

基于季铵盐和季铵碱的生产工艺优化及应用分析

张洪生

(江西肯特化学有限公司 江西永新 343400)

摘要: 季铵盐和季铵碱作为常用的相转移催化剂和活化剂, 在各个领域发挥着极为重要的作用。本研究旨在改善季铵盐与季铵碱的制造过程, 首先简要介绍了这两种物质的基本知识, 其次阐述了一套季铵盐的生产工艺及利用季铵盐生成季铵碱的工艺, 这一内容与季铵类化合物的制造技巧密切相关, 期望能对该领域从业者提供有价值的信息。

关键词: 季铵盐; 季铵碱; 生产工艺优化; 应用

本文旨在提升季铵盐及季铵碱的制造过程效率, 开始于介绍二者的基本知识, 紧接着详细说明了—套制作季铵盐的工艺流程, 还有利用季铵盐制得季铵碱的步骤, 本研究涉及季铵类化合物的生产技术领域, 期望对该领域从业者有一定的借鉴价值。以季铵盐作为造型剂参与生产的 Beta、SSZ-13 以及 ZSM-5 分子筛等微孔精细材料, 在车辆排放清理、挥发性有机化合物处理等行业中得到了普遍应用。季铵盐类物质在市场上拥有广阔的发展潜力。采用季铵盐作为基本原料, 通常通过诸如离子置换技术、氢氧化银的沉降反应、电解处理等多种工艺手段, 合成季铵碱。通常, 季铵盐是通过叔胺和卤代烷发生季铵化作用来制备的, 所以生产季铵化物的核心环节在于叔胺的制造。通过在催化剂的影响下促进伯醇与氨的化学作用可以生成三级胺, 然而该过程同时会产生一级胺和二级胺, 导致三级胺的选择性不高。所以, 制造商在逐渐增多地思考通过将异丙醇和二级胺发生化学反应来合成三级胺。在高温环境和催化剂的协助下, 一级醇和二级胺经过化学反应生成了三级胺, 而此三级胺继续参与反应可进一步转化为季铵类化合物, 诸如季铵盐或季铵碱。

1 相关概念概述

1.1 季铵盐和季铵碱概述

四价铵盐也被称为季铵盐, 其英文名称为 Quaternary Ammonium Salt, 它是一类在铵根离子中的四个氢被碳氢基团所替换形成的化学物质, 其分子结构可表示为 R_4NX , 这里的四个碳氢基 R 可能一致, 亦可能存在差异。X 常见为卤素阴离子 (比如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-), 同样可能是酸根离子 (例如 HSO_4^- 、 $RCOO^-$ 等)。

季铵盐的特性与无机盐类似, 可以轻松溶解于水中, 并且其水溶液具备导电能力。氨或胺与卤代烷的反应是其主要的制备途径。在大自然中, 众多季铵盐类物质拥有生物活性, 部分因其疗效被应用于医药、农业防治和化学反应的相转移促进剂等领域。举个例子, 氯乙基三甲铵盐 Cl 即氯乙基三甲基铵, 这是一类植物激素, 它能

够调控植物的生长; 而苯甲基三乙基铵氯化物和硫酸氢四丁基铵则被认为是高效的相转移催化剂。在相界催化作用过程中, 季铵类盐分与水溶液中的亲核试剂形成离子配对, 迁移到有机层中, 以此来提升反应的速度, 防止非目标反应的发生, 并且增进产率。

当季铵盐的分子构成中 X 代表羟基时, 它一般被称作季铵氢氧化物。季铵化合物表现出高强度的碱性, 这种性质与氢氧化钠及氢氧化钾相似。部分自然界中的化学成分同样属于季铵盐类, 举例来说, 广泛分布在生物体中的化学物质胆碱 [$(CH_3)_3NCH_2CH_2OH$] OH 即为其一。在高温作用下, 季铵盐会分离成水、三级胺以及烯烃, 这种化学转化过程被命名为霍夫曼裂解, 其主要应用是烯烃的合成制备。通过将四级铵盐与氧化银作用, 可以合成季铵碱。

季铵盐呈现出剧烈的碱性特性, 一旦吸入可能激发肺部炎症、肺部水肿、支气管发炎以及抽搐等病症。举例说明, 以四甲基氢氧化铵为代表, 无论是吸入、食用还是大范围皮肤直接接触, 均有可能造成急性中毒反应, 引发严重呼吸障碍甚至死亡。水蒸气可能会对眼睛、鼻腔、咽部和肺造成灼热的刺激和重度烧伤。与皮肤接触会造成红肿, 严重时导致溃烂。作为一种高度碱性的表面活性剂, 长链季铵碱的理化特性也包含了以下几点: 溶解于水的能力较强, 凝固点普遍较低, 在 5 摄氏度或更低的温度下; 其临界胶束浓度 (cmc) 随着碳链长度的增加会相应下降, 并且这一指标比相同长碳链的卤素替代的季铵盐要低; 在 100 摄氏度以上才会开始热分解; 还具有较高的生物可降解性等特质。

尽管大部分季铵化合物相较于胺类具有较低的毒性, 仍有相当数目毒性较高的例子存在, 譬如作为阳离子型表面活性剂使用的二甲基苄基十二至十六碳烷基氯化铵, 其经口给青蛙的半数致死剂量是每公斤体重 30 毫克。例如, 氯化亚砷 (b) 和毒蕈碱 (c) 均为高毒性化学物质, 而毒蕈碱对大鼠的静脉注射致死中位剂量仅需 0.23 毫克/公斤。

1.2 季铵盐和季铵碱的作用

涵盖范畴广泛,包括但不限于农作物杀菌剂、各类公共区域消炎灭菌、水体循环净化消毒药剂、水生养殖场防病病菌、医疗场所消毒杀菌制品、家畜家禽舍室清洁消毒、红潮及蓝藻控制剂等众多消毒杀菌应用领域。在杀菌剂中, Gemini 季铵盐凭借其显著的消毒能力和较低的整体成本而受到特别青睐。

(1) 柔软、抗静电剂

此款柔顺剂主要应用于织物印染业,具有卓越的软化效果以及防静电、杀菌和防止发黄的性能。消耗低,疗效显著,调配简易,相容性佳,性能价格比极为出色。

(2) 絮凝剂、破乳剂

在水处理领域被普遍采用,季铵盐扮演着一种提升无机絮凝剂效用的角色。

(3) 钻井液、VES 压裂液、减阻剂、增稠剂

割黏弹性界面活化剂主要应用于石化产业领域,代表了一种创新的研究和开发方向。

(4) 阴离子增效剂

吉米奇季铵盐的超支结构颠覆了旧有的理论,即阴、阳电荷离子无法共存溶液中的观点。此类物品不仅可与阴离子共溶,亦能起到增强协同作用,被普遍应用于提升阴离子效能的添加剂中。

2 季铵盐和季铵碱的生产工艺优化

2.1 季铵盐的制备工艺

(1) 叔胺化

采用正丁醇和二丁胺作为起始物,将两者混合后,在完全关闭的环境下,加入由实验例一制得的叔胺化催化剂,之后将混合物置于高温高压反应器中。在真空条件下将压强调整至 0.005MPa,并充入氢气至 0.1MPa 压力,然后封闭装置。设定搅拌速率为每分钟 200 转,并对混合物进行加热,使温度达到 160℃。在此温度下保持反应 150 分钟进行脱水合成,从而生成三丁胺。随后冷却并进行分涂,抽取上层清液。经过蒸馏去除乙醇与二丁胺等易挥发组分后,最终获得纯净的叔胺。此过程需在温度控制在 140 至 180 摄氏度范围内,且持续时间介于 60 至 240 分钟之间。

(2) 季铵化

溶解三级胺于有机溶剂中,并配入卤烷,随后加热至液体沸腾进行反应,最终分离纯化得到季铵盐产物。具体操作步骤如下:将 1112.1 克先步骤 S1 合成的三正丁胺溶于 3000 毫升的乙腈中,彻底搅拌后,添加 822.5 克的 1-溴正丁烷,持续加热以维持溶液的沸腾状态,进行 50 小时的反应。这一过程使三正丁胺和 1-溴正丁烷发生化学反应,生成四正丁基溴化铵。之后,将反应体系经浓缩作

业除去乙腈溶剂,该溶剂亦可收集重复使用。将得到的固体加入 1000 克乙酸乙酯进行分散和搅拌,待均匀混合后过滤分离,过滤后的固体滤饼需经烘干处理,以完成季铵盐的制备。

该叔胺化反应的催化剂由以下比例的成分组成:质量分之 0.02 至 0.4 的铂、质量分之 0.5 至 2 的铈以及质量分之 100 的分子筛;其中一级醇的化学式标示为 ROH;仲胺的化学表示为 R₁R₂NH;卤化烷则以 R₃X 的形式体现;这里的 R、R₁、R₂ 及 R₃ 代指烷基,而 X 指代卤素元素。

采用正丁醇同二级胺发生三级胺化学反应得到三级胺,此三级胺进一步与卤代烃作用生成季铵化合物。在进行叔胺合成过程当中,采用了富含铂、铈元素及分子筛的催化体系,铂在此系统中起到促进醇类与二级胺之间进行化学转换的关键作用。铂金属分子被高度分散在拥有巨大比表面积的分子筛的表层以及细小的孔隙之内,而铈元素则有助于避免铂的聚合,确保铂在分子筛内的分布更为均匀,随后这些分子筛会与醇和二级胺相结合,这样做可以有效提升铂在催化过程中的作用,从而增强整体催化效能,有利于下降所需的化学反应温度,减少所需的反应时间,同时也有助于减小整个化学反应的能量开销。

采用负载有铂、铈元素和分子筛的第三级胺催化剂,借助这三者的协同效应,增进了催化性能,并且有助于减少所需反应热度,压缩反应所需的时长,有效减少了制备季铵盐类化合物的能量消耗。

遵循前述的制作流程,选用具备大比例表面积的分子筛,并且投入适量的铈元素,这种做法可以大幅度削减铂这种贵金属的消耗量,从而有效减低季铵类化合物的制造成本。本实验所采用的分子筛类型为 MCM-41,该类型属于介孔分子筛范畴,具有 2 至 5 纳米的孔隙尺寸,这使得伯醇与仲胺能迅速穿透分子筛的孔道内部,促使铂催化剂更为有效地触发反应,进而提升了化学转化速度并缩减了所需时间。此外,选择具备较高比表面积的 MCM-41 分子筛有助于铂的均匀分布于反应介质之中,增强其催化效能,从而有效提升了反应的整体产率。

(3) 叔胺化催化剂的制备方法

采用铂前体和铈前体,以 1-1.1 倍的分子筛质量配比水溶液进行溶解,之后投入分子筛搅拌至混合均匀,接着在温度控制在 450-550℃ 之间烘烤时间持续 120-240 分钟,此过程完成后便得到三级胺功能化的催化剂。把铂和铈的可溶性盐类溶于液态水中,并添入分子筛,这些溶于水里的铂与铈离子伴随水分子渗透进分子筛的通道里,紧接着经过焙烧处理,去除水分以及前体物质中的负离子,促进铂与铈在分子筛的通道内均匀扩散;MCM-41 型分子筛的孔隙体积大约为 0.8 毫升/克,其内部孔道可以容纳大约 0.8 倍其重量的水分,而分

子筛颗粒之间可以吸收大约 0.2 至 0.3 倍其重量的水分。使用等同于分子筛重量 1 至 1.1 倍的水溶解铂和铈的前体物,相当于是将它们按相等体积湿润渗透于分子筛内部,这对铂和铈离子在分子筛内部的均匀分布大有裨益,进而有利于提升催化作用表现及增进反应的产率。氯铂酸作为铂的前体物质,而铈的前体则是氯化铈。

采用所述方法,利用氯铂酸与氯化铈作为原料,在煅烧过程中去除氯元素,使铂元素以单质形态及氧化铂的形式固定在分子筛的通道内,同时铈元素以氧化铈的方式存在于分子筛通道。铈离子的作用能有效避免铂聚集,进而维持催化剂的活性,有利于提高叔胺化催化剂的再生与再次使用的效率。

在季铵化过程反应进展迟缓的情况下,推荐采用乙腈做为溶剂,因其与卤代烃及仲胺都显示出优异的兼容性,这样有利于加快季铵化作用的速率和提升其反应产率,从而有效减少生产季铵化化合物的成本。在季铵化过程进行得较迅猛时,采取乙腈搭配乙酸乙酯的混合溶液作为反应介质,利用乙酸乙酯适度缓解反应进程,以利于把握季铵化反应的速度,并有助于降低杂质的生成。

本技术途径能够制造多样的季铵类化学物质,其配制过程具备较为宽泛的适用性。

2.2 一种用季铵盐制备季铵碱的工艺

按照上文提到的季铵盐的合成工艺得到的季铵盐,将其溶于水形成溶液,通过电解作用,季铵盐中的阳离子和阴极释放的氢氧根离子发生结合,从而生成季铵型碱性物质。利用已经合成的季铵盐作为基础,采取电解方法,能够生产出季铵型碱性物质,该过程有益于减少能量消耗。

电解装置构成包括一列同水平线上排列的阳极间隔、中继空间、原料存放区以及阴极间隔;其中,阳极区域设置了阳极金属板,而阴极区域则配备了阴极金属板,二者通过供电系统实现连接;阳极区与中继空间通过第一块阳离子交换膜实现物质交换,中继空间与原料区通过阴离子交换膜相连,原料区与阴极间隔则是借助第二块阳离子交换膜实现连通;阳极板材质为覆盖氧化物涂层的钛基板,而阴极板则采用了镍质材料,阳离子交换膜选用了杜邦品牌,而阴离子交换膜则使用了 Asahi Glass 公司的产品。

步骤包含:取四丁基溴化铵并以水稀释,形成含量为 40%的四丁基溴化铵水溶性溶液。阳极区、中间区和阴极区内均已添加水分,而后向原料区注入了四丁基溴化铵的水溶液。确保此溶液在初始阶段的质浓度为 14%,电解时维持这一浓度范围在 10-14%之间,电解作业所需电压设定为 6 伏特。在电解反应中,四丁基铵阳离子与阴极区产生的氢氧根离子发生作用,形成功能化产物四丁基氢氧化

铵。在整个电解过程中,阳极区、中间区、原料区以及阴极区内的液体都通过循环泵进行循环流动,阳极区、中间区和阴极区的流动速率统一为 120 毫升/分钟,原料区的流通速率则为 160 毫升/分钟。依据原料室里四丁基溴化铵含量的变动,通过向原料室注入 40%的四丁基溴化铵溶液,调节使得原料室内的四丁基溴化铵的比重维持在 10-14% 范围内。通过 24 小时电解作用,获得了 2 公斤含有 18.6% 四丁基氢氧化铵的水溶液。

2.3 工艺优势

首先,在叔胺化过程,采用集成铂、铈元素与分子筛的催化剂,这三种成分的协同效应,不仅有利于增强催化效率,同时也有助于减少所需的反应热度,从而缩减反应所需时间并且减少能源消耗;

再者,采用具有较大比表面积的介孔 MCM-41 型分子筛作为本工艺的选择,能够增强催化的性能,并提升叔胺化过程的产率,有益于减少开支。

最后,叔胺化过程在充满氢气的环境中展开,并在适宜的起始压力状况下进行,有利于增强反应的成果率;在季铵化作用的阶段,选择使用乙腈做为溶剂,有利于提升产率。

3 结束语

综上所述,本研究提出了一套改善季铵盐及季铵碱生产过程的新方法。该技术涵盖了季铵盐的制作流程及由季铵盐进一步生成季铵碱的步骤。实验结果表明,应用此技术能有效地提升生产中各环节的产率,缩减所需的化学反应时间,并增强催化作用的效率,故认为该工艺极具推广的应用价值。

参考文献

- [1]牛贵洲,李沅,李洪明,等.主链节型聚季铵盐污泥脱水剂的合成与应用[J].大连工业大学学报,2019,38(3):5.
- [2]张萍,臧凯,袁彩彩,等.Gemini 型双季铵盐阳离子表面活性剂的合成及应用研究进展[J].化学试剂,2019.
- [3]张安强,张倡,钟伟强,等.一种荧光标记大分子季铵盐及其制备方法与应用:CN201810499534.1[P].CN108752544A[2024-05-13].
- [4]张萍,臧凯,袁彩彩,等.Gemini 型双季铵盐阳离子表面活性剂的合成及应用研究进展[J].化学试剂,2019,41(2):6.
- [5]郑成.酯基有机硅季铵盐合成工艺的响应面优化研究[C]//2013 中国化工学会年会.0[2024-05-13].

作者简介:作者姓名:张洪生,性别:男,籍贯:江西赣州,民族:汉,出生年月:1987 年 5 月,学历:大学本科,单位:江西肯特化学有限公司,职称:化工工程师,研究方向:有机化学合成、植物提取。