



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113636535 A

(43) 申请公布日 2021.11.12

(21) 申请号 202111035109.5

(22) 申请日 2021.09.05

(71) 申请人 会昌宏氟高新材料有限责任公司
地址 342600 江西省赣州市会昌县筠门岭
镇九二工业基地

(72) 发明人 张虎 蔡元礼 曹斌 周振伦
吕福祿

(51) Int.Cl.

C01B 25/455 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法

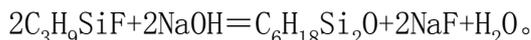
(57) 摘要

本发明公开了一种二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法,解决了现有技术中制备二氟磷酸锂的原材料利用率低、生产成本低、尾气污染环境的问题。本发明的方法中制备二氟磷酸锂产生的尾气主要为五氟化磷和三甲基氟硅烷,先通过冷凝使三甲基氟硅烷成为液态分离,然后用碱液与三甲基氟硅烷液体反应,经过分液、脱水、蒸馏得到制备二氟磷酸锂的原材料六甲基二硅氧烷;尾气中的五氟化磷气体用离子液体吸收成为配合物,再通过加热该配合物使五氟化磷气体释放继续用于制备二氟磷酸锂。本发明工艺简单,操作简便,有效的提高了原材料利用率,降低了生产成本,减少了污染。

1. 一种二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法,其特征在于,将五氟化磷气体法制备二氟磷酸锂的尾气中的五氟化磷和三甲基氟硅烷通过冷凝分离,然后用碱液与三甲基氟硅烷液体反应制备六甲基二硅氧烷;尾气中的五氟化磷气体用离子液体吸收成为配合物,再通过加热该配合物使五氟化磷气体释放继续用于制备二氟磷酸锂。

2. 根据权利要求1所述的一种二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法,其特征在于,所述尾气中的五氟化磷和三甲基氟硅烷冷凝分离温度为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 。

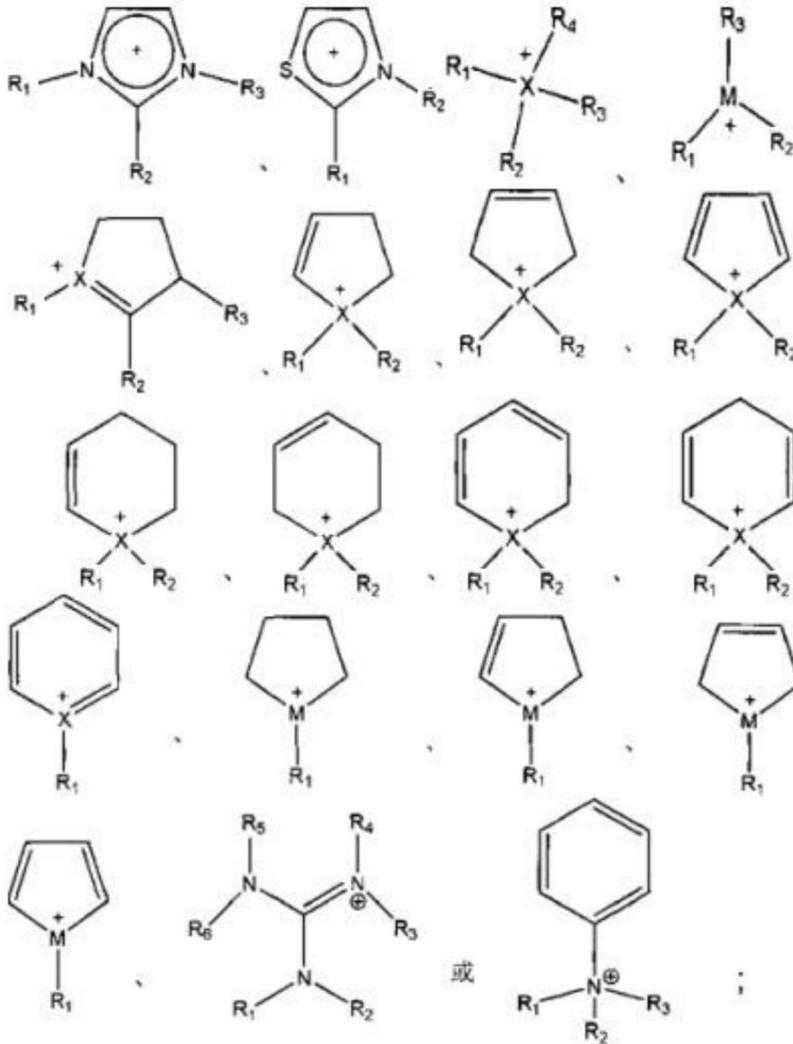
3. 根据权利要求1所述的一种二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法,其特征在于,所述碱液为金属的氢氧化物、强碱弱酸盐、碱式盐、活泼金属氧化物中的一种或多种的水溶液,反应方程式之一为:



4. 根据权利要求1所述的一种二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法,其特征在于,所述碱液与三甲基氟硅烷液体反应后,经过分液、脱水、蒸馏得到可直接用于合成二氟磷酸锂的六甲基二硅氧烷。

5. 根据权利要求4所述的一种二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法,其特征在于,所述蒸馏温度为 $80^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法,其特征在于,所述离子液体阳离子结构如下:



式中：(1) R1、R2、R3、R4、R5或R6为H，条件是杂原子上的取代基至少有一个不为H；或者为具有1-20个碳原子的直链或支链烷基；或者为具有2-20个碳原子的一个或多个双键的直链或支链烯基；或者为具有2-20个碳原子的一个或多个三键的直链或支链炔基；或者为含有3-7个碳原子的饱和环烷基，部分饱和环烷基，完全不饱和环烷基；

(2) X为氮或者磷，M为氧或者硫或者硒。

7. 根据权利要求1所述的一种二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法，其特征在于，所述离子液体阴离子为卤素离子、硝酸根、醋酸根、六氟磷酸根、四氟硼酸根、双氰胺根、三氟甲基磺酸根、双氟磺酰亚胺根、双三氟甲基磺酰亚胺根、 RSO_3^- 、 RSO_4^- ，其中R为H或含有1-20个碳原子的直链或支链烷基。

8. 根据权利要求1所述的一种二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法，其特征在于，所述离子液体吸附五氟化磷的温度为 $-20^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ 。

9. 根据权利要求1所述的一种二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法，其特征在于，所述离子液体释放五氟化磷的温度为 $50\sim 150^\circ\text{C}$ 。

一种二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法

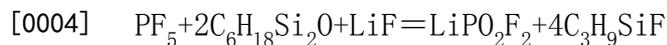
技术领域

[0001] 本发明属于化学合成技术领域,具体涉及一种二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法。

背景技术

[0002] 近年来随着国家相继出台政策发展新能源,同时提出了“碳达峰、碳中和、”的目标,新能源产业正进入高速发展期,锂离子电池在电动汽车、储能电池、数码电子产品等领域拥有巨大的应用市场,未来锂离子电池的市场需求将保持快速增长速度,同时也对锂离子电池的性能和成本提出了更高的要求。电解液作为锂离子电池4大主要组成部分,被称作锂离子电池的“血液”,其技术的发展是锂电池技术发展的关键环节。研究表明,二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)作为添加剂加入到锂离子电池电解液中,可以提高电池的高低温性能、循环性能和存储性能等,在电动汽车用锂离子电池电解液中广泛添加。

[0003] 二氟磷酸锂的制备方法主要有二氟磷酸法、六氟磷酸锂、五氟化磷气体等方法。二氟磷酸法使用二氟磷酸为原料制备二氟磷酸锂,但高纯的二氟磷酸制备困难并且价格高,难以实现工业化;目前采用六氟磷酸锂作为原料制备二氟磷酸锂受到六氟磷酸锂涨价的影响,导致成本大幅提高;使用五氟化磷气体直接制备二氟磷酸锂,避免了合成六氟磷酸锂的步骤,极大的降低了原材料成本。用五氟化磷法直接合成二氟磷酸锂的工艺中,主要反应为:



[0005] 可以看出反应中会有大量合成尾气产生,尾气中主要是五氟化磷和三甲基氟硅烷,目前工业中大多采用碱液直接吸收,导致无法重复利用,原材料利用率低,成本增加。

[0006] CN107244663A的专利一种二氟磷酸锂的制备方法公开了六氟磷酸锂在有机碳酸酯溶剂中与含有Si-O结构的化合物反应,制备二氟磷酸锂的方法,但是该方法存在六氟磷酸锂价格昂贵、同时未对尾气进行处理。CN202110269945的专利一种高纯二氟磷酸锂的制备方法公开了使用五氟化磷、硅氧烷化合物、卤化锂制备二氟磷酸锂的方法,但并未介绍尾气处理的方法,同时存在五氟化磷随尾气排出浪费的问题。因此,提供一种工艺简单、高效、环保、可回收利用尾气中有效成分的处理方法,提高工业生产中原材料利用率高,降低生产成本,成为了本领域技术人员亟待解决的问题。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是:提供一种二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法,解决现有技术中制备二氟磷酸锂产生的尾气中的有效成分不能回收利用,导致原材料利用率低、生产成本增加的问题,本发明采用的技术方案如下:

[0008] 本发明所述的一种二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法,将尾气中的五氟化磷和三甲基氟硅烷通过冷凝分离,然后用碱液与三甲基氟硅烷液体反应制备六甲基二硅氧烷;尾气中的五氟化磷气体用离子液体吸收成为配合物,再通过加热该配合物使五氟化磷气体

释放继续用于制备二氟磷酸锂。

[0009] 进一步地,所述冷凝温度为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 。

[0010] 进一步地,所述碱液为金属的氢氧化物、强碱弱酸盐、碱式盐、活泼金属氧化物中的一种或多种的水溶液,反应方程式如下(以氢氧化钠水溶液为例):

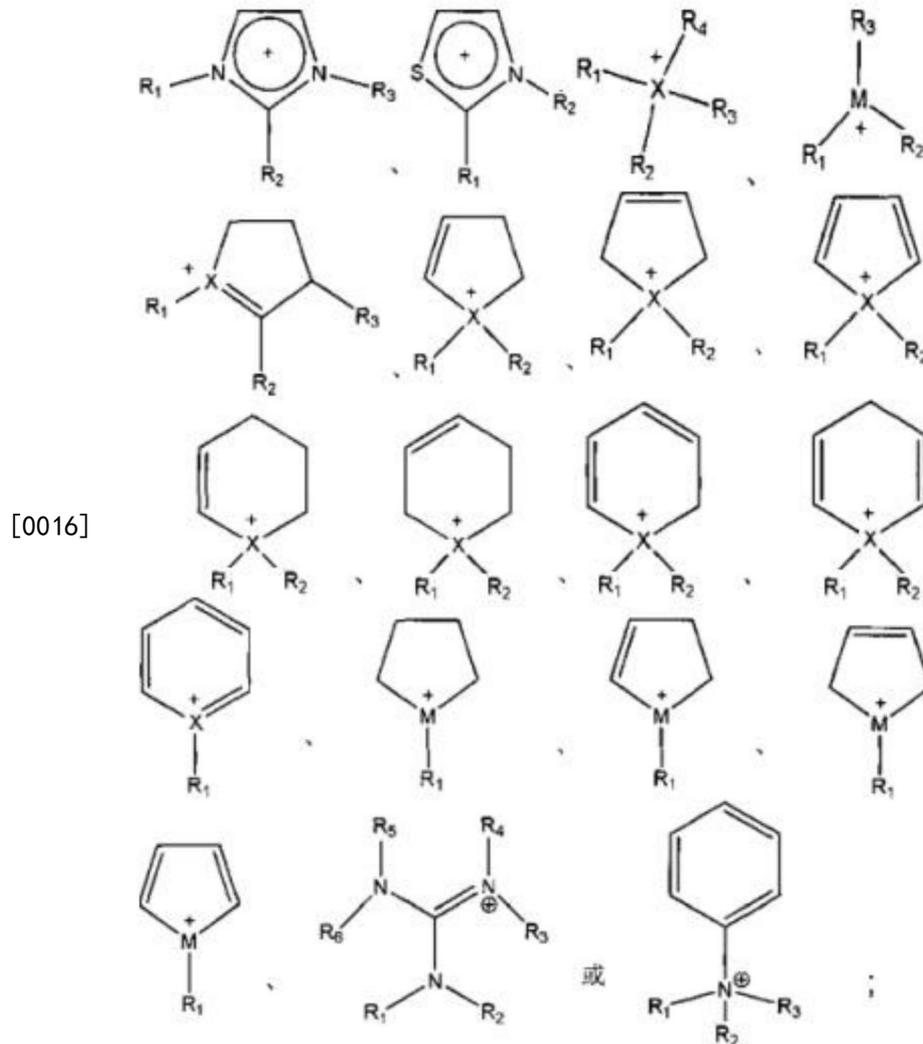


[0012] 进一步地,所述碱液与三甲基氟硅烷液体反应后,经过分液(取上层液)、脱水、蒸馏得到可直接用于合成二氟磷酸锂的六甲基二硅氧烷。

[0013] 更进一步地,所述蒸馏温度为 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$,更优地为 $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ 。

[0014] 本发明方案尾气中的五氟化磷气体用离子液体吸收成为配合物,再通过加热该配合物使五氟化磷气体释放继续用于制备二氟磷酸锂。

[0015] 进一步地,所述离子液体阳离子结构如下:



[0017] 式中:(1) R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 或 R_6 为H,条件是杂原子上的取代基至少有一个不为H;或者为具有1-20个碳原子的直链或支链烷基;或者为具有2-20个碳原子的一个或多个双键的直链或支链烯基;或者为具有2-20个碳原子的一个或多个三键的直链或支链炔基;或者为含有3-7个碳原子的饱和环烷基,部分饱和环烷基,完全不饱和环烷基。

[0018] (2) X为氮或者磷,M为氧或者硫或者硒。

[0019] 进一步地,所述离子液体阴离子为卤素离子、硝酸根、醋酸根、六氟磷酸根、四氟硼酸根、双氰胺根、三氟甲基磺酸根、双氟磺酰亚胺根、双三氟甲基磺酰亚胺根、 RSO_3^- 、 RSO_4^- ,其中R为H或含有1-20个碳原子的直链或支链烷基;更进一步的阴离子为六氟磷酸根、四氟硼酸根、三氟甲基磺酸根、双氟磺酰亚胺根、双三氟甲基磺酰亚胺根。

[0020] 进一步地,所述离子液体吸附五氟化磷的温度为 $-20^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ 。

[0021] 进一步地,所述离子液体释放五氟化磷的温度为 $50\sim 150^\circ\text{C}$ 。

[0022] 本发明具有以下有益技术效果:

[0023] 本发明解决了现有工艺原料利用率低、尾气污染环境的问题,通过对尾气的处理,可以使制备二氟磷酸锂的原料六甲基二硅氧烷,循环使用,极大的降低了原材料成本,减少了环境污染,同时使用的原材料易得且价格便宜,工艺可靠,易实现工业化。采用离子液体吸附/脱附尾气中的五氟化磷,吸附和脱附效率高,可以极大的提高五氟化磷的利用率,降低成本,减少环境污染,同时使用的离子液体性质稳定,使用过程中几乎无损耗。

具体实施方式

[0024] 以下通过具体实施例对本发明的发明内容做进一步的阐释,但不应理解为本发明的范围仅限于以下的实例,根据本发明的发明思路和全文内容,可以将以下实例中的各个技术特征做适当的组合/替换/调整/修改等,这对于本领域技术人员而言是显而易见的,仍属于本发明保护的范畴。

[0025] 实施例1

[0026] 本实施例提供了二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法,具体为:

[0027] 取一定体积的二氟磷酸锂合成尾气,以 $50\text{ml}/\text{min}$ 的流速通过由 $1\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠水溶液组成的3级尾气吸收装置,保持通气速率不变,通气 30min 关闭装置,合并吸收液,利用离子色谱仪测得 PO_4^{3-} 和 F^- 含量分别为 $530.1\text{ug}/\text{ml}$ 和 $848.2\text{ug}/\text{ml}$,根据吸收一份 PF_5 将产生一份 PO_4^{3-} 和五份 F^- ,吸收1份三甲基氟硅烷会产生1份 F^- ,通过计量所得的吸收液的总体积计算得通入的五氟化磷为 2.11g ,三甲基氟硅烷为 4.62g 。

[0028] 将上述尾气以 $50\text{ml}/\text{min}$ 的流速通过冷凝器,冷凝温度控制为 0°C ,收集冷凝液,冷凝后气体通入装有1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺盐吸收装置中,吸收温度控制为 10°C ,吸收后的气体,通过由 $1\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠水溶液组成的3级尾气吸收装置,保持通气速率不变,通气 10min 关闭装置,合并吸收液,利用离子色谱仪测得 PO_4^{3-} 和 F^- 含量分别为 $55.1\text{ug}/\text{ml}$ 和 $66.9\text{ug}/\text{ml}$ 通过计量所得的吸收液的总体积计算得通入的五氟化磷为 0.22g ,三甲基氟硅烷为 0.17g 。计算得通过处理三甲基氟硅烷减少了 96.3% ,五氟化磷减少了 89.6% 。升高1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺盐吸收液温度至 100°C ,五氟化磷气体释放出来。

[0029] 保持上述方法不变继续通入尾气进行回收处理,量取 100g 冷凝的三甲基氟硅烷液体,在室温下滴加入装有 2L 的 $2\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠水溶液中,充分搅拌反应后,静置 30min ,用分液漏斗分液,上清液加入 30g 分子筛脱水 12h ,过滤后,在 98°C 下蒸馏得六甲基二硅氧烷 81.6g ,转化率为 92.7% ,用气相色谱仪测试纯度为 99.64% ,可以用于制备二氟磷酸锂。

[0030] 此实施例六甲基二硅氧烷综合回收率为 89.3% ,气相色谱纯度 99.64% ,五氟化磷吸收率为 89.6% ,升高温度至 100°C ,五氟化磷气体释放出来。

[0031] 实施例2

[0032] 相对于实施例1,用1-乙基-3-甲基咪唑双氟磺酰亚胺盐代替1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺盐吸收五氟化磷,气体条件同实施例1一致。

[0033] 此实施例六甲基二硅氧烷综合回收率为88.7%,气相色谱纯度99.73%,五氟化磷吸收率为87.4%,升高温度至100℃,五氟化磷气体释放出来。

[0034] 实施例3

[0035] 本实施例提供了二氟磷酸锂合成尾气回收利用的方法,具体为:

[0036] 取一定体积的二氟磷酸锂合成尾气,以50ml/min的流速通过由1mol/L的氢氧化钠水溶液组成的3级尾气吸收装置,保持通气速率不变,通气30min关闭装置,合并吸收液,利用离子色谱仪测得 PO_4^{3-} 和 F^- 含量分别为488.2ug/ml和893.6ug/ml,根据吸收一份 PF_5 将产生一份 PO_4^{3-} 和五份 F^- ,吸收1份三甲基氟硅烷会产生1份 F^- ,通过计量所得的吸收液的总体积计算得通入的五氟化磷为1.94g,三甲基氟硅烷为5.89g。

[0037] 将上述尾气以50ml/min的流速通过冷凝器,冷凝温度控制为-10℃,收集冷凝液,冷凝后气体通入装有1-丁基-1-甲基吡咯烷双氟磺酰亚胺盐吸收装置中,吸收温度控制为0℃,吸收后的气体,通过由1mol/L的氢氧化钠水溶液组成的3级尾气吸收装置,保持通气速率不变,通气10min关闭装置,合并吸收液,利用离子色谱仪测得 PO_4^{3-} 和 F^- 含量分别为42.0ug/ml和63.9ug/ml通过计量所得的吸收液的总体积计算得通入的五氟化磷为0.167g,三甲基氟硅烷为0.106g。计算得通过处理三甲基氟硅烷减少了98.2%,五氟化磷减少了91.4%。升高1-丁基-1-甲基吡咯烷双氟磺酰亚胺盐吸收液温度至90℃,五氟化磷气体释放出来。

[0038] 保持上述方法不变继续通入尾气进行回收处理,量取100克冷凝的三甲基氟硅烷液体,在室温下滴加入装有2L的2mol/L的氢氧化钠水溶液中,充分搅拌反应后,静置30min,用分液漏斗分液,上清液加入30克分子筛脱水12h,过滤后,在100℃下蒸馏得六甲基二硅氧烷82.4g,转化率为93.6%,用气相色谱仪测试纯度为99.58%,可以用于制备二氟磷酸锂。

[0039] 此实施例六甲基二硅氧烷综合回收率为91.9%,气相色谱纯度99.58%,五氟化磷吸收率为91.4%,升高温度至90℃,五氟化磷气体释放出来。

[0040] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,对本发明而言仅仅是说明性的,而非对本发明的范围进行限定。在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。