活性氯及其他活性杂质。根据实验结果调整纯化参数,并以碳酸亚乙烯酯(VC)合成收率作为纯化效果评价标准,确定降膜刮板蒸发器纯化 CEC 最佳工艺条件为闪蒸温度 70℃、5 kPa,CEC 气相纯度由 82%提高至 85.3%,VC 合成收率由 65.2%提高至 75.5%。

关键词:氯代碳酸乙烯酯; Aspen Plus; 降膜刮板蒸发器; 纯化; 碳酸亚乙烯酯

中图分类号:O622.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)06-0213-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.06.041

Research on falling-film purification method for chloroethylene carbonate

ZHANG Li-peng¹, GAO Wei-dan¹, LIN Hai-fei², WANG Da-tong¹, YANG Xu, YUE Tao^{1*}

(1.Shandong Chemical Technology Academy, Qingdao University of Science & Technology, Jinan 250014, China; 2.Shandong Genyuan New Materials Co., Ltd., Weihai 264499, China)

Abstract: Using industrial-grade chloroethylene carbonate (CEC) as raw material, the saturation vapor pressure of CEC and HCl at different pressure and temperature are simulated and calculated by utilizing Aspen Plus software. Based on the simulation results, a falling film scraper evaporator is used as the main equipment for flash distillation purification of CEC to remove HCl, active chlorine, and other active impurities in CEC. The purification parameters are adjusted according to the experimental results, and the synthesis yield of vinylene carbonate is taken as the evaluation criteria for the purification effect. The optimal process conditions for the purification of CEC using the falling film scraper evaporator are determined as follows: a flash temperature of 70℃ and a pressure of 5 kPa. The purity of CEC is increased from 82% to 85.3%, and the synthesis yield of vinylene carbonate is increased from 65.2% to 75.5%.

Key words: chloroethylene carbonate; Aspen Plus; falling film scraper evaporator; purification; vinylene carbonate

氯代碳酸乙烯酯(CEC),又名 4-氯-1,3-二氧五环-2-酮,英文名称 Chloroethylene carbonate,常温时为淡黄色液体,怕水、怕光、不稳定,超过 40℃长时间放置会缓慢分解、聚合,产生大量黏稠状黑色焦油,是锂电池电解液添加剂氯代碳酸乙烯酯(FEC)和碳酸亚乙烯酯(VC)的合成原料。随着世界能源结构改变,电能储存及电池技术研究热度与日俱增,高质量电池原料的生产亦成为困扰电池技术发展的瓶颈^[1-2]。

CEC 合成路线主要分为氯气光引发和磺酰氯热引发 2 种合成工艺,但无论是哪种工艺得到的 CEC,气相归一纯度均在 80%左右,且均存在多氯代副产多、活性杂质多、成分复杂、用于下游合成焦油多等问题。FEC 是由氯代碳酸乙烯酯(CEC)与氯化试剂在溶剂中进行卤素交换反应生成。VC 是目前效果最理想的锂离子电池有机成膜添加剂,是以 CEC 为原料进行脱氯反应而得到。2 种重要锂电池

添加剂均要求纯度非常高,因此原料 CEC 的纯化,去除多氯代副产物及活性杂质研究是非常必要的^[3-6]。

对于 CEC 纯化及其物理特性研究鲜有文章报道,本文中 Aspen Plus 模拟数据为基础,设计一套实验模型并结合实验,研究出一套 CEC 纯化方案,以去除 CEC 中主要多氯代副产、HCl、Cl₂,以及影响后续应用效果的其他活性自由基杂质。将纯化后的 CEC 用于 VC 合成,并根据 VC 合成收率,作为纯化效果优劣评价标准。

1 材料与仪器

1.1 实验原料

试剂:CEC(82%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),三乙胺(简称 TEA,99.9%,济南英森化工有限公司),碳酸二甲酯(简称 DMC,99.9%,山东石大胜华化工集团股份有限公司),阻聚剂对苯二酚(AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

收稿日期:2023-09-07;修回日期:2024-04-09

基金项目:泰山学者建设工程项目(ts20130918)

作者简介:张立鹏(1982-),男,博士,高级工程师,研究方向为精细化学品的合成, lipzhang@iccas.ac.cn;岳涛(1982-),男,博士,研究员,研究方向为精细化学品的合成及产学研用一体化研究,通讯联系人, yuetao0388@163.com。

1.2 实验仪器和装置

降膜刮板蒸发器,上海远怀实业有限公司;冷井,巩义市裕华仪器有限公司;循环水浴锅,上海路晨科学仪器有限公司;真空泵,巩义市裕华仪器有限公司;蠕动泵,兰格恒流泵有限公司;天平,岛津(上海)实验器材有限公司。

2 实验方法

2.1 方案及模型

以 Aspen Plus 模拟数据为基础,调整降膜蒸发器闪蒸温度、真空度等变量,考察不同真空度、温度下闪蒸塔釜组分,用于下游 VC 合成,并根据 VC 合成收率计算作为纯化效果评价标准。

评价标准 VC 合成方法如下:取 2 mol CEC, 2.5 倍质量比 DMC,加入反应瓶中,70~75℃ 下滴加 1.05 eq 三乙胺,保温反应 3 h,反应结束后过滤,2 倍质量比 DMC 淋洗,气相内标检测 VC 收率。

实验以降膜刮板蒸发器为主体实验设备,基本模型如图 1。

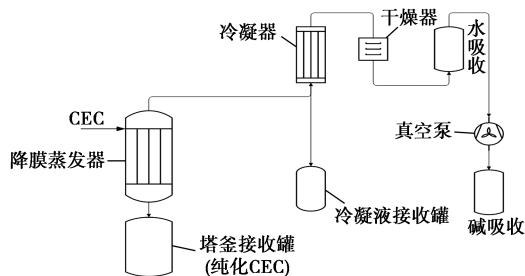


图 1 实验模型

2.2 分析方法

2.2.1 CEC、VC 含量测定

CEC、VC 以气相测定含量,色谱条件如表 1。

表 1 气相色谱操作条件

项目	操作条件
色谱柱	TG-1701MS(30 m×0.32 mm×0.25 μm) 编号:D-006
柱温	初始柱温 90℃,保持 1 min,以 10℃/min 的速度升温至 200℃,保持 5 min
气化室温度/℃	250
分流比	50:1
进样量/μL	0.5
氢气流量/(mL·min ⁻¹)	45
检测器温度/℃	270
柱流速/(mL·min ⁻¹)	2.0
空气流量/(mL·min ⁻¹)	450
尾气气流量/(mL·min ⁻¹)	40

2.2.2 CEC 总氯含量测定

采用氢氧化钾溶液将氯代碳酸乙烯酯进行破坏后,再用硝酸银滴定总氯的含量(破坏原理:氯代碳酸乙烯酯+氢氧化钾→碳酸钾+氯化钾+其他有机物)。

2.2.3 CEC 中 HCl 含量测定

采用电位滴定方法测量 HCl 含量,试样采用乙腈溶解后,用三乙胺乙腈溶液进行测定,计算氯化氢的含量。

2.2.4 CEC 中水分含量测定

采用卡尔费休法测量水分含量。在含有水杨酸的甲醇溶液中,存在于试样中的任何水分(游离水或结晶水)与含有碘的卡尔费休试剂进行定量反应,采用双铂电极指示终点。利用消耗卡尔费休试剂的体积来计算含水量。

2.2.5 CEC 中氯气含量测定

采用滴定方法测量氯气含量,在酸性条件下加入过量的硫代硫酸钠标准溶液,剩余的硫代硫酸钠溶液再用碘标准溶液滴定。

2.3 实验条件及数据采集

按照表 2 条件进行实验。为保证实验数据准确性,减少实验量偏少带来的系统误差,单批纯化实验出 CEC 质量应大于 1 kg。

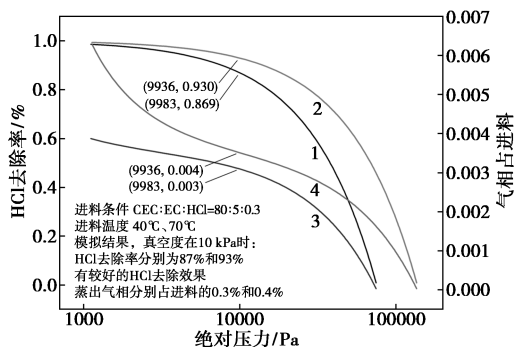
表 2 实验条件表

温度/℃		绝压/ kPa	进料速率/ (g·min ⁻¹)
水浴	夹套进口		
60	50	15	20
		10	20
		5	20
70	60	15	20
		10	20
		5	20
80	70	15	20
		10	20
		5	20
90	80	15	20
		10	20
		5	20

注:70℃ 水浴温度与夹套温度有 10℃ 温差,温度越高温差越大,以夹套水进口温度为准调节。

以上实验均以 CEC Aspen Plus 模拟理化数据(图 2)为基础,闪蒸时应注意温度要小于 95℃,CEC 在 98℃ 左右会出现急剧分解,放出大量刺激性气体

(刺鼻、辣眼)。



1—HCl 去除率(40℃);2—HCl 去除率(70℃);
3—气相占进料(40℃);4—气相占进料(70℃)

图2 模拟数据

实验需要详细多点数据,为后期工业化设计提供数据支撑,现以简表形式列出如表3。

表3 数据采集表

采集点	采集项目
进料	质量流速、夹套温度、水浴温度、刮板转速
塔釜接收罐	质量、温度
冷凝液接收罐	质量、温度
水吸收瓶	质量
碱吸收瓶	质量
体系	真空度

纯化实验结果除分析检测理化数据外,同时更应注意应用结果,实验以 VC 合成收率验证纯化效果,分析检测项如表4。

表4 分析检测项

物料	项目
原料 CEC	总氯、HCl(总酸度)、Cl ₂ 、CEC(归一)、水分
塔釜接收罐 CEC	总氯、HCl(总酸度)、Cl ₂ 、CEC(归一)、水分
冷凝液接收罐 CEC	总氯、HCl(总酸度)、Cl ₂ 、CEC(归一)、水分
水吸收瓶水相	HCl(总酸度)、总氯
碱吸收瓶水相	NaCl、NaClO、总氯

3 实验结果与讨论

实验采集数据较多,本文中仅体现纯化后 CEC 检测结果及用于 VC 合成效果(表5)。

通过上述实验可以看出,随着温度升高、绝压下降,HCl、Cl₂、水分含量逐渐下降,总氯含量先下降后升高,CEC 含量先升高后下降,VC 收率(代表纯化效果)与 CEC 变化趋势一致,先升高后下降。

表5 实验结果

实验	总氯/ %	HCl/ %	Cl ₂ / %	CEC/ %	水分/ 10 ⁻⁶	VC 收率/ %
对比样	30.5	0.50	0.3	82.0	105	65.2
1	30.4	0.30	0.1	82.7	90	67.0
2	30.3	0.30	0.0	83.1	85	67.3
3	30.1	0.25	0.0	83.5	80	67.9
4	30.2	0.27	0.0	83.5	80	67.7
5	30.0	0.20	0.0	83.8	72	68.2
6	29.8	0.16	0.0	84.2	65	69.2
7	30.2	0.21	0.0	83.7	75	70.6
8	29.7	0.18	0.0	84.6	65	72.3
9	29.4	0.10	0.0	85.3	61	75.5
10	30.3	0.16	0.0	83.3	70	69.2
11	29.7	0.11	0.0	82.9	60	67.6
12	30.3	0.10	0.0	83.0	59	67.7

主要原因如下:①HCl、Cl₂、水分含量为减压简单蒸发,温度越高、压力越低越有利于脱除;②多氯代及活性杂质脱除随温度升高、压力降低脱除量逐渐增加,但高温及低压力下同时伴随 CEC 脱除,当 CEC 脱除速率大于活性杂质时即会发生 CEC 纯度下降、VC 收率下降情况。

4 结论

利用 Aspen Plus 软件模拟 CEC 在不同压力、不同温度下数据,根据模拟结果设计以降膜刮板蒸发器为主要设备纯化 CEC 模型,经过系列实验条件筛选,CEC 在夹套温度为 70℃,绝压为 5 kPa 时有较好的纯化效果,CEC 气相纯度可由 82% 提高至 85.3%,同时总氯质量分数由 30.5% 降至 29.4% (100% 纯度理论质量分数 28.9%),用于 VC 合成收率由 65.2% 提高至 75.5%。对于工业纯化 CEC 提供一种良好提纯方案。

参考文献

- [1] 单毅敏,陆晓刚,杨塞.添加剂 FEC 对锂离子电池性能的影响[J].电池工业,2010,15(4):210-213.
- [2] 许杰.锂离子电池有机电解液添加剂的性能及分解机理研究[D].厦门:厦门大学化学化工学院,2006.
- [3] 张立鹏,高维丹,王达彤,等.一种用于连续合成氯代碳酸乙烯酯的工艺和反应系统:CN116003376A[P].2023-04-25.
- [4] Johnso W K, Tad L Patton. Preparation of vinylene carbonate[J]. J Org Chem, 1960, (25):1024.
- [5] 伊思·海耳布轮.汉译有机化工辞典[M].北京:科学出版社,1996.
- [6] 孙浩,蔡春.碳酸亚乙烯酯的合成[J].石油化工,2005,34(10):977-979.■