

文章编号:1673-5005(2006)04-0114-04

液体阳离子醚化剂合成工艺的优化

姜翠玉, 张春晓, 宋林花

(中国石油大学 化学化工学院, 山东 东营 257061)

摘要:阳离子醚化剂(CHPTMAC)是淀粉等天然高分子进行阳离子改性的重要单体。阳离子醚化剂产品溶液中副产物对下游产品性能有不同程度的影响。考察了双季铵盐对产品性能的影响。结果表明,当 n (环氧氯丙烷): n (三甲胺)=1.05, pH值为8.5, 分段进行反应, 10~15℃反应1 h, 35~40℃反应2 h时, 反应收率可超过97%, 并最大程度地降低了双季铵盐等副产物的生成。合成得到的产品粗溶液采用真空恒沸载汽蒸馏的方法进行精制, 精制后的产品中 w (CHPTMAC)=69%, w (环氧氯丙烷)≤0.0005%, w (二氯丙醇)≤0.0015%, w (双季铵盐)<1%。

关键词:3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵; 阳离子醚化剂; 环氧氯丙烷; 双季铵盐; 性能; 收率

中图分类号:TE 665.5

文献标识码:A

Optimization of synthetic process of aqueous cationic etherifying agent

JIANG Cui-yu, ZHANG Chun-xiao, SONG Lin-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum,
Dongying 257061, Shandong Province, China)

Abstract: Cationic etherifying agent (CHPTMAC) is an important agent to etherify natural polymers such as starch. The by-product content in cationic etherifying agent has influences of different degree on the performance of downstream products. The effect of high content of diquaternary salt on the stability of the product was studied. The results show that the ratio of epichlorohydrin (ECH) to trimethylamine is 1.05, the reaction was carried out by one hour under the condition with the pH of 8.5 and the temperature zone of 10~15℃, and by two hours with the temperature of 35~40℃. The reaction yield was more than 97% and the by-product content of diquaternary salt was lowered enormously. The product was purified by the method of vapor distillation in vacuum status. The optimal product was obtained. The mass fraction of CHPTMAC is 69%, the mass fraction of ECH, dichlorohydrin is less than or equal to 0.0005%, 0.0015% respectively, and the mass fraction of diquaternary salt is less than 1%.

Key words: 3-chloro-2-hydroxypropyl-trimethylammonium chloride; cationic etherifying agent; epichlorohydrin; diquaternary salt; performance; yield

液体阳离子醚化剂 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTMAC)由叔胺或叔胺盐与环氧氯丙烷(ECH)在水相体系中反应制得^[1-2]。其主要杂质有残余ECH, 副产物有1,3-二氯-2-丙醇(DCP)、双季铵盐(Diquat)和2,3-二羟丙基三甲基氯化铵(Diol)等。其中,环氧氯丙烷和1,3-二氯-2-丙醇是淀粉的高效交联剂,少量存在就会严重影响阳离子淀粉的性能。现有的合成工艺^[3-6]多采用三甲胺盐酸盐过量的办法,以降低环氧氯丙烷和1,3-二氯-2-丙醇的含量,而没有考虑双季铵盐的影响。笔者对双季铵

盐等副产物的生成进行研究,以建立准确的分析方法,优化合成反应条件,提高液体阳离子醚化剂的质量。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

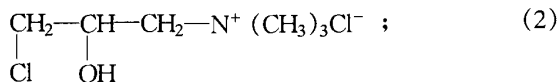
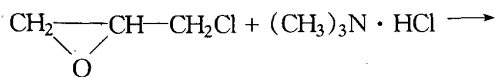
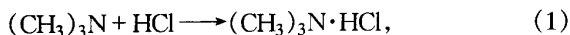
试剂有:环氧氯丙烷、浓盐酸、无水三甲胺(均为工业品)。仪器包括:电动搅拌器、滴液漏斗、三颈烧瓶、HP-6890型气相色谱仪和HP-1050型液相色谱仪(美国惠普公司生产)。

收稿日期:2006-02-08

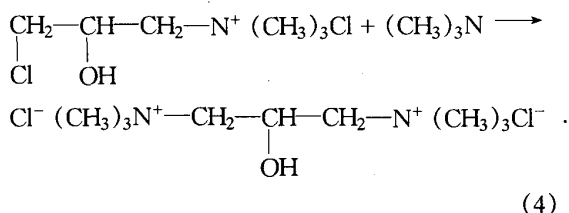
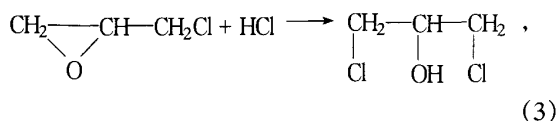
作者简介:姜翠玉(1965-),女(汉族),山东海阳人,副教授,硕士,主要从事石油精细化学品、水处理剂等的研究。

1.2 反应原理

主反应为



副反应为



1.3 合成

在装有电动搅拌器、滴液漏斗和温度计的三口烧瓶中加入定量的浓盐酸,缓慢通入无水三甲胺,控制反应温度小于 50 ℃,反应完成后再用三甲胺调节体系的 pH 值。

取一定量的三甲胺盐酸盐溶液至三口烧瓶中,首先将反应温度控制在低温,搅拌,同时滴加需要量的环氧氯丙烷,反应一段时间后,将反应温度升高,在较高温度下继续反应至体系的 pH 值达到 6.5,然后滴加盐酸(31%)控制体系 pH=6,停止反应。分析粗溶液中醚化剂和各杂质含量,计算反应收率。

1.4 检测方法

有效活性物 CHPTMAC 的含量采用美国 Dow Chemical 公司(季铵型醚化剂的主要生产商)提供的方法分析。 $w(\text{ECH})$ 和 $w(\text{DCP})$ 采用气相色谱法分析^[6]。由于各季铵盐副产物在产品溶液中的含量均较小(0.5%~2%),传统的化学分析方法满足不了分析精度的要求。它们在气相色谱的条件下发生分解而不能气化,严重污染气相色谱柱而得不到理想结果,所以采用高效液相色谱法分析。

液相色谱仪 HP1050 操作条件如下:柱子为 C-18 反相柱,流动相采用离子对色谱试剂,检测器为折光率检测器;采用超声波脱气,泵压力为 20 MPa;流动相流量为 1.5 mL/min;进样量为 1.5 μL ;离子对色谱试剂由 3.98 g 1-辛磺酸 + 116 g 高氯酸钠 + 约 132 g 甲醇 + 1 750 g 高纯水混合配制而成,用

0.45 μm 滤纸过滤,然后用超声波脱气 15 min。

具体步骤如下:开启液相色谱仪,调整好检测器和工作站,先用质量分数为 5% 的的甲醇水溶液(同样过滤和脱气)冲洗柱子至非活性,然后换成离子对色谱试剂,调整泵压力为 20 MPa,控制流动相流量在 1.5 mL/min,待基线稳定后,进样品 1.5 μL 得到色谱图。以异丙醇为内标物,根据峰面积换算可得各组分的质量分数,计算公式为

$$w_i = f_i \frac{A_i m_s}{A_s m}$$

式中, w_i 为被检测物质的质量分数; f_i 为被检测物质的校正因子; A_i 和 A_s 分别为被检测物质和内标物的峰面积; m_s 和 m 分别为进样中内标物质量和进样质量。

组分定性可由美国陶氏公司的产品组成确定。

1.5 CHPTMAC 的结构表征

图 1 是产品的红外光谱图。由图 1 可以看出,在 3 000 cm^{-1} 以上存在形成氢键的 O—H 伸缩振动吸收峰,1 480 cm^{-1} 附近存在 C—H 弯曲振动吸收峰,1 000~1 100 cm^{-1} 存在 C—N 伸缩振动吸收峰。

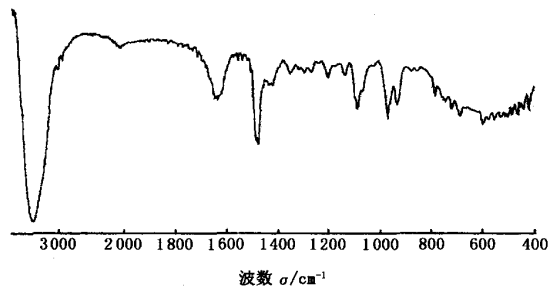


图 1 CHPTMAC 的红外光谱图

2 结果及其分析

2.1 季铵盐副产物对产品性能的影响

双季铵盐没有可以和淀粉中羟基反应的基团,对阳离子淀粉生产来说是一种无效成分,它的存在改变了醚化剂体系中固性物的含量,由此改变了液体醚化剂产品的结晶点。产品的固含量与产品结晶点的关系见表 1。

由表 1 数据可以看出,随着固含量的增大,产品中双季铵盐的含量增大,产品的结晶温度也在逐渐升高。由于我国绝大部分地区冬季温度在 -10 ℃ 以下,双季铵盐含量较高时,室温下产品就会有结晶析出,必然导致有效组分一起结晶析出。所以有效固含量为 69% 的产品,无效季铵盐的含量小于 1% 时,才能符合使用要求。

表 1 产品的固含量与产品结晶点的关系

固含量 $w/\%$	$w(\text{CHPTMAC})$ $\%$	$w(\text{Diquat})/\%$	结晶温度 $\theta/^\circ\text{C}$
69.4	68.8	0.3	-20
70.0	69.0	0.6	-13
71.1	69.1	1.6	-7
71.9	69.3	2.1	-1
73.0	69.4	3.0	+7

2.2 副产物双季铵盐的控制

环氧氯丙烷和 1,3-二氯-2-丙醇易和淀粉等发生交联,严重影响阳离子淀粉的性能。但是,由于环氧氯丙烷和 1,3-二氯-2-丙醇可以采用汽提精馏的方法除去,而各种季铵盐在精馏过程中不能去除,所以在合成过程中控制它们的生成是提高产品质量和降低生产成本的关键。

该合成反应的影响因素主要有反应温度、反应时间和反应物配比。按 $L_9(3^3)$ 表进行正交试验,由极差分析可知这 3 个因素中 $n(\text{ECH}):n(\text{NMe}_3\cdot\text{HCl})$ 的影响最大,其次是反应的起始 pH 值,而反应温度对反应收率的影响最小。

2.2.1 环氧氯丙烷与盐酸三甲胺配比的确定

在反应起始 pH 值为 8.0~8.5,反应温度为 10~15 $^\circ\text{C}$ 的条件下, $n(\text{ECH}):n(\text{NMe}_3\cdot\text{HCl})$ 对反应的影响见表 2。

表 2 $n(\text{ECH}):n(\text{NMe}_3\cdot\text{HCl})$ 对反应的影响

$n(\text{ECH}):n(\text{NMe}_3\cdot\text{HCl})$	反应收率 $y/\%$	$w(\text{DCP})$ $\%$	$w(\text{Diquat})$ $\%$
0.9	97.2	0.95	2.65
0.95	96.8	1.30	1.80
1.0	95.4	1.95	0.87
1.05	97.5	3.01	0.36
1.1	98.4	3.76	0.23

由表中数据可知,当 $n(\text{ECH}):n(\text{NMe}_3\cdot\text{HCl})=1$ 时,反应收率最低,两种反应物中的任何一种过量都可使反应收率提高;当环氧氯丙烷过量时,DCP 的质量分数呈上升趋势,同时 Diquat 的质量分数呈明显的下降趋势;而当盐酸三甲胺过量时,容易生成较多的双季铵化合物 Diquat。考虑到 DCP 和 ECH 用汽提的工艺较易除去,而双季铵化合物 Diquat 等很难去除,故综合反应收率和各副产物含量考虑,确定 $n(\text{ECH}):n(\text{NMe}_3\cdot\text{HCl})=1.05$ 较为适当。

2.2.2 pH 值的确定

在 $n(\text{ECH}):n(\text{NMe}_3\cdot\text{HCl})$ 为 1.05,反应温度 15 $^\circ\text{C}$ 时,改变反应体系的起始 pH 值,结果见表 3。

由表中数据可见,反应体系起始 pH 值为 6.5~8.0 时,对反应收率的影响相对较小,而对 DCP 和

Diquat 影响较大。随着 pH 值的增大,DCP 的质量分数逐渐减小,而 Diquat 的质量分数逐渐增大。环氧氯丙烷在酸性条件下很易水解生成 DCP;在碱性条件下,由于过量三甲胺的存在导致双季铵化合物的生成;在中性条件下,反应速度慢,反应时间很长,在经济上不可行。综合考虑 DCP 的后处理成本及双季铵化合物的含量,反应起始 pH 值为 8.0~8.5 较为适当。

表 3 反应体系起始 pH 值对反应的影响

pH 值	反应收率 $y/\%$	$w(\text{DCP})/\%$	$w(\text{Diquat})/\%$
6.5	95.0	4.22	0.12
7.0	95.2	3.34	0.15
7.5	96.1	3.20	0.25
8.0	97.7	3.11	0.31
8.5	96.5	2.82	0.36
9.0	94.7	2.01	1.21

2.2.3 反应温度的确定

该反应的主反应为三甲胺对 ECH 的亲核取代反应,主要的副反应为 Cl^- 对 ECH 的亲核取代反应,二者为一对竞争反应。提高主反应速率,控制副反应速率,对提高反应选择性,降低副产物 DCP 的含量有利。由于三甲胺和 Cl^- 在不同温度下反应活性存在差别,因此,采用分段控制反应温度,以达到抑制副反应,降低副产物含量的目的。

在 $n(\text{ECH}):n(\text{NMe}_3\cdot\text{HCl})=1.05$,pH=8.5 时,分别在 35 $^\circ\text{C}$,恒温反应 3 h(A)和在 10 $^\circ\text{C}$ 反应 1 h 后再在 35 $^\circ\text{C}$ 反应 2 h(B)。实验结果见表 4。

表 4 反应温度对反应产物的影响

温度控制方法	反应收率 $y/\%$	$w(\text{DCP})/\%$	$w(\text{Diquat})/\%$
A	98.5	2.82	0.62
B	98.9	1.86	0.35

由实验结果可知,采用分段控制反应温度的方法,反应收率基本保持不变,但是可以降低副产物 DCP 和 Diquat 的生成。由于在低温下三甲胺的亲核性高于 Cl^- ,故前段在低温下反应可有效抑制副反应(3),减少 DCP 的生成。后段在较高温下反应,目的为使残余的三甲胺反应完全,同时提高反应收率。

2.3 粗产品的精制

精制处理采用真空恒沸载汽提取的办法,工艺流程如图 2 所示。

采用该工艺可以在绝对压力为 5~20 kPa 和较低温度下成功地将环氧氯丙烷和 1,3-二氯-2-丙醇含量降低到不影响后续产品的程度。而且由于采用蒸汽作为分离介质,不需要另外的能源来提供热量,

降低了成本。同时最大程度地减少了物料在塔内的停留时间,解决了产品长时间受热易分解,产品外观色泽较重的问题。

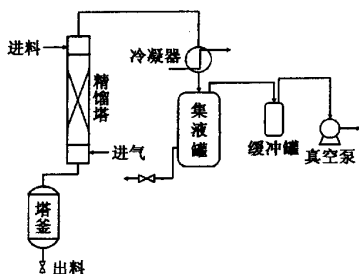


图2 真空恒沸载汽蒸馏工艺流程

合成反应的粗溶液经过精制处理,产品质量达到了国外同类产品的水平: $w(\text{CHPTMAC}) = 69\%$, $w(\text{环氧氯丙烷}) \leq 0.0005\%$, $w(\text{二氯丙醇}) \leq 0.0015\%$, $w(\text{双季铵盐}) < 1\%$ 。

3 结 论

(1) 醚化剂副产物 Diquat 含量影响产品的性能,生产合格的 CHPTMAC,不仅要控制环氧氯丙烷和 1,3-二氯-2-丙醇的含量,而且要控制双季铵盐的生成,对于有效物含量为 69% 的产品,要求双季铵盐的质量分数小于 1%。

(2) 生产 CHPTMAC 的适宜工艺条件为: $n(\text{ECH}) : n(\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}) = 1.05$, 反应起始 pH 为 8.0 ~ 8.5, 10 ~ 15 °C 反应 1 h, 35 ~ 40 °C 反应 2 h。在此条件下,反应收率可达 97%, 产物中 $w(\text{Diquat})$ 小于 1%。

(3) 采用真空恒沸载汽蒸馏的方法对产品进行精制,条件温和,易于操作,提纯后的产品中 $w(\text{CHPTMAC}) = 69\%$, $w(\text{ECH}) \leq 0.0005\%$, $w(\text{DCP}) \leq 0.0015\%$, 产品性能达到了国际水平。

参考文献:

- [1] 于树明,杨建洲,郑军政. 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵的制备[J]. 化学世界, 1989, 30(1): 11-13.
YU Shu-ming, YANG Jian-zhou, ZHENG Jun-zheng. Synthesis of aqueous 3-chloro-2-hydroxypropyl-trimethylammonium chloride[J]. Chemical World, 1989, 30(1): 11-13.
- [2] DEAVENPORT Joseph L, LOPEZ Bladimir I. Process for preparation of haloxypropyl-trialkylammonium halides; US, 5463127[P]. 1995-10-31.
- [3] 杨锦宗,张永华,营秀君,等. 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵的合成方法: 中国, 1187484[P]. 1998-07-15.
- [4] 徐世美,张淑芬,杨锦宗,等. 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵的合成与纯化[J]. 精细化工, 2002, 19(8): 440-441.
XU Shi-mei, ZHANG Shu-fen, YANG Jin-zong, et al. Preparation and purification of 3-chloro-2-hydroxypropyl-trimethylammonium chloride[J]. Fine Chemicals, 2002, 19(8): 440-441.
- [5] 陈夫山,陈启杰,徐世美,等. 阳离子醚化剂的制备及应用[J]. 中国造纸学报, 2003, 18(1): 97-101.
CHEN Fu-shan, CHEN Qi-jie, XU Shi-mei, et al. Synthesis and application of cationic etherifying agent[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2003, 18(1): 97-101.
- [6] 姜翠玉,宋林花,于维钊. 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵的合成工艺[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2004, 28(3): 96-99.
JIANG Cui-yu, SONG Lin-hua, YU Wei-zhao. Synthesis process of 3-chloro-2-hydroxypropyl-trimethylammonium chloride [J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2004, 28(3): 96-99.

(编辑 刘为清)

(上接第 113 页)

- [4] 杜守德,邓立生,李贤均,等. 两相催化体系中辛烯的氢甲酰化反应研究[J]. 化学研究与进展, 2001, 13(2): 149-152.
DU Shou-de, DENG Li-sheng, LI Xian-jun, et al. Study on hydroformylation of octenes in biphasic system[J]. Chemical Research and Development, 2001, 13(3): 149-152.
- [5] 王艳华,孔繁志,程芳,等. 聚氧乙烯基取代膦-铑配合物催化有机单相苯乙烯氢甲酰化反应研究[J]. 分子催化, 2000, 15(6): 410-412.
WANG Yan-hua, KONG Fan-zhi, CHENG Fang, et al.

Organic monophase hydroformylation of styrene catalyzed by poly(ethylene oxide)-substituted phosphine-rhodium complexes[J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2000, 15(6): 410-412.

- [6] DAVIS J A, MIERZWIAK J G, SYED R. Synthesis, characterization, and coordination chemistry of long chain n -Alkildiphenylphosphine ligands[J]. Journal of Coord Chem, 1988, 17(1): 25-43.
- [7] ARHANCET J P, DAVIS M E, MEROLA J S, et al. Supported aqueous-phase catalysis[J]. Journal of Catal, 1990, 121: 327-329.

(编辑 刘为清)