

甲基碳酸酯季铵盐的合成、转型及萃取性能

张魁芳, 曹佐英, 张贵清, 肖连生, 周小舟

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 针对现有季铵盐 N263 合成工艺毒性大、转型步骤冗长和设备要求高等问题, 以三辛基甲基溴化铵为催化剂、碳酸二甲酯(DMC)为季铵化试剂替代传统的氯甲烷与 N235 在高压反应釜中合成甲基碳酸酯季铵盐, 考察反应物摩尔比、反应温度、溶剂、催化剂和反应时间等主要因素对叔胺转化率的影响。结果表明: 在最适宜的条件下, 当 N235 与碳酸二甲酯的摩尔比为 1:5.6、甲醇与 N235 的体积比为 1:2、三辛基甲基溴化铵催化剂为反应体系总质量的 5%、反应温度为 110 °C、反应时间为 8 h 时, 叔胺转化率可达 99.39%; 该甲基碳酸酯季铵盐用 3 mol/L H₂SO₄ 酸洗、0.6 mol/L NaOH 碱洗, 转型为 SO₄²⁻ 季铵盐; 用转型后的 SO₄²⁻ 季铵盐按以下比例配成有机相: 50% 转型后的 SO₄²⁻ 季铵盐+30%仲辛醇+20%磺化煤油(体积分数), 在 25 °C 下用该有机相萃取钨矿苏打浸出模拟料液(105.7 g/L WO₃, 100 g/L Na₂CO₃), 相比 O/A=2:1, 萃取时间为 5 min 时, 单级萃取率可达 80.88%, 有机相饱和萃钨量(以 WO₃ 计)为 83.92 g/L。

关键词: 甲基碳酸酯季铵盐; 碳酸二甲酯; 钨; 转型; 溶剂萃取

中图分类号: TF841.1

文献标志码: A

Synthesis, transformation and extraction performance of methyl carbonate quaternary ammonium salt

ZHANG Kui-fang, CAO Zuo-ying, ZHANG Gui-qing, XIAO Lian-sheng, ZHOU Xiao-zhou

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The synthesis of methyl carbonate quaternary ammonium salt in high pressure reactor was investigated by using dimethyl carbonate (DMC) substituting for traditional methylene chloride as alkylating agent, tri-*n*-octylmethylammonium bromine as catalyst and N235 as tertiary amine material to solve the problems in the existing quaternary ammonium salt extractant N263, such as toxic synthesis process, long transformation step, and high equipment requirements. The influences of molar ratio of reactants, reaction temperature, solvent, catalyst and reaction time on the conversion rate of tertiary amine were inspected. The results show that under the optimal conditions of molar ratio of dimethyl carbonate to N235 5.6, volume ratio of methanol to N235 1:2, catalyst 5% (mass fraction for reaction system), temperature 110 °C, reaction time 8 h, the highest conversion of tertiary amine can reach 99.39%. The product was totally transformed to SO₄²⁻ quaternary ammonium salt after the treatment of 3 mol/L H₂SO₄ and 0.6 mol/L NaOH. Under conditions of extraction temperature 25 °C, phase ratio (O/A) 2:1, extraction time 5 min, with 50% SO₄²⁻ quaternary ammonium salt in 30% sec-octyl alcohols and 20% sulphonated kerosene as extractant (volume fraction), the single-stage extraction rate of tungsten from autoclave-soda leach solution of scheelite which contains 105.7 g/L WO₃ and 100 g/L Na₂CO₃ is 80.88%, and the saturated loading capacity(for WO₃) of organic reaches 83.92 g/L.

Key words: methyl carbonate quaternary ammonium salt; dimethyl carbonate; tungsten; transformation; solvent extraction

N263 是萃取冶金常用的季铵盐类(氯型)萃取剂,通过转型成碳酸根型等在钨钼萃取等方面有着广泛的应用,但该转型工艺冗长,需采用 NaHCO_3 、 H_2SO_4 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液反复且长时间接触多次,同时,其传统的合成工艺是采用氯甲烷作为季铵化试剂与 N235 在常压或高压下反应而成,因氯甲烷沸点低($-24\text{ }^\circ\text{C}$)、腐蚀性强、毒性大,该工艺对设备要求高、操作繁琐,且易对人体和自然环境造成危害^[1]。

碳酸二甲酯(DMC)是近年来颇受重视的一种用途广泛的基本有机合成原料,被誉为有机合成的“新基块”。1992 年它在欧洲通过了非毒性化学品的注册登记,被称为绿色化学品。由于其分子中含有甲基且具有很高的反应活性,故可替代传统的卤甲烷、卤化苯和硫酸二甲酯等有毒物质作为季铵化试剂^[2-9],避免生产过程中的毒性危害、设备腐蚀和环境污染等问题的产生。与此同时,反应生成的碳酸单甲酯型季铵盐中 CH_3CO_3^- 的酸性较弱,可与不同的酸甚至比碳酸更弱的酸反应,得到相应的阴离子季铵盐^[10],从而实现转型。

2007 年,李秋小等^[11]将长链脂肪叔胺与碳酸二甲酯置于高压釜中,并加入低碳醇溶剂,升温至 $130\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$,保持反应压力 $0.5\sim 1.5\text{ MPa}$,反应时间为 $4\sim 10\text{ h}$,得到季铵酯。2009 年, XU 等^[12]将 0.1 mol 十二烷基二甲基叔胺与 0.2 mol 碳酸二甲酯加入 100 mL 高压釜中,在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 加热搅拌 $5\sim 6\text{ h}$,收集反应后的混合物并用丙酮重结晶,收率可达到 82.5% 。2010 年,耿涛等^[13]对十二烷基二甲基叔胺进行季铵化反应,在优化条件下,不同碳链长度的单烷基叔胺的季铵化率均达到 98% 以上,而双碳十和双碳十八叔胺因空间位阻较大其转化率较低,分别为 88.09% 和 68.77% 。2012 年, LIU 等^[14]和 JIANG 等^[15]对单长链烷基叔胺和双长链烷基叔胺与碳酸二甲酯季铵化反应进行了研究,发现单长链烷基叔胺的季铵化转化率明显高于双长链烷基叔胺的季铵化转化率。以上研究表明,叔胺碳链越长,空间位阻越大,特别是含有三长链烷基的叔胺,难以季铵化,转化率很低。

迄今为止,还未发现含三长链烷基叔胺与碳酸二甲酯反应季铵化成功的文献报道,因而有必要对含三长链烷基叔胺与碳酸二甲酯进行季铵化反应进行深入研究,开发出一条绿色工艺路线,以满足萃取、冶炼等行业的需要。

为此,本文作者以三辛基甲基溴化铵为催化剂、碳酸二甲酯(DMC)为季铵化试剂,与 N235 在高压釜中合成甲基碳酸酯季铵盐,考察一些主要因素对叔胺转化率的影响,确定合成碳酸单甲酯季铵盐的最适条

件;并将碳酸直单甲酯季铵盐转型为硫酸根型季铵盐,用模拟料液对其萃钨性能进行研究。

1 实验

1.1 原料及试剂

市售 N235(邵阳市鸿泰化工有限公司生产),其中叔胺含量为 98.12% ;碳酸二甲酯(成都市新都区木兰镇工业开发区生产),溴化钾(北京化工厂生产),碘化钾(汕头市西陇化工厂有限公司生产),无水甲醇(天津市福晨化学试剂厂生产),无水乙醇(天津市东丽区华明街北于堡工业小区生产),无水异丙醇(国药集团化学试剂有限公司生产),环己烷(上海山浦化工有限公司生产),以上试剂均为分析纯。

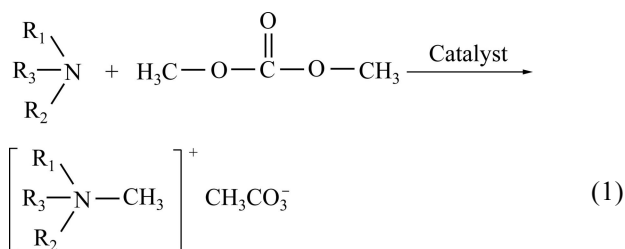
模拟钨矿苏打浸出液(自制): 105.7 g/L WO_3 ; $100\text{ g/L Na}_2\text{CO}_3$, pH 值为 10.6 ;三辛基甲基溴化铵催化剂(自制)。

1.2 主要实验设备

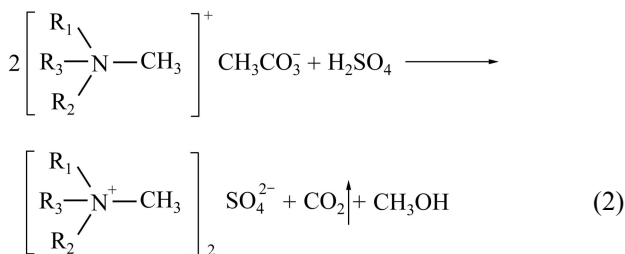
CJK-1 型 1 L 不锈钢快开反应釜(山东威海新元化工机械厂生产);GG17 型减压蒸馏装置(上海申生科技有限公司生产);XMTF-6000 型恒温油浴槽(上海申生科技有限公司生产);SHB-III 型循环水真空泵(郑州长城科工贸有限公司生产);SXL-70 型恒温水浴振荡器(江苏麦普龙仪器制造有限公司生产);Avatar-360-FT 型红外光谱分析仪(美国 NICOLET 公司生产),AVANCE III HD 型核磁共振分析仪(德国 BRUKER 公司生产)。

1.3 反应机理

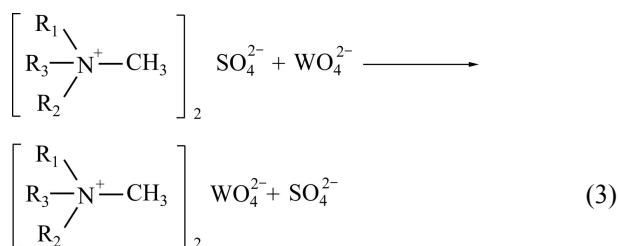
叔胺季铵化反应机理如下:



碳酸单甲酯季铵盐转型反应机理如下:



SO_4^{2-} 型季铵盐萃取钨反应机理如下:



1.4 分析及表征

产物以及转型后产物中的季铵盐阳离子活性物质含量, 参照 GB/T 5174—2004 进行测定; 产物通过采用 KBr 晶片涂膜法进行红外光谱表征以及采用 CDCl_3 溶剂进行 $^1\text{H-NMR}$ 表征; 水相中 WO_3 浓度于 722s 分光光度计上采用硫氰酸盐比色法测定。

1.5 合成

准确量取 N235 240 mL、碳酸二甲酯 240 mL、无水甲醇溶剂 120 mL 置于高压反应釜中, 加入三辛基甲基溴化铵催化剂 25.0 g, 关闭高压反应釜盖, 旋紧螺栓, 接通搅拌电机冷却水, 开启加热电源和搅拌电机开关, 加热升温至 110 $^{\circ}\text{C}$, 保温反应 8 h, 反应釜中压力最后升至 2.4 MPa, 反应完成后, 通水冷却至室温, 打开放气阀, 放气后开启高压釜盖, 将高压釜内棕红色混合物转移至减压蒸瓶内, 减压蒸出溶剂和未反应的碳酸二甲酯, 残余物即得碳酸单甲酯季铵盐 268.3 g, 测其季铵盐活性物质含量为 98.23%(质量分数), 计算叔胺转化率为 99.39%, 取少量进行红外光谱以及 $^1\text{H-NMR}$ 分析。

1.6 转型

将制得的碳酸单甲酯季铵盐在搅拌下慢慢加入 3 mol/L 等体积的硫酸溶液中, 有大量气泡放出; 酸洗完成后, 将混合物转移至分液漏斗中, 静置分相, 分出水相, 水相 pH 值为 1~2, 油相用等体积 0.6 mol/L NaOH 溶液洗涤 3 次至弱碱性, 静置分层, 分出水相; 转型完成后, 减压蒸出水, 即得 SO_4^{2-} 型季铵盐, 测其季铵盐含量为 98.38%(质量分数), 取少量进行红外光谱分析。

1.7 萃取实验

1.7.1 单级萃取率的测定

按以下比例配制有机相: 50% SO_4^{2-} 型季铵盐+30% 仲辛醇+20% 磺化煤油(体积分数)。按 O/A=2:1 量取上述有机相和模拟钨矿苏打浸出液至 3 支 125 mL 的分液漏斗中, 将其置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 的 SXL-70 型恒温水浴振荡

器中, 振荡 5 min, 取出, 静置, 分相完全后分别放出萃余液, 记录其体积, 并用硫氰酸盐比色法分析测定其中 WO_3 浓度。

1.7.2 饱和容量的测定和萃取平衡等温线绘制

取上述其中一支分液漏斗, 按相同条件加入新鲜模拟料液, 萃取分相后放出萃余液, 并用硫氰酸盐比色法分析测定其中 WO_3 浓度, 不断重复直至萃余液 WO_3 浓度与模拟料液的 WO_3 浓度一致为止, 此时, 有机相 WO_3 浓度达到最大值即为饱和容量, 同时记录每次对应水相和有机相中 WO_3 浓度, 以水相中 WO_3 浓度为 x 轴, 有机相中 WO_3 浓度为 y 轴作图。

2 结果与讨论

2.1 原料和产物的表征

实验中原料及产物的 FT-IR 红外光谱如图 1 所示。采用 $^1\text{H-NMR}$ 对合成产物进行表征, 结果如图 2 所示。

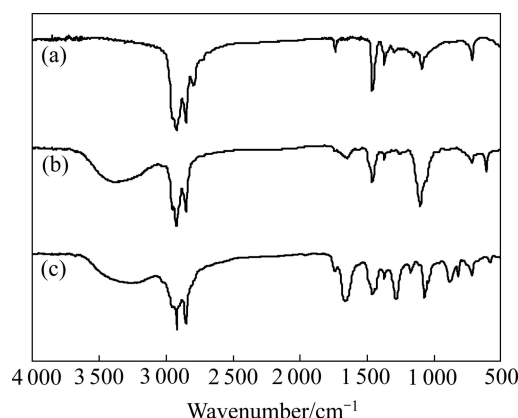


图 1 N235、合成产物以及转型产物的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of N235(a), synthetic product(c) and transformed product(b)

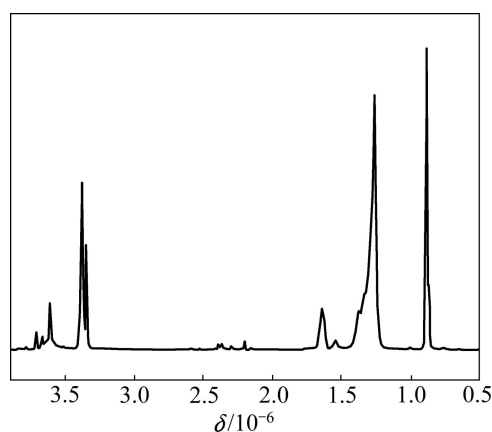


图 2 合成产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of synthetic product

根据文献[16], 季铵基团本身没有红外特征吸收, 从图 1 可以看出, 以碳酸二甲酯为季铵化试剂反应后, 与图 1(a)相比, 图 1(c)在 $1\,668\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,289\text{ cm}^{-1}$ 处出现了明显峰值, 分别为羰基和 C—O—C 的特征吸收峰; 转型后, 图 1(b)中羰基和 C—O—C 的特征吸收峰均消失; 图 1(b)和(c)均在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 处出现峰值, 可能原因是夹杂的少量甲醇中羟基的作用。从图 2 合成产物 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, δ , 10^{-6})谱中可见如下特征峰: $0.87\sim 0.89(\text{q}, 9\text{H}, \text{—CH}_3)$, $1.2\sim 1.4(\text{m}, 36\text{H}, (\text{CH}_2)_{18})$, $1.55\sim 1.71(\text{t}, 6\text{H}, \text{—CH}_2)$, $3.28\sim 3.37(\text{s}, 3\text{H}, \text{N—CH}_3)$, $3.37\sim 3.42(\text{t}, 6\text{H}, \text{N—CH}_2)$, $3.56\sim 3.73(\text{m}, 3\text{H}, \text{O—CH}_3)$ 。FT-IR 以及 $^1\text{H-NMR}$ 谱表明合成产物为目标产物, 产物经 H_2SO_4 酸洗, NaOH 碱洗后可完全转型得到 SO_4^{2-} 季铵盐。

2.2 碳酸单甲酯季铵盐的合成

2.2.1 反应物摩尔比对反应的影响

固定 N235 240 mL、甲醇溶剂 120 mL、三辛基甲基溴化铵催化剂 14.0 g、反应温度 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 8 h, 改变碳酸二甲酯用量, 考察反应物摩尔比对叔胺转化率的影响, 结果见表 1。

表 1 反应物摩尔比对叔胺转化率的影响

Table 1 Influence of molar ratio of reactants on conversion rate of tertiary amine

Volume of dimethyl carbonate/mL	$n(\text{N235}): n(\text{dimethyl carbonate})$	Conversion rate of tertiary amine/%
140	1:3.3	71.47
200	1:4.7	79.68
240	1:5.6	83.33
300	1:7.0	83.39

由表 1 可以看出, 随着碳酸二甲酯用量增加, 其过量系数逐渐增大, 叔胺转化率依次升高, 当碳酸二甲酯用量超过 240 mL 后, 叔胺转化率变化不大。为此, 选用碳酸二甲酯用量为 240 mL, 即 N235 与碳酸二甲酯摩尔比为 1:5.6。

2.2.2 溶剂种类和用量对反应的影响

固定 N235 240 mL、碳酸二甲酯 240 mL、溶剂 120 mL、三辛基甲基溴化铵催化剂 14.0 g、反应温度 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 8 h, 考察溶剂种类对叔胺转化率的影响, 结果见表 2。

表 2 溶剂种类对叔胺转化率的影响

Table 2 Influence of solvents on conversion rate of tertiary amine

Solvent	Conversion rate of tertiary amine/%
Methanol	83.33
Ethanol	73.33
Isopropanol	62.78
Cyclohexane	18.57

由表 2 可以看出, 由于本研究中季铵化反应属于 SN_2 亲核取代反应, 极性溶剂对季铵化反应有较大促进作用, 而在非极性溶剂环己烷中, 叔胺转化率极低, 只有 18.57%, 同时甲醇作为溶剂作用效果显然比其他极性溶剂好, 原因可能是: 甲醇的极性作用比其他溶剂的更强, 并可避免与碳酸二甲酯发生酯交换副反应。故选用甲醇作为溶剂。

固定 N235 240 mL、碳酸二甲酯 240 mL、三辛基甲基溴化铵催化剂 14.0 g、反应温度 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 8 h, 考察甲醇溶剂用量对叔胺转化率的影响, 结果如表 3 所列。

表 3 甲醇溶剂用量对叔胺转化率的影响

Table 3 Influence of methanol solvent amount on conversion rate of tertiary amine

Volume of methanol/mL	Conversion rate of tertiary amine /%
50	51.66
80	69.14
120	83.33
160	65.76
200	48.63

由表 3 可以看出, 随着甲醇溶剂用量的增加, 叔胺转化率基本上也依次升高; 但用量过大时, 叔胺转化率反而降低, 可能原因是: 开始阶段, 随着甲醇溶剂用量增加, 碳酸二甲酯与 N235 两相接触面积增大, 同时甲醇的极性作用增强, 有利于反应进行; 当甲醇溶剂用量超过适量值后, 反应物的浓度逐步被稀释, 同时甲醇极性作用过强而与叔胺物质形成氢键阻碍季铵化的进行。因此, 选用甲醇溶剂用量为 120 mL, 即甲醇与 N235 的体积比为 1:2。

2.2.3 催化剂对反应的影响

固定 N235 240 mL、碳酸二甲酯 240 mL、甲醇溶

剂 120 mL、催化剂 14.0 g、反应温度 130 ℃、反应时间 8 h, 考察催化剂种类对叔胺转化率的影响, 结果见表 4。

表 4 催化剂种类对叔胺转化率的影响

Table 4 Influence of catalysts on conversion rate of tertiary amine

Catalyst	Conversion rate of tertiary amine/%
None	49.66
Potassium bromide	62.92
Tri- <i>n</i> -octylmethyl-ammonium bromine	78.56
Potassium iodide	69.67
Tri- <i>n</i> -octylmethyl-ammonium iodide	81.37

由表 4 可以看出, 催化剂对反应有明显的促进作用, 同时三辛基甲基卤化季铵盐比相应的卤化金属盐的催化效果好, 可能原因是: 卤化金属盐在有机反应体系中的溶解度较小, 同时 K^+ 电荷作用较强, 卤离子难以脱去; 相反, 三辛基甲基卤化铵季铵盐能与有机体系混溶, 且大分子有机阳离子基团电荷作用小, 卤阴离子易于脱去; 另外, 由于碘离子比溴离子更易离去, 三辛基甲基碘化铵的催化活性比三辛基甲基溴化铵的催化活性略高一些。然而, 考虑到碘化物价格昂贵, 优先选用三辛基甲基溴化铵为催化剂。

固定 N235 240 mL、碳酸二甲酯 240 mL、甲醇溶剂 120 mL、反应温度 130 ℃、反应时间 8 h, 考察三辛基甲基溴化铵催化剂用量对叔胺转化率的影响, 结果见表 5。

由表 5 可以看出, 随着三辛基甲基溴化铵催化剂用量逐渐增加, 叔胺转化率也逐渐升高; 当用量超过 25.0 g 后, 用量继续增加, 叔胺转化率变化不大, 为

表 5 三辛基甲基溴化铵催化剂用量对反应转化率的影响

Table 5 Influence of tri-*n*-octylmethyl-ammonium bromine catalyst amount on conversion rate of tertiary amine

Amount of catalyst/g	Conversion rate of tertiary amine/%
5.0	70.83
8.5	77.08
14.0	81.25
20.0	91.67
25.0	97.80
28.0	98.13

此, 选用三辛基甲基溴化铵催化剂用量为 25.0 g, 即为反应体系总质量的 5%。

2.2.4 反应温度的影响

固定 N235 240 mL、碳酸二甲酯 240 mL、甲醇溶剂 120 mL、三辛基甲基溴化铵催化剂 25.0 g、反应时间 8 h, 考察反应温度对叔胺转化率的影响, 结果见表 6。

表 6 反应温度对叔胺转化率和产物性状的影响

Table 6 Influence of reaction temperature on conversion rate of tertiary amine and product properties

Temperature/℃	Conversion rate of tertiary amine/%	Property of product
90	58.33	Brown, bright, fluent
110	99.39	Brown, bright, sticky
130	93.84	Brown, bright, sticky
150	87.56	Brown without bright, black
180	79.03	Black paste

由表 6 可以看出, 在一定范围内, 随着反应温度的升高, 反应物活性增强, 有利于季铵化反应的进行, 叔胺转化率明显升高; 但是当温度超过 130 ℃后, 叔胺转化率反而逐渐下降, 所得产物发黑, 甚至呈膏状。可能原因是: 季铵盐的热稳定性很差^[17], 温度的升高导致热解加剧, 副产物不断增加。综合考虑, 为保证叔胺转化率和产品纯度, 选用反应温度 110 ℃为宜。

2.2.5 反应时间的影响

固定 N235 240 mL、碳酸二甲酯 240 mL、甲醇溶剂 120 mL、三辛基甲基溴化铵催化剂 25.0 g、反应温度 110 ℃, 考察反应时间对叔胺转化率的影响, 结果见表 7。

由表 7 可以看出, 随着反应时间的延长, 叔胺转化率逐渐增大, 当反应时间达到 8 h 后, 转化率趋于

表 7 反应时间对叔胺转化率的影响

Table 7 Influence of reaction time on conversion rate of tertiary amine

Time/h	Conversion rate of tertiary amine/%
2	62.19
4	86.67
6	97.76
8	99.39
10	99.45

平缓, 继续延长反应时间对转化率影响不大, 为此选用反应时间为 8 h。

2.3 转型

季铵盐中阴离子不同, 与油溶性大阳离子的缔合强弱也不相同^[18], HSO_4^- 的缔合能力明显强于 SO_4^{2-} 的缔合能力, 所以硫酸酸化过程有部分 HSO_4^- 进入有机相中。为保证转型后的季铵盐具有良好萃取性能, 经硫酸处理后需通过碱洗至中或弱碱性使部分 HSO_4^- 转化为 SO_4^{2-} , 在本实验中, 对 H_2SO_4 酸洗浓度和 NaOH 碱洗浓度进行了研究。结果表明, 当硫酸浓度过高时, HSO_4^- 更易交换进入有机相中; 而硫酸浓度过低时, 需要延长酸化时间以使反应充分进行, 同时将增加水相体积, 造成水的浪费。碱洗过程中, NaOH 浓度过高时, pH 值不易控制, 过量的 OH^- 进入有机相中, 使得季铵盐呈碱性, 稳定性较差; 相反, NaOH 浓度过低时, 需增加洗涤次数, 影响转型效率。综合考虑, 选用 3 mol/L H_2SO_4 酸洗, 0.6 mol/L NaOH 碱洗为宜。

2.4 萃取性能

2.4.1 单级萃取实验

为考察合成产物转型为 SO_4^{2-} 后对钨的萃取性能, 用按 50% SO_4^{2-} 季铵盐+30%仲辛醇+20%磺化煤油(体积分数, SO_4^{2-} 季铵盐含量约为 455 g/L)最适比例配制的有机相在 25 °C、相比 O/A=2:1 萃取模拟钨矿苏打浸出液(105.7 g/L WO_3 , 100 g/L Na_2CO_3), 萃取时间为 5 min, 分相时间为 8 min。分相完全后分别测量萃余液的体积和 WO_3 浓度, 计算萃取率。同时进行 3 组平行实验, 结果见表 8。

由表 8 可以看出, 50% SO_4^{2-} 季铵盐+30%仲辛醇+20%磺化煤油(体积分数)对模拟钨矿苏打浸出液的单级萃取率平均可达到 80.88%, 能够满足转型的要求。

2.4.2 饱和容量测定和萃取等温线的绘制

工业上, 萃钨后的负载有机相经反萃后得到的反萃液可直接用于制备仲钨酸铵(APT), 所以应尽可能地使反萃液中的 WO_3 浓度提高, 以减少 APT 的蒸发

量, 降低能耗, 同时方便 APT 的粒度控制, 而提高反萃液中 WO_3 浓度的主要途径之一是提高有机相中饱和萃钨容量^[19]。使用 N263 萃取时, 随着 N263 浓度的增加, 钨的萃取率和有机相饱和萃钨容量也随之增大, 但当 N263 浓度超过 400 g/L 后, 分相性能明显变差, 可见, 分相性能制约了 N263 浓度的提高, 从而限制了萃钨容量和反萃液中 WO_3 浓度的提高, 目前普遍采用最适比例组成为 350 g/L N263+20%(体积分数)仲辛醇+航空煤油作为萃取剂, 其饱和萃钨容量(以 WO_3 计)仅为 59.14 g/L^[20]。

从以上所述可以看出, 当采用 N263 萃钨时, 其分相性能限制了 N263 浓度的增加, 从而限制了有机相饱和萃钨容量的进一步提高, 造成有机相萃钨容量和反萃液中 WO_3 的浓度较低。因此, 在保证提高分相性能的前提下, 提高有机相萃取剂浓度是提高反萃液中的 WO_3 浓度的有效途径之一。

在本研究中有有机相采用最适比例组成为 50% SO_4^{2-} 季铵盐+30%仲辛醇+20%磺化煤油(体积分数, SO_4^{2-} 季铵盐约 455 g/L)作为萃取剂, 分相时间为 8 min, 可保证分相性能, 料液含 105.7 g/L WO_3 和 100 g/L Na_2CO_3 。用等相比法绘制萃取等温线, 如图 3 所示。实验中萃取相比 O/A=2:1, 萃取温度为 25 °C, 萃

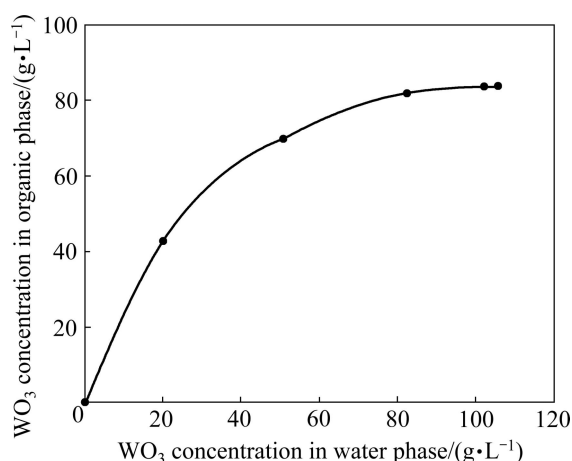


图 3 WO_3 的萃取等温线

Fig. 3 Extraction isotherm of WO_3

表 8 3 次平行实验萃取前后的相关数据

Table 8 Relevant extraction data of three parallel tests

Concentration of WO_3 in feed/(g·L ⁻¹)	Volume of feed/mL	Volume of extractant/mL	Concentration of WO_3 in raffinate/(g·L ⁻¹)	Volume of raffinate/mL	Extraction rate/%
105.7	25.0	50	21.25	25.0	79.90
105.7	25.0	50	19.08	24.5	82.31
105.7	25.0	50	20.67	25.0	80.44

表 9 N263 和合成产物性能的对比

Table 9 Performance of N263 and synthetic product

Extractant	Raw material	Step of transformation	Saturated loading capacity (for WO ₃) of extractant/(g·L ⁻¹)	Conversion rate of tertiary amine/%
N263	N235, methyl chloride	Washing with 3 mol/L H ₂ SO ₄ 8 times, washing with 2 mol/L NaOH twice, washing with 1 mol/L NaHCO ₃ 6 times, washing with 2 mol/L NH ₃ ·H ₂ O twice, every step costing 30 min	59.14	95
Synthetic product	N235, DMC	Washing with 2.5 mol/L H ₂ SO ₄ once, washing with 0.6 mol/L NaOH twice or 3 times, every step costing 10 min	83.92	99.39

取时间为 5 min。

由图 3 可以看出, 组成为 50%SO₄²⁻ 季铵盐+30% 仲辛醇+20%磺化煤油(体积分数, SO₄²⁻ 季铵盐约 455 g/L)的饱和容量为(以 WO₃ 计)为 83.92 g/L 左右, 与 N263 相比, 饱和容量提高了 41.90%, 较大程度地提高了反萃液中 WO₃ 浓度, 且分相性能优良。

2.4.3 N263 和合成产物的性能对比

在本研究中对合成原料、转型步骤以及饱和容量等方面与目前常用的季铵盐萃取剂 N263 进行对比, 结果如表 9 所列。

由表 9 可以看出, 本产品具有以下优越性: 在合成原料方面在本研究中采用绿色环保原料碳酸二甲酯替代有毒物质氯甲烷与 N235 反应, 转化率可达到 99.39%, 高于原有 N263 合成工艺的转化率; 在转型方面本产品只需经过 H₂SO₄ 酸洗和 NaOH 碱洗两个步骤便可实现充分转型, 与 N263 转型过程相比, 大大提高了生产效率; 在应用方面, 本产品转型产物按 50%(体积分数)配比, 其饱和容量与 N263 相比增加了 41.90%, 便于得到高 WO₃ 浓度的反萃液, 使后续蒸发结晶 APT 蒸发量减少、能耗降低。

3 结论

1) 在三辛基甲基溴化铵的催化作用下, 采用碳酸二甲酯替代传统工艺中的氯甲烷有害试剂与 N235 合成甲基碳酸酯季铵盐, 叔胺转化率达到 99.39%。

2) 甲基碳酸酯季铵盐经 H₂SO₄ 酸洗、NaOH 碱洗后可转型为 SO₄²⁻ 季铵盐, 按 50%SO₄²⁻ 季铵盐+30% 仲辛醇+20%磺化煤油(体积分数)最适比例配制有机相, 在 25 ℃下, 以相比 O/A=2:1 萃取含 105.7 g/L WO₃ 和 100 g/L Na₂CO₃ 的模拟钨矿苏打浸出液, 萃取时间

为 5 min, 单级萃取率可达 80.88%。有机相饱和萃钨量(以 WO₃ 计)为 83.92 g/L, 与 N263 相比, 提高了 41.90%, 较大程度地提高了反萃液中 WO₃ 浓度, 使后续蒸发结晶 APT 蒸发量减少、能耗降低。

3) 甲基碳酸酯季铵盐的合成工艺绿色环保、设备要求低, 转型方便, 转型后萃取容量较大、分相性能优良, 与目前常用的季铵盐萃取剂 N263 相比, 具有广阔应用前景。

REFERENCES

[1] 袁承业, 邹震中, 陈耀焕, 夏家治, 周莉影, 涂通源, 严金英, 林芳乐. 季铵型萃取剂 N263 的合成研究[J]. 化学试剂, 1984, 6(1): 1-7.
YUAN Cheng-ye, ZOU Zhen-zhong, CHEN Yao-huan, XIA Jia-zhi, ZHOU Li-ying, TU Tong-yuan, YAN Jin-ying, LIN Fang-le. The study of synthesis of quaternary ammonium type extractants N263[J]. Chemical Reagents, 1984, 6(1): 1-7.

[2] 朱茂电, 刘绍英, 贾树勇, 王公应. 碳酸二甲酯甲基化反应催化剂和反应机理研究进展[J]. 化学试剂, 2012, 34(7): 615-619.
ZHU Mao-dian, LIU Shao-ying, JIA Shu-yong, WANG Gong-ying. Progress of catalysts and reaction mechanisms of the methylation reaction with dimethyl carbonate[J]. Chemical Reagents, 2012, 34(7): 615-619.

[3] 姜荻秋, 周淑晶. 碳酸二甲酯作甲基化试剂合成取代苯甲醚的研究进展[J]. 化学工程与装备, 2012, 8: 151-154.
JIANG Di-qiu, ZHOU Shu-jing. Progress in study of synthesis of methyl-phenoxide with dimethyl carbonate as methylating agent[J]. Chemical Engineering and Equipment, 2012, 8: 151-154.

[4] 郑园, 田军, 吴立霞, 谭美珊, 刘小平, 杨乐敏, 倪春林. 溴化苄基取代吡啶类季铵盐的制备和抗菌性能[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(3): 370-373.
ZHENG Yuan, TIAN Jun, WU Li-xia, TAN Mei-shan, LIU

- Xiao-ping, YANG Le-min, NI Chun-lin. Synthesis and antibacterial properties of benzyl substituted pyridine bromide quaternary ammonium salts[J]. Chemical Research and Application, 2010, 22(3): 370–373.
- [5] 赵丽娟, 韩相恩, 钱露露. 甲基化试剂碳酸二甲酯的应用研究[J]. 化工中间体, 2011(8): 44–46.
- ZHAO Li-juan, HAN Xiang-en, QIAN Lu-lu. Recent progress of dimethyl carbonate as methylation reagent[J]. Chemical Intermediate, 2011(8): 44–46.
- [6] 李波, 宋淑群, 汪志国. 碳酸二甲酯发展现状及前景[J]. 精细石油化工进展, 2011, 12(6): 38–40.
- LI Bo, SONG Shu-qun, WANG Zhi-guo. Development and application prospect of dimethyl carbonate[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2011, 12(6): 38–40.
- [7] 舒婷, 李光兴. 碳酸二甲酯作甲基化试剂的研究进展[J]. 化工中间体, 2008(1): 20–23.
- SHU Ting, LI Guang-xing. Progress in study of dimethyl carbonate as methylating reagent[J]. Chemical Intermediate, 2008(1): 20–23.
- [8] 董燕敏, 尹振燕, 程琦, 陈兴权, 赵天生. 碳酸二甲酯作甲基化试剂合成 2, 6-二氯苯甲醚[J]. 精细化工, 2010, 27(7): 667–671.
- DONG Yan-min, YIN Zhen-yan, CHENG Qi, CHEN Xing-quan, ZHAO Tian-sheng. Synthesis of 2, 6-dichloroanisole with dimethyl carbonate as methylating agent[J]. Fine Chemicals, 2010, 27(7): 667–671.
- [9] 谢建刚, 吴承尧, 李树白, 权静, 郑妍, 朱利民. 碳酸二甲酯作甲基化试剂催化合成 2-甲硫基苯并噻唑[J]. 化学试剂, 2010, 32(9): 779–782.
- XIE Jian-gang, WU Cheng-yao, LI Shu-bai, QUAN Jing, ZHENG Yan, ZHU Li-min. Synthesis of 2-(methylthio) benzothiazole by methylation of 2-mercaptobenzothiazole with dimethyl carbonate via phase-transfer catalytic reaction[J]. Chemical Reagents, 2010, 32(9): 779–782.
- [10] 耿涛, 李秋小, 於水新, 姜亚洁, 王伟. 甲基碳酸酯季铵盐及其衍生物的研究进展[J]. 日用化学工业, 2010, 40(1): 44–47.
- GENG Tao, LI Qiu-xiao, YU Shui-xin, JIANG Ya-jie, WANG Wei. Recent progress in study of quaternary methyl carbonate and its derivatives[J]. China Surfactant Detergent and Cosmetics, 2010, 40(1): 44–47.
- [11] 李秋小, 李运玲, 张明慧, 李明, 候素珍, 李永胜. 一种脂肪叔胺季铵盐衍生物的合成方法: 中国, CN 1939889A[P]. 2008–04–23.
- LI Qiu-xiao, LI Yun-ling, ZHANG Ming-hui, LI Ming, HOU Su-zhen, LI Yong-sheng. A synthesis method of using tertiary aliphatic amine of quaternary ammonium salt derivatives: China, CN 1939889A[P]. 2008–04–23.
- [12] XU Bao-cai, HAN Fu, SHUI Jin-huan, ZHOU Ya-wen. Synthesis and characterization of lauryl trimethyl ammonium surfactants with new counter anion types[J]. J Surfact Deterg, 2009, 12: 351–354.
- [13] 耿涛, 李秋小, 姜亚洁, 王伟. 甲基碳酸酯季铵盐的合成与表征[J]. 精细化工, 2010, 27(6): 537–541.
- GENG Tao, LI Qiu-xiao, JIANG Ya-jie, WANG Wei. Synthesis and characterization of quaternary ammonium salts methyl carbonate[J]. Fine Chemicals, 2010, 27(6): 537–541.
- [14] LIU Hong-qin, LI Fei, XU Bao-cai, ZHANG Gui-ju, HAN Fu, ZHOU Ya-wen, XIN Xiu-lan, XU Bo. Synthesis, characterization and properties of new lauryl amidopropyl trimethyl ammoniums[J]. J Surfact Deterg, 2012, 15: 709–713.
- [15] JIANG Ya-jie, GENG Tao, LI Qiu-xiao. Synthesis of quaternary ammonium salts with novel counter ions[J]. J Surfact Deterg, 2012, 15: 67–71.
- [16] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989: 176–178.
- LU Yong-quan, DENG Zhen-hua. Practical infrared spectrum analysis[M]. Beijing: Electronic Industry Press, 1989: 176–178.
- [17] 郭震中, 严金英, 蔡起秀, 周莉影, 潘柏熙, 陈耀焕. 季铵型 N263 的基本性能[J]. 化学试剂, 1984, 6(1): 8–11.
- WU Zhen-zhong, YAN Jin-ying, CAI Qi-xiu, ZHOU Li-ying, PAN Bo-xi, CHEN Yao-huan. The basic properties of the quaternary ammonium typed N263[J]. Chemical Reagents, 1984, 6(1): 8–11.
- [18] 陈耀焕, 盛怀禹. 季铵盐萃取剂 N263 的纯化、转型和分析研究[J]. 化学试剂, 1984, 6(1): 12–15.
- CHEN Yao-huan, SHENG Huai-yu. The transformation, purification analysis of quaternary ammonium salt extractant N263 of the study[J]. Chemical Reagents, 1984, 6(1): 12–15.
- [19] 关文娟, 张贵清. 用季铵盐从模拟钨矿苏打浸出液中直接萃取钨[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7): 1756–1762.
- GUAN Wen-juan, ZHANG Gui-qing. Extraction of tungsten from simulated autoclave-soda leaching liquor of scheelite with quaternary ammonium salt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(7): 1756–1762.
- [20] 张贵清. 从碱性介质中萃取钨制取纯钨酸铵溶液的研究[D]. 长沙: 中南大学, 1994: 26–48.
- ZHANG Gui-qing. The study of tungsten extraction from alkaline media to produce ammonium tungsten[D]. Changsha: Central South University, 1994: 26–48.

(编辑 陈卫萍)