

文章编号:1673-9981(2013)04-0256-04

# 电解法制备四甲基氢氧化铵的研究

李杏英

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院),广东 广州 510650

**摘 要:**在以四甲基氯化铵为原料,涂层钛阳极作为阳极,不锈钢作阴极,Nafion 900 阳离子膜为电解隔膜条件下,通过电解制备了四甲基氢氧化铵,并研究了电流密度、原料浓度、电解温度等因素对产物纯度和电流效率的影响,以及电解液循环速率对钛阳极使用寿命的影响.实验结果表明,电流密度和电解液循环速率是影响电流效率的主要因素,而电解温度对产物纯度的影响最大,电解液的循环速率对钛阳极使用寿命的影响较大.用该工艺制备四甲基氢氧化铵,电流效率可达74.7%,产品中 $\text{Cl}^-$ 质量分数低于0.01%.

**关键词:**电解;四甲基氢氧化铵;四甲基氯化铵

**中图分类号:**TQ226.3

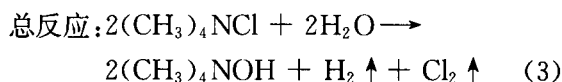
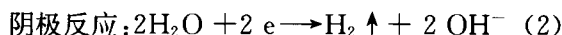
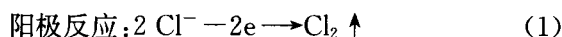
**文献标识码:**A

四甲基氢氧化铵(TMAH)是硅橡胶、硅树脂和硅油等有机硅产品合成中一种重要的催化剂,有机环硅氧烷(简称 $\text{D}_4$ )在催化剂TMAH存在下的开环聚合反应是有机硅聚合物生产中应用最广泛的一种方法.用这种方法制备羟基封端的聚二甲基硅氧烷,反应产物收率高,工艺操作简单,又能控制产物的分子量,尤其是在反应加热过程中催化剂被分解,不用在反应结束时再除去催化剂,保证了硫化胶的稳定性.制备TMAH的方法很多,如氢氧化钾法、氧化银法和电解法等.氢氧化钾法生产TMAH是较传统的方法,其工艺简单,成本不高,但由于其中的碱金属离子较难除去,导致产品纯度不高.氧化银法因产品不可避免地含有微量银离子,因此用这种方法制备的TMAH无论质量上还是成本上都难以符合市场要求.国外从七十年代开始采用电解法制备TMAH,该法制备工艺简单、产品质量好、成本低.近年来,电解法制备TMAH的技术在我国逐步成熟并得到迅速推广<sup>[1-4]</sup>.本文主要介绍了以四甲基氯化铵(TMAC)为原料,用Nafion 900阳离子交换膜为电解隔膜的两室一膜电解法制备TMAH的工艺.

## 1 试验部分

### 1.1 试验原理

电极反应时,电解液中的离子在电场力的作用下定向移动,由于阳离子交换膜具有选择透过性,因此阴离子不能通过阳离子交换膜进行迁移.电解过程中阳极液中的 $\text{Cl}^-$ 在阳极放电,同时被阳离子交换膜阻隔不能进入阴极,而 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 在电场力的作用下可以透过阳离子交换膜进入阴极液并在阴极室富集,阴极液中的水分子在阴极上分解为氢气和等当量的 $\text{OH}^-$ , $\text{OH}^-$ 由于被阳离子交换膜阻隔也不能进入阳极区, $\text{OH}^-$ 与 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 在阴极室结合为 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ .这样,经过不断循环,阳极室的 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 逐渐消耗,而阴极液中的 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 浓度逐步提高.电极反应如下:



收稿日期:2013-08-02

作者简介:李杏英(1968-),女,湖南醴陵人,高级工程师,本科.

1.2 试验原料

四甲基氯化铵(化学纯):江苏省金坛市华东化工研究所生产,其化学成分列于表 1.

表 1 四甲基氯化铵的化学成分

| Table 1 Quality standards of TMAC |        |        |        |       |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|-------|
| 成分                                | 四甲基氯化铵 | 水分     | 游离胺及胺盐 | 灰分    |
| 质量分数 w/%                          | ≥99.0% | ≤0.25% | ≤0.15% | ≤0.2% |

1.3 试验方法

图 1 为试验装置的示意图. 试验装置中的阳离子交换膜是 Nafion 900 系列膜,其有效面积为 0.0376 m<sup>2</sup>(140mm×340mm). 用涂层钛阳极作阳极,不锈钢作阴极,阳极液经过排氯增浓后返回阳极液循环槽,以维持阳极液一定的(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl 浓度,阴极液中的(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH 达到一定浓度后不断取出,同时添加离子水以维持阴极室中一定的(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH 浓度.

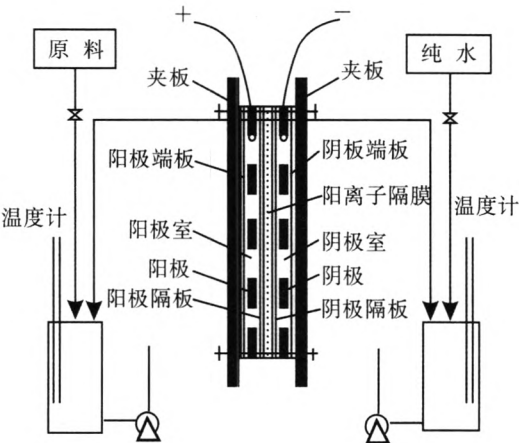


图 1 试验装置的示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of experimental unit

用水银温度计检测电解液的温度,用 HZ1943 型数字万用表测槽电压. 电解过程中定期分析检测阴极液中的碱浓度及氯离子浓度,其中碱浓度用标准盐酸溶液以甲基橙为指示剂滴定,阴极液中的氯离子以硝酸银为标准溶液用电位滴定法测定,杂质离子(Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>)用原子吸收分光光度法分析,重金属离子用比色法测定.

1.4 工艺流程

电解制备四甲基氢氧化铵的工艺流程如图 2 所示.

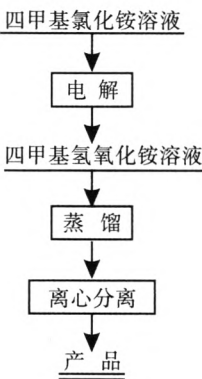


图 2 制备四甲基氢氧化铵的工艺流程图  
Fig. 2 Process flow diagram for preparing four methyl ammonium hydroxide

2 试验结果和讨论

为了选择最佳工艺条件,我们分别对影响电流效率及产物纯度的因素如电流密度、原料浓度、电解温度等进行了试验,同时对电解液循环速率对钛阳极使用寿命的影响也进行了试验.

2.1 电流密度的影响

在阳极液 TMAC 溶液的浓度为 2.75 mol/L,阴极液 TMAH 溶液的浓度为 2.75 mol/L,电解温度为 35 ℃的条件下,进行电流密度对电流效率及产物纯度影响的实验,实验结果列于表 2.

表 2 电流密度对电流效率和产物纯度影响的实验结果  
Table 2 Effects of current density on current efficiency and product purity results

| 电流密度<br>/(A·dm <sup>-3</sup> ) | 电流效率<br>/% | 产物 TMAH 溶液中 Cl <sup>-</sup> 浓度<br>/(mmol·L <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------|------------|------------------------------------------------------------|
| 6                              | 80.4       | 1.5                                                        |
| 8                              | 78.8       | 2.1                                                        |
| 10                             | 76.9       | 1.8                                                        |
| 12                             | 75.6       | 2.3                                                        |
| 14                             | 74.2       | 2.0                                                        |

由表 2 可知,随着电流密度提高,电流效率降低,而产物 TMAH 溶液中 Cl<sup>-</sup> 浓度的变化不明显. 主要原因是随着电流密度提高,槽电压上升,电耗增大. 同时,在高电场力的作用下,Cl<sup>-</sup> 的定向迁移占主导地位,而 Cl<sup>-</sup> 的扩散迁移受到抑制. 但是电流密度也不是越低越好,因为电流密度过低,生产效率会随之降低,所以在生产过程中电流密度一般控制在

10~15 A/dm<sup>3</sup>.

2.2 原料浓度的影响

在电流密度为 13 A/dm<sup>3</sup>, 阴极液 TMAH 溶液的浓度为 2.75 mol/L, 电解温度为 35 ℃ 的条件下, 进行 TMAC 浓度对电流效率及产物纯度影响的实验, 实验结果列于表 3.

表 3 原料浓度对电流效率和产物纯度影响的实验结果  
Table 3 Effects of raw materials' concentration on current efficiency and product purity results

| TMAC 浓度<br>/(mol · L <sup>-1</sup> ) | 电流效率<br>/% | 产物 TMAH 溶液中 Cl <sup>-</sup> 浓度<br>/(mmol · L <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------------|------------|--------------------------------------------------------------|
| 1.5                                  | 72.3       | 0.5                                                          |
| 2.0                                  | 73.5       | 1.5                                                          |
| 2.5                                  | 74.3       | 2.3                                                          |
| 3.0                                  | 76.0       | 2.8                                                          |
| 3.5                                  | 78.9       | 3.4                                                          |

由表 3 可知, 随着 TMAC 浓度提高, 电流效率逐渐提高. 这主要是因为原料浓度的提高, 使电解液的导电性提高, 电阻减少. 同时, 也可以看出随着原料浓度的提高, 产物 TMAH 溶液中 Cl<sup>-</sup> 浓度提高. 这主要是由于原料浓度的提高使 Cl<sup>-</sup> 扩散运动加剧.

2.3 电解温度的影响

在电流密度为 13 A/dm<sup>3</sup>, 阳极液 TMAC 溶液的浓度为 2.75 mol/L, 阴极液 TMAH 溶液的浓度为 2.75 mol/L 的条件下, 进行电解温度对电流效率和产物纯度影响的实验, 实验结果列于表 4.

表 4 电解温度对电流效率和产物纯度影响的实验结果  
Table 4 Effects of temperature of electrolysis on current efficiency and product purity results

| 电解温度<br>/℃ | 电流效率<br>/% | 产物 TMAH 溶液中 Cl <sup>-</sup> 浓度<br>/(mmol · L <sup>-1</sup> ) |
|------------|------------|--------------------------------------------------------------|
| 20         | 73.0       | 1.5                                                          |
| 30         | 74.3       | 2.0                                                          |
| 40         | 75.8       | 2.3                                                          |
| 50         | 76.6       | 12                                                           |
| 60         | 78.0       | 28                                                           |

在电解过程中, 一部分电能转化为热能, 导致电解液温度升高. 从表 4 可以看出, 随着电解温度的升高, 电流效率逐渐升高, 这主要是因为电解温度升高引起电解液的导电率提高, 膜电阻减小, 电耗下降.

当温度低于 40 ℃ 时, 随着电解温度的升高, 产物 TMAH 中 Cl<sup>-</sup> 浓度略有增加. 这主要是因为温度升高, 使 Cl<sup>-</sup> 扩散运动加剧所致. 但当温度高于 40 ℃ 时, 随着电解温度升高, 产物 TMAH 溶液中 Cl<sup>-</sup> 的浓度则迅速增加, 这主要是因为此时阳离子膜对 Cl<sup>-</sup> 的选择透过性减弱.

2.4 电解液循环速率对钛阳极使用寿命的影响

在电流密度为 13 A/dm<sup>3</sup>, 阳极液 TMAC 溶液的浓度为 2.75 mol/L, 阴极液 TMAH 溶液的浓度为 2.75 mol/L, 电解温度为 35 ℃ 的条件下, 进行电解液循环速率对钛阳极使用寿命影响的实验, 结果列于表 5.

表 5 电解液循环速率对钛阳极使用寿命影响的实验结果  
Table 5 Effects of electrolyte circulation rate on the service life of Ti-based DSA results

| 电解液循环速率/(L · h <sup>-1</sup> ) | 钛阳极使用寿命/天 |
|--------------------------------|-----------|
| 0.70                           | 5         |
| 1.35                           | 7         |
| 6.75                           | >30       |

由表 5 可知, 电解液的循环速率对钛阳极使用寿命的影响较大, 循环速率越大使用寿命越长. 其主要原因是电解液的循环速率较小时, 易出现阳极的浓差极化现象, 浓差极化现象对电解过程会产生许多不利影响, 如槽温升高, 电耗增加, 而且还直接影响钛阳极的使用寿命. 增大电解液的循环速率可以消除阳极的浓差极化, 从而延长阳极的使用寿命. 在其它条件不变的情况下, 钛阳极的使用寿命会进一步影响阳离子膜的使用寿命. 但是电解液的循环速率也不是越大越好. 循环速率越大, 电解液在电解槽停留的时间越短, 电解的电流效率会降低, 所以选择合适的电解液循环速率非常重要. 电解液循环速率一般控制为 6.5~6.75 L/h.

2.5 综合实验

以上实验表明, 电流密度和电解液循环速率是影响电流效率的主要因素, 而电解温度则对产物纯度的影响最大. 在电流密度为 13 A/dm<sup>3</sup>, 阳极液 TMAC 溶液的浓度为 2.75 mol/L, 阴极液 TMAH 溶液的浓度为 2.75 mol/L, 电解温度为 35 ℃, 电解液循环速率为 6.5 L/h 的条件下, 采用图 1 所示的试验装置, 连续电解 30 天, 所制得的四甲基氢氧化

铵(TMAH)溶液的指标及电流效率列于表 6.

表 6 综合实验结果  
Table 6 Comprehensive experimental results

| TMAH 溶液各成分的质量分数/% |                  |                  |                |                 |                 | 电流效率/% |
|-------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|-----------------|--------|
| 碱含量               | Fe <sup>3+</sup> | Pb <sup>4+</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Cl <sup>-</sup> |        |
| 23                | 0.003            | 0.002            | 0.003          | 0.002           | 0.025           | 74.7   |

由表 6 可知,综合实验结果比较理想,所制得的 TMAH 溶液中的 Cl<sup>-</sup> 质量分数低于 0.04%. 按图 2 所示工艺流程,将制得的 TMAH 溶液蒸发、浓缩,最终制得 TMAH 产品中 Cl<sup>-</sup> 质量分数可降至 0.01%以下,能够满足硅橡胶合成用催化剂的要求.

3 结 论

(1)在涂层钛阳极为阳极,不锈钢作阴极,Na-fion 900 阳离子膜为电解隔膜的条件下,电流密度和电解液循环速率是影响电流效率的主要因素,而电解温度对产物纯度的影响最大. 电解液的循环速率对钛阳极使用寿命的影响显著,循环速率越大钛阳极的使用寿命越长.

(2) 电解法生产 TMAH 的最佳工艺条件为:电 流密度 10~15 A/dm<sup>3</sup>、阳极液 TMAH 溶液的浓度 2.5~3.0 mol/L、阴极液 TMAH 溶液的浓度 2.5~3.0 mol/L、电解温度 35~40 ℃、电解液循环速率 6.5~6.75 L/h. 所制得的 TMAH 溶液中的 Cl<sup>-</sup> 质量分数低于 0.04%,经蒸发浓缩后所制得的 TMAH 产品中 Cl<sup>-</sup> 质量分数低于 0.01%,能够满足硅橡胶合成用催化剂的要求.

参考文献:

[1] 朱小晶,陈银生,张新胜. 四甲基氢氧化铵的制备与提纯综述[J]. 江苏化工,2003,31(5):20-23.  
[2] WADE R C. Electrolytic method for producing quaternary ammonium hydroxides;US,4394226[P]. 1983-05-06.  
[3] CAMPBELL C R, SPIEGELHATER R R. Preparation of quaternary ammonium hydroxides by electrolysis; US, 3402115[P]. 1968-07-20.  
[4] EISENHAUER R J, PENSACOLA. Process for electrolytic preparation of quaternary ammonium compounds; US,3523068[P]. 1970-06-23.

Synthesis of tetramethyl ammonium hydroxide by electrolytic method

LI Xingying

Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals),Guangzhou 510650,China

**Abstract:** Tetramethyl ammonium hydroxide was prepared by cell diaphragm electrolytic method using tetramethyl ammonia chloride as raw material, Dimensionally Stable Anode (DSA) as anode, stainless steel as cathode and Nafion 900 cation membrane as cell diaphragm. The effects of current density, concentration of raw material and electrolytic cell temperature on the product purity and current efficiency as well as the effect of electrolyte circulation rate on the service life of DSA were investigated. The experimental results showed that current density and electrolyte circulation rate were the main factors affecting the current efficiency. Among them electrolytic temperature was the greatest effecting factor on the purity of the product. Cyclic rate of electrolyte was also big effecting factor on the service life of titanium anode. A current efficiency of 74.7% and the concentration of Cl<sup>-</sup> less than 0.01% in products were obtained by this technique.

**Key words:** electrolytic method;tetramethyl ammonium hydroxide;tetramethyl ammonia chloride