

合成四乙基氢氧化铵新工艺的研究

柳俊, 章剑, 杨超杰, 钮东方, 张新胜*

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:为解决国内传统方法生产四乙基氢氧化铵(TEAH)存在的产量不足、产品纯度差以及环境污染严重等问题,对 TEAH 的生产工艺进行了研究与优化,提出了一条新的合成路线。首先采用氮气加压法合成四乙基氯化铵(TEAC)中间体,然后通过电解制得 TEAH。实验结果表明,合成 TEAC 最佳的工艺条件为:乙腈、氯乙烷、三乙胺摩尔比是 1.9:1.4:1,反应物和溶剂填充量控制在 58%附近,温度为 140℃,反应时间为 6 h,反应前通入氮气加压反应釜到 0.4 MPa,最终合成 TEAC 的收率为 98.55%。通过 TEAC 电解制备 TEAH 最佳工艺为:在电流密度为 1 200 A/m²,电解液温度为 80℃,阳极室中 TEAC 浓度控制在 3 mol/L,阴极室中 TEAH 初始浓度为 1 mol/L,电解能耗最低,即生产每吨 25% TEAH 的能耗为 427.58 kWh,此时的电流效率为 81.81%。新工艺制备过程中,合成 TEAC 的收率和纯度都很高,而且 TEAC 电解转化为 TEAH 不会产生过多的含季铵化合物的废水,对环境的污染很小。

关键词:四乙基氯化铵;四乙基氢氧化铵;加压;电解

中图分类号:O646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)10-0204-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.10.046

Study on new synthetic process of tetraethyl ammonium hydroxide

LIU Jun, ZHANG Jian, YANG Chao-jie, NIU Dong-fang, ZHANG Xin-sheng*

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In order to solve the problems of insufficient production, poor purity and serious pollution in the production of tetraethyl ammonium hydroxide (TEAH) by traditional methods in China, a new synthetic process is proposed through research and optimization on the existing production process of TEAH. In the new process, tetraethyl ammonium chloride (TEAC) intermediate is firstly synthesized via nitrogen pressured method, and then TEAH is gained via electrolysis of TEAC. The optimum conditions for synthesis of TEAC are as follows: the molar ratio between acetonitrile, ethyl chloride and triethylamine is 1.9:1.4:1, the filling amount of reactants and solvent is controlled around 58%, temperature is set at 140℃ reaction lasts for 6 h and the initial nitrogen pressure is 0.4 MPa in the reaction tank. The yield of TEAC can reach 98.55% under the optimum conditions. The electrolysis energy consumption reaches 427.58 kWh per ton of 25 TEAH, the lowest, and the current efficiency reaches 81.81% when current density is set as 1,200 A·m⁻², temperature is at 80℃, and the concentrations of TEAC in anodic chamber and TEAH in cathode chamber is 3 mol·L⁻¹ and 1 mol·L⁻¹, respectively. By using this new process, the both purity and yield of TEAC are higher, and not much quaternary ammonium compounds-containing sewage will be generated in the process of TEAC to TEAH, bringing negative pollution to the environment.

Key words: tetraethyl ammonium chloride; tetraethyl ammonium hydroxide; compression; electrolysis

四乙基氢氧化铵(TEAH)是一种市场上常见的化学产品,用途广泛,主要用作模板剂、相转移催化剂以及石油工业脱杂质剂等。TEAH 是推动有机合成、医药、石油等行业发展不可或缺的基础性中间体。

合成 TEAH 的中间体四乙基氯化铵(TEAC)一般都是通过三乙胺和氯乙烷在有机溶剂中反应进行合成。刘志坚^[1]在专利 CN103377833A 中采用苯作为溶剂,氯乙烷和三乙胺为原料进行合成,在回流搅拌下恒温反应 20~24 h 制得 TEAC。其缺点主要是

生产周期长以及溶剂苯的毒性较大。为解决这一问题, Takahashi 等^[2]通过更换溶剂为甲醇并加入催化剂 TEAB 的方式来合成 TEAC,可使 TEAC 的收率达到 90%。虽然溶剂的毒性变小了,但 TEAC 在甲醇中的溶解度大,增加了后续产品分离的成本,而且反应时间还是较长。

目前已知的最好的方法是 Smith 等^[3]在专利 US6444846-B1 中提到采用乙腈作溶剂,并使氯乙烷过量了 37%,在 140℃下反应 6 h。该方法比较高效,且不存在后续产品分离困难的问题。然而由于

收稿日期:2018-03-26;修回日期:2018-07-18

作者简介:柳俊(1992-),男,硕士,研究方向为电化学有机合成、电化学提纯,429746101@qq.com;张新胜(1963-),男,博士,教授,研究方向为电化学反应工程、环境电化学、电化学新能源,通讯联系人,xszhang@ecust.edu.cn。

氯乙烷过量地使用,对其进行闪蒸处理需要大量的额外能耗,不符合当今绿色化工的理念。

至于通过中间体 TEAC 制备 TEAH,目前我国通常采用的方法是氧化银法^[4]、碱置换法^[5]、离子交换树脂法^[6-8]。这些方法普遍存在着生产成本高,产品的质量较差以及难以实现大规模生产等问题。而且在制备过程中会产生难以处理的含有季铵化合物的废水,造成不良的环境影响。在国家对环保要求越来越高的大环境下,传统的 TEAH 生产方法难以满足要求。

为解决制备中间体 TEAC 和产品 TEAH 存在的这些问题,本文中创新性地提出了采用氮气加压法高效合成中间体 TEAC,再通过阳极膜电解法将 TEAC 转化为 TEAH 的工艺路线,并对工艺条件进行了优化。对于合成中间体 TEAC,氮气加压有利于提高反应溶液中氯乙烷气体的浓度,从而加快反应的速度并提高收率。相比于传统的生产工艺,氮气加压法合成 TEAC 的收率高,易分离精制、副产品少、所需生产周期短、设备投入以及能耗都相对较少。而通过电解法将 TEAC 转化为 TEAH,制备过程中副反应少,产品的纯度高,工艺过程简单,适合工业化大规模生产来满足 TEAH 的需求量,而且还可以从源头上解决环境污染问题。因此,该工艺充分发挥了 2 种新方法的优势,有效解决了传统 TEAH 生产工艺存在的诸多问题。

1 材料与装置

三乙胺和乙腈(化学纯)为江苏永华制,氯乙烷(化学纯)为成都科源制;高压反应釜为威海裕盛化工机械厂制造,该高压反应釜简图如图 1 所示。Nafion 系列的 3 种 Nafion324、Nafion551 和 NafionX 阳离子交换膜由杜邦公司制,F-8030 阳离子交换膜由旭硝子公司制。钛板电极由华东理工大学设备处提供,吉林延吉的永恒电化学仪器厂生产的恒压恒流电源;实验用水为超纯水,电阻率是 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C)。电解装置如图 2 所示。

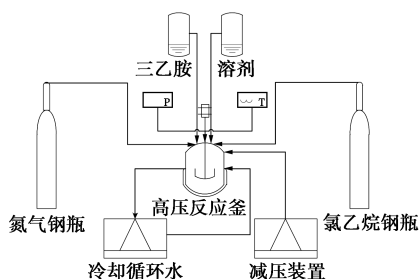
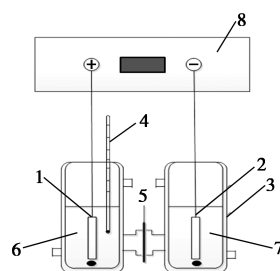


图 1 四乙基氯化铵合成装置简图



1—阳极;2—阴极;3—H 型电解槽;4—温度计;5—阳离子交换膜;6—TEAC 溶液;7—TEAH 溶液;8—恒流电源

图 2 电解合成 TEAH 装置

2 实验方法

2.1 合成 TEAC 工艺条件的优化

向真空高压反应釜中加入三乙胺和乙腈溶剂,并通入 N_2 以除净釜内的 O_2 ,防止反应过程中氧化的发生。将高压反应釜抽真空后通入一定量的氯乙烷即可准备反应。在进行加压反应时,加入氯乙烷后还需要继续通入氮气以达到设定压力。通过优化进料比、温度、压力、反应时间以及溶剂,寻找合成 TEAC 的最优工艺。

2.2 合成 TEAH 工艺条件的优化

用细砂轻轻打磨钛板电极使表面平整,再用去离子水进行彻底清洗后晾干备用;用 2% 盐酸溶液浸泡阳离子膜 24 h,再用去离子水清洗干净,直到洗出液的 pH 接近 7 为止,然后放到去离子水中保存。在 H 型电解槽的阴极室加入 TEAH 溶液,阳极室加入 TEAC 溶液,然后进行电解,电解终点定为阴极室 TEAH 的质量分数为 25%;分别研究不同的离子膜、电流密度、温度、TEAC 溶液浓度对槽电压、电流密度和能耗的影响,确定电解合成 TEAH 的最优工艺条件。

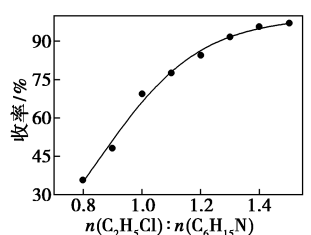
3 结果与分析

3.1 TEAC 最优合成工艺

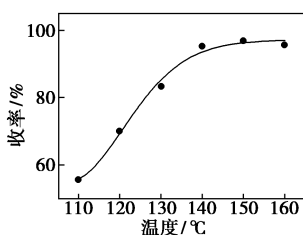
3.1.1 合成 TEAC 条件优化

TEAC 一般都是通过三乙胺和氯乙烷在有机溶剂中反应进行合成的,本文中对合成条件进行了优化,研究了原料摩尔比、反应温度、反应时间以及溶剂的量对 TEAC 收率的影响,结果如图 3 所示。

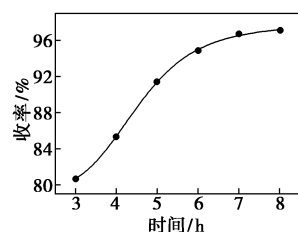
从图 3(a)可以看出,随着 $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})/n(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})$ 逐渐增大,TEAC 的收率先快速增大然后趋于平稳。这是由于增大氯乙烷的量即为增大氯乙烷的相对液化量,能使反应更充分。当 $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})/n(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})$ 为 1.4:1 时,TEAC 的收率达到了 95.27%,再进一步



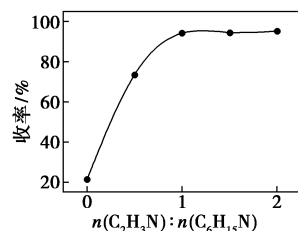
(a) 不同原料摩尔比下 TEAC 收率



(b) 不同温度下 TEAC 收率



(c) 不同反应时间下 TEAC 收率



(d) 不同溶剂比下 TEAC 收率

图 3 合成 TEAC 条件优化实验结果

提高原料摩尔比对 TEAH 的收率提升不多,这是由于三乙胺的量是固定的,此时三乙胺已经快反应完全了。而且,继续提高氯乙烷的用量会增加后续回收的成本。因此最终确定的 $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})/n(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})$ 为 1.4。

由图 3(b)可知,TEAC 的收率随着反应温度的增加也在相应逐渐提高,随后趋于平稳。这是由于低于 140°C 时,反应温度为控制因素。反应温度升高,反应的速度会变快,在相同反应时间内,TEAC 生成的量就会越多,收率也提高得比较多。当反应温度为 140°C 时,TEAC 的收率为 95.27%。继续升温,控制因素就变为反应物的摩尔比了,在固定的反应物摩尔比 1.4 下,反应已经在 140°C 下进行完全,此时升温提高反应速度对收率的影响也不会太大,还会增加额外的能耗。最终确定的反应温度

为 140°C。

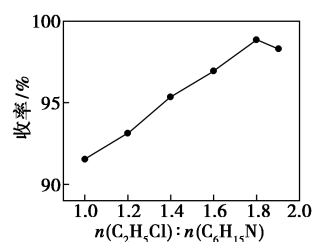
从图 3(c)可以看出,在原料摩尔比为 1.4,温度为 140°C 条件下,TEAC 合成反应进行 6~7 h 就基本反应完全了,继续增加反应时间对收率的提高不大。而且考虑到对合成反应而言,时间和生产效率密切相关,在保证反应进行较为充分的前提下,本工艺最适宜的反应时间为 6 h。

除了原料摩尔比、反应温度、反应时间对 TEAC 收率有影响,TEAC 收率与溶剂的量也有关^[9]。由图 3(d)可知,TEAC 的收率随着 $n(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})/n(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})$ 的增大先逐渐升高然后趋于平稳。这是由于溶剂的量增加,反应物会更多地溶于其中,有利于反应物充分接触,从而提高收率。图中 $n(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})/n(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})$ 为 1.0、1.5、2.0 时,TEAC 的收率基本相同,这是由于接近反应的后期,控制因素变为反应物的量。考虑到溶剂量还会影响产品的取出以及后期的分离,需对其进一步优化,结果发现当 $n(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})/n(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})$ 为 1.9 时,反应的溶剂量最优,卸料容易,同时反应收率也较高。

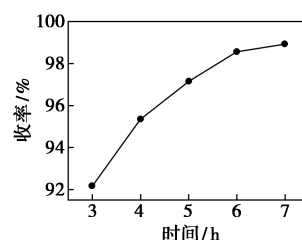
通过对一般 TEAC 合成工艺的优化,确定的最优合成条件为:乙腈、氯乙烷和三乙胺之间的摩尔比是 1.9:1.4:1,温度为 140°C,反应时间为 6 h,此时,TEAC 的收率为 95% 左右。

3.1.2 氮气加压对合成 TEAC 收率的影响

通过对一般 TEAC 合成工艺的优化,其收率已经达到 95% 左右。但对于气液合成反应而言,反应压力对其有很大的影响。选择氮气作为加压的气源,探讨了在 0.4 MPa 的工业氮气(可极大地节约成本)初始加压对反应的影响。实验结果如图 4 所示。



(a) 原料摩尔比



(b) 反应时间

图 4 0.4 MPa 初始加压对 TEAC 收率的影响

从图 4(a) 可以看出,虽然在 $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})/n(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})$ 为 1.8 时 TEAC 的收率最高,但只比 $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})/n(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})$ 为 1.4 时高了 3% 左右,并且后续多余氯乙烷的分离成本将提高很多。可以通过延长摩尔比为 1.4 情况下的反应时间来进一步提高收率,结果如图 4(b) 所示,当反应时间从 4 h 提高到 6 h 时,收率也从 95.36% 提高到了 98.55%,此时已经比较接近该条件下的反应极限了。至于溶剂量的影响,由于 $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})/n(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})$ 为 1.9 时反应物都可溶于其中,加压对其影响不大。

通过上述讨论,可以确定工业合成 TEAC 的最优工艺为:乙腈、氯乙烷和三乙胺摩尔比是 1.9:1.4:1,此时反应物以及溶剂的填充量在 58% 左右,温度为 140℃,反应时间为 6 h,反应前通入氮气加压反应釜到 0.4 MPa,最终合成 TEAC 的收率为 98.55%,用 ICP-MS^[10] 确定其中金属离子含量在 10^{-9} 级。

3.2 TEAH 最优合成工艺

通过氮气加压法合成中间体 TEAC,并对相关工艺进行了优化,使收率达到了 98.55%。本文将采用电解法^[11] 将 TEAC 转化为最终产品 TEAH,选用的阳离子交换膜为旭硝子 F-8030。电解过程中,必须要考虑槽电压^[13]、电流效率^[12] 以及能耗,它们决定着电解工艺的优劣以及可行性。

3.2.1 电流密度对电解合成工艺的影响

电流密度不仅影响电流效率的高低,更与电解能耗密切相关^[14]。从图 5(a) 可得,槽电压的变化

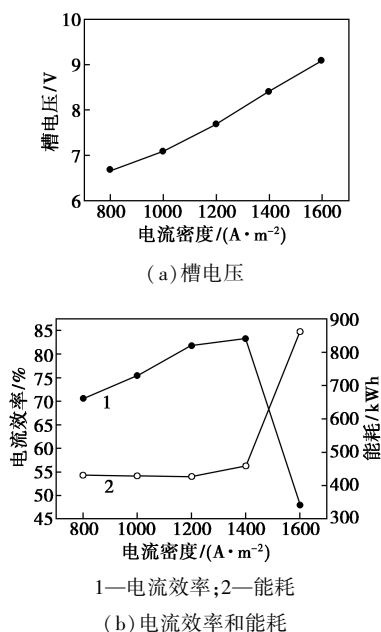


图 5 电流密度对电解合成 TEAH 的影响

和电流密度正相关。因为电流密度增大,系统的电阻没有变化,故而槽电压会相应升高。

由图 5(b) 可以看出,在电流密度为 800~1 200 A/m² 时,生产每吨 25% TEAH 产品的能耗相差不大,而且电流效率在逐步上升。在 1 600 A/m² 时,该条件下电解的电流效率较低,从而导致生成产品 TEAH 的能耗大大增加。分析认为在电流密度增加到 1 600 A/m² 时,会有大量气泡产生,附着在电极上造成电极活性面积减小,以及在阳离子交换膜表面阻止 TEA⁺ 的迁移,从而导致了电流效率的大幅度下降。综合考虑能耗和生产效率,最优电流密度选取为 1 200 A/m²。

3.2.2 电解温度对电解合成工艺的影响

温度的变化会影响电解反应^[15]、离子的迁移速率、溶液的电导等因素,从而对槽电压、电流效率以及能耗有影响。由图 6(a) 可知,槽电压随着电解温度增大而减小,这是因为温度上升系统电导率会增加。

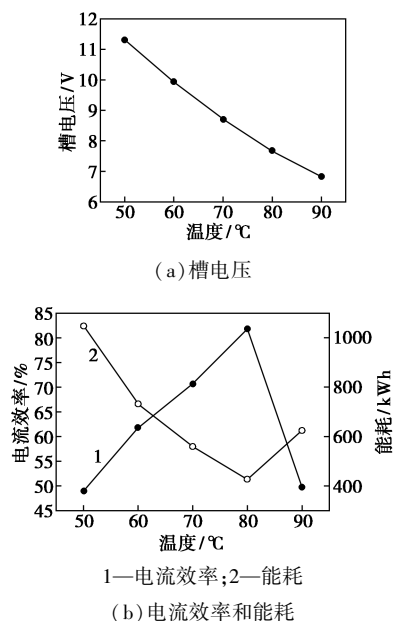


图 6 温度对电解合成 TEAH 的影响

由图 6(b) 可知,当电解温度低于 80℃ 时,随着电解温度的升高,电流效率逐步提高,能耗逐渐降低。这是由于温度变高,离子膜的孔隙增大,电解液中的 TEA⁺ 离子扩散和迁移速度变快,从而电流效率提高。温度继续增大到 90℃ 时,生产 TEAH 产品的电流效率大幅度降低,从而导致能耗增加,在该温度下生产的 TEAH 产品色泽变差、纯度变低。主要是由于该温度下阴极室内 TEAH 产品部分分解,实验证明 TEAH 在 90℃ 时的分解率为 6.8% 左右。而且

在此温度下氢氧根反渗透会增加,导致阳极室内析氧反应加强。综合考虑能耗和生产效率,最优电解温度选取为 80℃。

3.2.3 阳极室 TEAC 浓度对电解合成工艺的影响

阳极室作为原料室,其中 TEAC 的浓度对整个电解过程将有着很大的影响,决定整个电解液的电导率,以及阳极上的电极反应。由图 7(a)可知,槽电压随着阳极室内 TEAC 的浓度增大而增大,这是由于 TEAC 的电离程度随着浓度的增大而变小,导致溶液的电阻增大。在 TEAC 的浓度为 1~3 mol/L,电流效率随着阳极室内 TEAC 的浓度增大而增大[图 7(b)],因为 TEAC 的含量高将会导致氯离子的含量变高,析氯反应更容易进行,从而抑制阳极钛板上的析氧副反应的发生。能耗由于受电流效率的影响更大故能耗逐步降低。在阳极室 TEAC 的浓度为 3 mol/L 时,TEAC 电解的电流效率和电解能耗都很可观。如果再进一步加大阳极室 TEAC 的浓度,一方面整个体系电解液的电阻会升高,导致槽电压升高;另一方面,电流效率和能耗不会变化很大。因此,最优的阳极室 TEAC 的浓度为 3 mol/L。

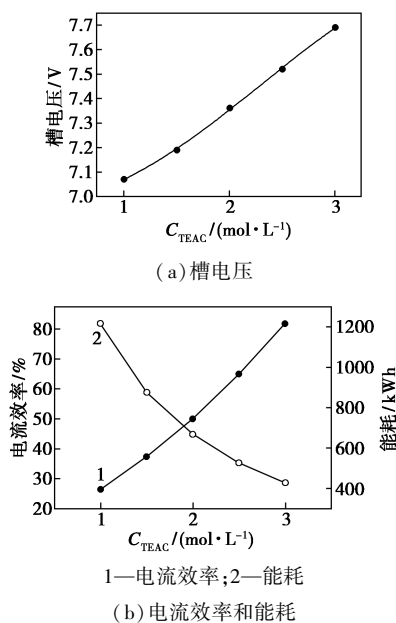


图 7 TEAC 浓度对电解合成 TEAH 的影响

4 结论

对制备 TEAH 的生产新工艺进行了详细研究,确定了一条最优的合成 TEAH 工艺路线。首先,乙腈、氯乙烷和三乙胺摩尔比是 1.9:1.4:1,反应物及

溶剂填充量控制在 58% 附近,温度为 140℃,反应时间为 6 h,反应前通入氮气加压到 0.4 MPa 的条件下合成中间体 TEAH,收率为 98.55%。然后在电流密度为 1 200 A/m²,电解液温度为 80℃,阳极室中 TEAC 浓度控制在 3 mol/L,阴极室中 TEAH 初始浓度为 1 mol/L 的条件下最终合成 TEAH,此时电解能耗最低,电流效率为 81.81%。新工艺极大地提高了产品的收率以及产品的品质,而且能耗也不高,该合成方案是目前已知的方案中最为理想的。

参考文献

- [1] 刘志坚.一种制备四乙基氢氧化铵的方法:CN,1347872A[P].2002-11-10.
- [2] Takahashi, Fumiharu, Yoshimura, *et al.* Process for preparation of quaternary ammonium halide salts:JP,2004010570[P].2004-06-17.
- [3] Smith N W, McCloskey J. Process for preparing tetrafluoroborate salt and intermediates thereof:US,6444846B1[P].2002-02-13.
- [4] 黄枢,谢如刚,田宝芝.有机合成试剂制备手册[M].成都:四川大学出版社,1988:456-466.
- [5] 徐博刚.一种四乙基氢氧化铵的制备方法:CN,102030664A[P].2011.
- [6] 刘嘉祺.分离过程与技术[M].天津:天津大学出版社,2001.
- [7] Szarvas L, Massonne K, Maase M, *et al.* Method for producing quaternary ammonium compounds:US,8163951[P].2012-08-10.
- [8] Hale C H, Tanner A R, Hale B M. Method for producing high purity quaternary ammonium hydroxides:US,4714530[P].1987-11-16.
- [9] 蒋波,詹晓力,陈丰秋.季铵化反应中的溶剂效应[J/OL].化学通报,2006,(1).
- [10] 张晋英,王国瑞,刘振福.硅片表面金属离子 ICP-MS 的前处理方法及测试[A].天津市电视技术研究会 2013 年年会论文集[C].天津市电视技术研究会,2013.
- [11] 吴常良,李晓峰,窦涛.电解法制备高纯四乙基氢氧化铵[C].上海:第一届全国精细化工催化会议,2009.
- [12] 王庆天,王国强,李宏魁,等.影响离子膜电解槽电流效率的因素[J].中国氯碱,2017,(3):10-12.
- [13] 田志伟,胡广寿.影响离子膜电解槽电压的因素[J].中国科技博览,2014,26(2):338-338.
- [14] 王伟红.阳离子交换膜法制烧碱电解能耗的分析及改进措施研究[D].北京:北京化工大学,2013.
- [15] 黄涛涛,彭乔.温度的变化对海水电解阳极过程的影响[J].辽宁化工,2006,35(4):191-193.■