

研究简报

高纯胆碱的制备

王 伟, 张新胜

(化学工程联合国家重点实验室(华东理工大学)上海 200237)

关键词: 氯化胆碱; 离子交换树脂; 提纯; 电解

中图分类号: TQ 113.7⁺9

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) S1-105-05

Preparation of high-pure choline

WANG Wei, ZHANG Xinsheng

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

Abstract: Choline chloride is one of the raw materials to produce high-pure choline. The choline chloride solution contains many kinds of metal ions such as Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} and so on. Metal ion has a bad influence on the quality of high-pure choline. WU64-H resin was used to eliminate the metal ions in choline chloride. The effects of transformation agent, flow rate and concentration were investigated. Experimental result indicated that, the electron-grade tetramethylammonium hydroxide was the best transformation agent, the best flow rate was 5 times as bed volume rate in an hour and the optimal concentration was $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Under these optimal conditions, the concentrations of metal ions were significantly decreased. Choline was prepared by electrolysis. The current density was $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ and the temperature was 50°C . After electrolysis, the contents of metal ions were below $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, and came up to the requirements.

Key words: choline chloride; ion exchange resin; purification; electrolysis

引 言

随着微电子工业的迅速发展^[1], 对超净高纯试剂的需求量越来越大, 其纯度要求也越来越高。超净高纯试剂是超大规模集成电路制作过程中的关键性基础化工材料之一, 主要用于芯片的清洗和腐蚀, 它的纯度和洁净度对集成电路的成品率、电性能及可靠性都有着十分重要的影响。胆碱在化学上称为(β -羟乙基)三甲基氨的氢氧化物, 它是离子化合物, 是一种强有机碱。胆碱具有下列特性: (1) 加热后大部分分解为三甲胺和乙二醇^[2]; (2)

本身是有机强碱, 在水中完全电离, 金属含量低。胆碱的特性使其在化工生产及半导体领域中得到广泛的应用。离子膜电解法^[3]由于工艺设备简单, 三废排放少, 是较绿色的生产工艺。此方法得到的产品杂质含量低, 能达到电子领域的应用要求。氯化胆碱是电解法合成胆碱的主要原料, 氯化胆碱提纯后, 通过电解-电渗析的方法可以电解合成高纯胆碱。故氯化胆碱原料中金属离子的含量直接关系到胆碱的纯度。氯化胆碱中的金属离子主要包括 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等, 去除这些杂质的主要方法有精馏法、重结晶法、超临界萃取法、膜技术

2008-11-10 收到初稿, 2008-11-22 收到修改稿。

联系人: 张新胜。第一作者: 王伟 (1983-), 女, 硕士研究生。

Received date: 2008-11-10.

Corresponding author: Prof. ZHANG Xinsheng. E-mail: xszhang@ecust.edu.cn

和离子交换树脂法^[4-5]等。离子交换树脂法是目前国际上发达国家普遍采用的方法,该法的优点是处理能力强,分离效率高,尤其适用于性质相近的离子之间的分离。本文采用优选出的WU64-H型树脂对原料进行提纯,探讨不同操作条件对金属离子的去除情况,得出最佳的操作参数。

1 实验材料和方法

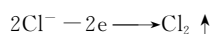
1.1 实验材料和仪器设备

WU64-H型阳离子交换树脂,氯化胆碱固体,ICS-1000型离子色谱仪(美国戴安公司),100 ml聚氯乙稀容量瓶,两室一膜电解槽,CMF型阳离子交换膜,MILLIPORE超纯水系统等。

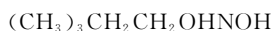
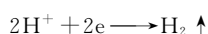
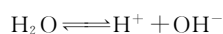
1.2 实验原理

采用两室一膜电解法制备胆碱。将原料氯化胆碱置于阳极室中,阴极室中为超纯水。当在两极间通电以后,阳极室中氯离子在阳极上失去电子析出氯气,而胆碱阳离子在电场力的作用下透过阳离子交换膜进入阴极室。阴极室中的水分子在阴极上得到电子还原为氢气,并产生氢氧根离子。后者同阳极室迁移来的胆碱阳离子结合成胆碱。电离和电化学反应为:

阳极室



阴极室



整个电解槽中的反应方程式为



1.3 氯化胆碱原料提纯

将预处理好的一定体积的树脂装柱,以酸-碱-酸的步骤对树脂进行洗涤,后用超纯水洗至中性,按照实验步骤对树脂进行转型后对氯化胆碱溶液进行提纯,流出液用聚氯乙稀容量瓶接收,并用离子色谱^[6]测定流出液中各金属离子的含量。比较离子交换树脂对原料中主要金属离子的选择性^[7] ($\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$),由结果可知,离子交换树脂对钠离子的选择性最低,分析结果也证实,钠离子去除较好的情况下,其他金属离子的含量均可降到很低,举例如表1两组数据所示。故实验主要考察钠离子的去除情况。氯化胆碱原料液中钠离子的含量约为 $17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。树脂体积为 57 ml。工业级高纯胆碱的纯度要求为 45% 的胆碱水溶液中金属离子的含量要低于 $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,换算后, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化胆碱原料中金属离子的含量要低于 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3.1 转型剂的选择 将预处理好的树脂分别用分析纯盐酸和电子级四甲基氢氧化铵转型,将 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化胆碱溶液以每小时 5 倍床层体积的流速流过转型后的树脂,收集流出液,分析其中钠离子的含量,以流出液体积为横坐标和钠离子浓度为纵坐标作图。

1.3.2 流速对提纯的影响 原料氯化胆碱的浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,树脂用电子级四甲基氢氧化铵转型后,控制原料分别以每小时 3 倍、5 倍床层体积的流速流过阳离子交换树脂,收集流出液,分析其中钠离子的含量,以流出液体积为横坐标和钠离子浓度为纵坐标作图。

1.3.3 料液初始浓度对提纯的影响 将浓度为 1、2、3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化胆碱以每小时 5 倍床层体积的流速流过阳离子交换树脂,收集流出液,分析其中钠离子的含量,以流出液体积为横坐标和钠离子浓度为纵坐标作图。

表 1 提纯后原料中各金属离子的含量

Table 1 Contents of metal ions in choline chloride after purification

No.	$\text{Na}^+ / \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{K}^+ / \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Mg}^{2+} / \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Ca}^{2+} / \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
1	84	42	<10	35
2	42	19	<10	<10

1.4 电解法制备胆碱

采用两室一膜法制备胆碱, 将提纯好的原料置于阳极室中, 阴极室中为超纯水。电解温度为 50°C , 电流密度为 $1000\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 不同转型剂对提纯的影响

WU64-H 型阳离子交换树脂经过预处理后为 H 型^[6], 此时树脂具备一定的酸性, 大大限制了其使用条件。如在使用 H 型阳离子交换树脂处理胆碱碳酸盐时, 由于氢离子会与碳酸根反应, 生成二氧化碳气体, 导致树脂床层鼓泡, 从而影响液体的流动分布, 导致局部沟流严重, 影响金属离子的去除, 而且实验所用盐酸为分析纯盐酸, 纯度达不到电子级的要求, 其中 15% 的盐酸中钠离子含量为 $5.43\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 不可避免地会影响提纯效果^[8], 如图 1 所示, 而且 H 型树脂不能广泛使用于其他胆碱盐尤其是碳酸盐及碳酸氢盐的提纯。

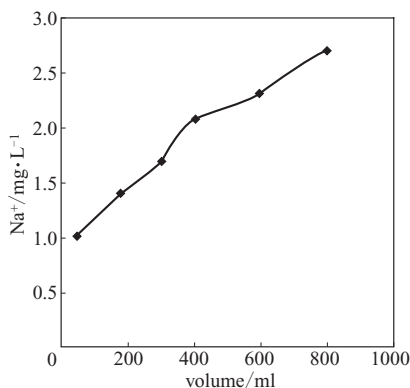


图 1 盐酸转型后的提纯效果

Fig. 1 Effect of purification with HCl transformation

在实验室现有转型剂的条件下, 初试阶段采用电子级四甲基氢氧化铵对树脂进行转型, OH^- 与 H^+ 能够完全反应, 保证树脂完全转变为 TMA^+ 型, 同时转型剂中含有非常少 ($1.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, ICP-MS) 的金属离子, 保证了转型剂的纯度, 如图 2 所示。但是在提纯过程中不可避免地会使原料氯化胆碱中引入 TMA^+ 离子。故必须强调的是, 使用的转型剂必须要保证树脂几乎完全转化为所需要的类型, 否则在处理过程中会存在离子泄漏, 导致穿透体积减小, 而且必须保证转型过程中不引入其他杂质离子。所以在今后氯化胆碱的提纯中, 可以考虑采用高纯胆碱对树脂进行转型。

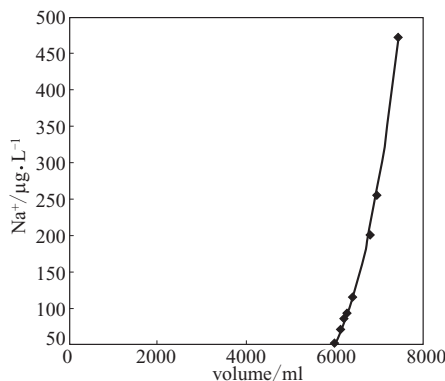


图 2 电子级四甲基氢氧化铵转型后的提纯效果
Fig. 2 Effect of purification with electron-grade TMAH transformation

2.2 不同流速对提纯的影响

比较图 3、图 4 可以发现, 随流速加快, 穿透时间缩短, 穿透体积减小, 且离子增加速度加快。

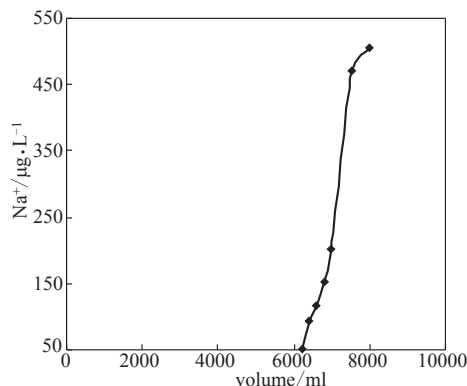


图 3 每小时 3 倍床层体积流速提纯效果
Fig. 3 Effect of purification with 3 times as bed volume flow rate

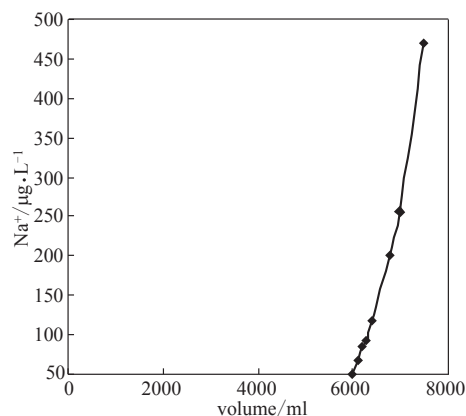


图 4 每小时 5 倍床层体积流速提纯效果
Fig. 4 Effect of purification with 5 times as bed volume of flow rate

因为料液中金属离子含量较低, 决定交换反应的主要是膜扩散速度。为了进行有效的交换, 操作时须使两相有充分的接触时间, 即液相流速不应太快, 否则树脂外层液膜虽然减薄了, 但离子与树脂接触时间短, 来不及交换。同时流速太快时, 流体阻力也会大, 树脂层上下压差大, 树脂颗粒承受的压强也越高; 而过慢的处理流速会使操作周期太长。由此得出最佳流速为每小时 5 倍床层体积。

2.3 不同料液初始浓度对提纯的影响

由图 5~图 7 可以看出, 当处理原料的体积较小时, 3 种浓度下钠离子的去除效果都很好, 随着处理量的增加, 各种浓度下流出液中钠离子的含量逐渐增大, 而且浓度越大钠离子含量增加的幅度越大。 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 穿透体积大约为 6200 ml, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时约为 6000 ml, 而 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 原料浓度时为 5500 ml。

随着料液中交换离子浓度降低, 穿透时间延长, 穿透体积增加, 穿透宽度也增加了, 主要是因为随着料液浓度降低, 树脂内外浓度差减小, 传递推动力减小, 传质速率降低了。

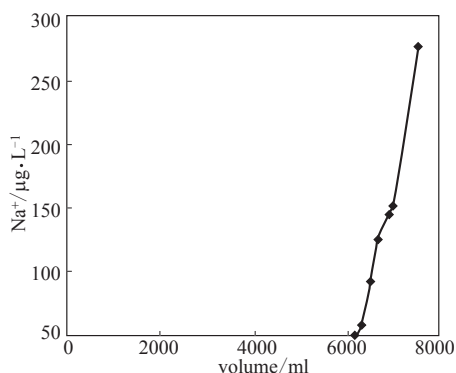


图 5 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 料液提纯效果

Fig. 5 Effect of purification with $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ choline chloride

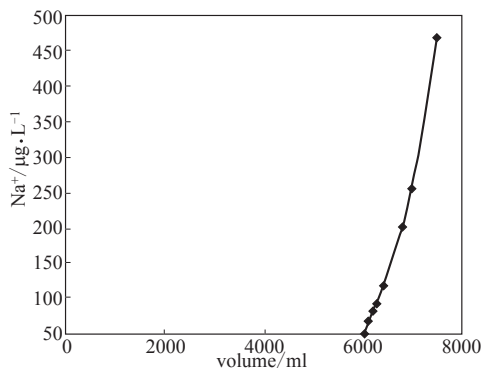


图 6 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 料液提纯效果

Fig. 6 Effect of purification with $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ choline chloride

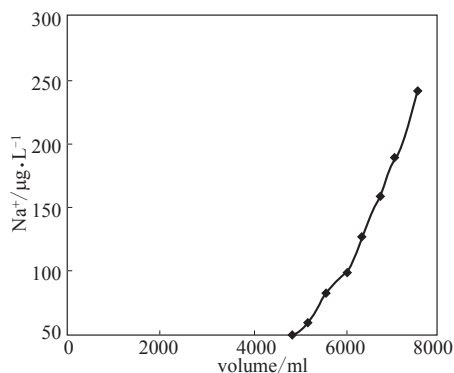


图 7 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 料液提纯效果

Fig. 7 Effect of purification with $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ choline chloride

原料浓度低, 提纯效果比较好, 这是因为原料中相应预交换的金属离子含量也低了, 交换柱的利用率提高了。考虑到树脂的操作条件及流体阻力等问题, 选用原料浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.4 产品胆碱的纯度及其影响因素

在最佳操作条件下提纯氯化胆碱后, 其溶液中金属离子的含量均能降到 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。在此条件下, 采用两室一膜电解装置对提纯后的氯化胆碱进行电解, 电流密度为 $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 电解温度为 50°C 。电解结束后, 产品胆碱中金属离子的含量仍然比较高, 其中钠离子的含量在 $230 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 这可能是由于电解装置在使用前未彻底清洗干净, 使用过程中受到污染所致, 超净高纯试剂的制备应在超净系统中进行。在此基础上将电解后的产品在最优条件下进行树脂提纯, 提纯后 45% 的产品胆碱中金属离子的含量均可降到 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 其中钠离子含量可降至 $42 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到工业级高纯胆碱的纯度要求。

3 结 论

(1) 用电子级四甲基氢氧化铵对树脂进行转型后, 氯化胆碱中金属离子的去除效果显著, 钠离子含量可降至 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 穿透体积也增加了, 故最佳转型剂选用电子级四甲基氢氧化铵。

(2) 随流速加快, 穿透时间缩短, 穿透体积减小。而且处理流速增大, 金属离子含量增加的幅度较快。为了进行有效的交换, 操作时须使两相有充分的接触时间。过快的原料流速处理效果不好, 而过慢的处理流速操作周期太长。由此得出最佳流速为每小时 5 倍床层体积。

(3) 随着料液中交换离子浓度降低, 穿透时间延长, 穿透体积增加。而浓度增大时金属离子穿透体积减小, 金属离子含量增加的幅度较快。原料浓度低, 原料中相应预交换的金属离子的含量低, 交换柱的利用率提高, 提纯效果比较好。但考虑到树脂能处理的原料总量、操作条件及流体阻力等问题, 选用原料浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4) 将提纯后的氯化胆碱在两室一膜电解槽中进行电解, 合成的胆碱产品因电解装置的污染, 金属离子含量仍然比较高, 在此基础上将产品进行树脂提纯, 提纯后产品中金属离子的含量均在 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 达到工业上高纯胆碱的纯度要求。

References

- [1] Gu Min (顾民), Lü Jinglan (吕静兰), Liu Jiangli (刘江丽). Electronic Chemicals (电子化学品). Beijing: China Petrochemical Press, 2006: 249-252
- [2] Yang Yongming (杨永明), Lu Dexun (卢德勋), Zhen Yuguo (甄玉国). Choline and application. *Feed Read Extensively* (饲料博览), 2001, **3**: 38-41
- [3] Wang Hongge (王宏葛), Zhang Xinsheng (张新胜). Preparation method for tetramethyl ammonium hydroxide and application. *Chemical Production and Technology* (化工生产与技术), 2006, **13** (5): 37-39
- [4] Honing H J, Geigel S. Method for purifying hydrogen peroxide: US, 5232680. 1993
- [5] Sugihara . Process for purification of hydrogen peroxide: US, 5614165. 1997
- [6] Lin Huaying (林华影), Zhang Qiong (张琼), Sheng Lina (盛丽娜), Li Yidan (李一丹), Lin Yao (林瑶). Simultaneous determination of ten sorts of cation in water by ion chromatography. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology* (中国卫生检验检疫杂志), 2005, **15** (8): 920-922
- [7] Jiang Zhixin (姜志新), Song Zhengxiao (宋正孝). Ion Exchange and Separation Engineering (离子交换分离工程). Tianjin: Tianjin University Press, 1993: 43-60
- [8] Shang Yuzhen (尚玉珍), Song Yilan (宋怡兰). Influence of NaOH degree of purity for anion resin regeneration and water treatment. *North China Electric Power* (华北电力技术), 2001, **10**: 22-27