

微反应器中合成二甲基二烯丙基氯化铵的研究

李忠于*, 黄伟, 管庆宝, 秦涛

(中石化南京化工研究院有限公司, 江苏南京 210048)

摘要:利用微反应器设计了连续合成二甲基二烯丙基氯化铵的新工艺,考察了反应温度、物料摩尔比、停留时间对反应的影响,并通过单因素条件对实验工艺进行优化。结果表明,较优的实验条件为: $n(\text{二甲胺}):n(\text{氢氧化钠}):n(\text{氯丙烯})=1:1:2.1$ 、反应温度为 45°C 、停留时间为 11 min ,此时产品收率为 92% 。与传统间歇“一步法”工艺相比,该微反应工艺简化了操作,缩短了反应时间,并且提高了收率。

关键词:微反应器;二甲基二烯丙基氯化铵;连续反应

中图分类号:O624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)07-0205-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.07.041

Research on synthesis of dimethyldiallylammonium chloride in a microreactor

LI Zhong-yu*, HUANG Wei, GUAN Qing-bao, QIN Tao

(Sinopec Nanjing Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Nanjing 210048, China)

Abstract: A novel continuous synthesis process for dimethyldiallylammonium chloride in a microreactor is designed. The influences of reaction temperature, molar ratio of raw materials and residence time on the reaction are observed, and the process is modified from single-factor conditional experiment. It is found that the product yield reaches 92% under the optimized conditions that $n(\text{dimethylamine}):n(\text{sodium hydroxide}):n(\text{allyl chloride})=1:1:2.1$, reaction temperature is 45°C and residence time is 11 min . Compared with traditional one-step process, the microreactor process can simplify procedures, shorten reaction time, and realize higher yield.

Key words: microreactor; dimethyldiallylammonium chloride; continuous reaction

二甲基二烯丙基氯化铵(Dimethyldiallylammonium Chloride, DMDAAC)的阳离子单体具有广泛的适用性,广泛应用于造纸、纺织、水处理、日用化学品、油田化学品等领域^[1]。

DMDAAC的合成历经叔胺化和季铵化2个工序,二甲基烯丙基叔胺为中间产物,工业上以其是否分离提纯,分为两步法合成和一步法合成^[2]。传统的DMDAAC合成方法均存在操作繁琐、需要精确控制、反应时间较长导致副反应增加等问题。反应过程中,温度和碱性控制是制备过程的关键因素,温度过低,反应转化率低;温度过高则导致单体聚合副产物。碱性过弱则反应缺乏驱动力,转化率低;碱性过强则易发生氯丙烯水解和产品分解的问题。因此,开发安全、绿色、简便的DMDAAC新生产工艺势在必行。

近年来,微化工技术发展迅速,微反应器因具有传质传热效率高和停留时间短等优点,受到越来越多的关注^[3-7]。因此,笔者采用微反应器制备二甲基二烯丙基氯化铵,结合微反应器传质、传热高的优点,一步反应合成二甲基二烯丙基氯化铵,考察了反

应温度、物料摩尔比、停留时间对反应的影响。

1 合成与分析

1.1 材料

氯丙烯($\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$), AR, 质量分数 $\geq 99\%$, 南京德茗化工科技有限公司生产;二甲胺($\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$), 质量分数为 40% , 萨恩化学技术有限公司生产;氢氧化钠(NaOH), AR, 质量分数 $\geq 96\%$, 天津市晨福化学试剂厂生产。

1.2 仪器设备

注射泵, TYD01-01型, 保定雷弗流体科技有限公司生产;Y型混合器(i. d. = 1 mm), 南京润泽流体控制设备有限公司生产;LH25微混合器($50\ \mu\text{m}$), Ehrfeld Mikrotechnik BTS GMBH生产;电动搅拌器, RW20型, IKA生产;旋片式真空泵, 2x-2型, 上海沪冈真空泵制造有限公司生产。

1.3 实验方法

一步法间歇工艺:在四口烧瓶中加入二甲胺,置于冰浴中,分别将氯丙烯、氢氧化钠溶液缓慢滴入,滴加结束后,缓慢升温,剧烈搅拌下保温反应。反应

收稿日期:2020-08-05;修回日期:2021-05-07

作者简介:李忠于(1968-),男,工程硕士,高级工程师,主要从事资源综合利用及催化剂新工艺研究,通讯联系人, lizy.nhgs@sinopec.com。

结束后,冷却至室温,调节反应液 pH,减压蒸馏、过滤,可得到淡黄色的二甲基二烯丙基氯化铵溶液。

微反应器连续工艺:将二甲胺、NaOH、氯丙烯 3 种原料通过注射泵输送到微反应器内,预热到一定温度进行反应,待反应终止后,反应液经分液、水相调节 pH、减压蒸馏、过滤,可得到淡黄色的二甲基二烯丙基氯化铵溶液产品。

微反应器反应流程如图 1 所示。

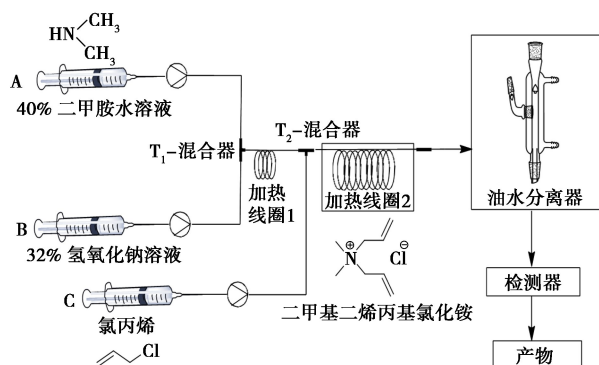


图 1 微反应器制备二甲基二烯丙基氯化铵流程图

1.4 分析检测

利用 6890N 型安捷伦气相色谱仪对样品中有机物进行分析,填充色谱柱为 2 m×4 mm(聚乙二醇 6 000:6 201 单体质量比=5:100),氢火焰离子化检测器;汽化、检测温度为 250℃;载气为 N₂;载气流量为 1 mL/min;升温速率为 10℃/min;进样量为 1 μL。

采用硫代硫酸铵滴定的方式测定二甲基二烯丙基氯化铵的浓度。

2 结果与分析

2.1 反应温度对反应的影响

微反应器比表面积大、换热功能强,设备具备微型化、连续流、无反混等优点,使得传热、传质可以精确控温,能有效防止“飞温”,因此在放热反应领域,微反应器易于控制副反应,从而提升产品的选择性^[8]。控制合适的微反应器温度非常关键。温度过低,则反应物活性不高、转化率低,从而降低收率;而温度过高,则会引起如氯丙烯的聚合等各种副反应,同样对反应有危害。以二甲胺水溶液、氯丙烯、氢氧化钠溶液为原料,利用微反应器连续合成 DMDAAC。在物料 $n(\text{二甲胺}):n(\text{氢氧化钠}):n(\text{氯丙烯})=1:1:2.1$ 、停留时间为 3.3 min 的条件下,考察反应温度对 DMDAAC 收率的影响,结果如图 2 所示。

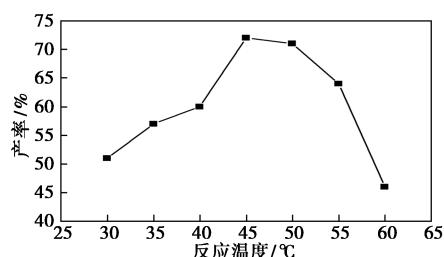


图 2 反应温度与产率的关系

由图 2 可知,产品收率随温度的升高而增加,但当温度高于 45℃时,产品收率逐渐下降,这是因为随着温度的增加,由于氯丙烯发生水解反应生成丙烯醇、丙烯醛,副反应增加,DMDAAC 收率反而降低。该微反应体系下较优的反应温度为 45℃。

2.2 二甲胺/氢氧化钠摩尔比对反应的影响

在 DMDAAC 合成过程中,在强碱条件下,氯丙烯会发生水解,并且二甲胺易挥发,因此实际参加反应的二甲胺会减少^[9]。所以二甲胺与氢氧化钠的物料摩尔比尤为关键,一方面需保证反应浓度,另一方面需加快物料间分子碰撞,提高反应效率^[10]。在物料 $n(\text{氢氧化钠}):n(\text{氯丙烯})=1:2.1$ 、停留时间为 3.3 min、反应温度为 45℃的条件下,考察二甲胺/氢氧化钠摩尔比对 DMDAAC 合成试验的影响,结果如图 3 所示。

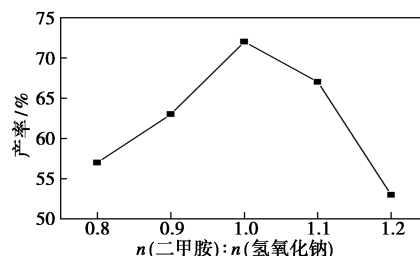


图 3 二甲胺/氢氧化钠摩尔比对产率的影响

由图 3 可知,产品收率随着二甲胺/氢氧化钠摩尔比的增加呈现先增加后降低的趋势,这是由于反应过程中会产生盐酸,需要用氢氧化钠中和。当氢氧化钠用量过少时,盐酸不能被完全中和,影响季胺化过程;当氢氧化钠用量过多时,pH 升高,氯丙烯水解风险增加,影响收率。因此,该微反应体系下较优的二甲胺/氢氧化钠摩尔比为 1:1。

2.3 氯丙烯/二甲胺摩尔比对反应的影响

在 DMDAAC 合成反应中,二甲胺先与氯丙烯反应生成二甲基烯丙基胺,然后继续与氯丙烯发生季胺化反应得到 DMDAAC,其中二甲胺与氯丙烯理论摩尔比为 1:2,在 $n(\text{二甲胺}):n(\text{氢氧化钠})=1:1$ 、反应温度为 45℃、停留时间为 3.3 min 的反应条件

下,考察氯丙烯/二甲胺摩尔比对反应的影响,结果如图4所示。

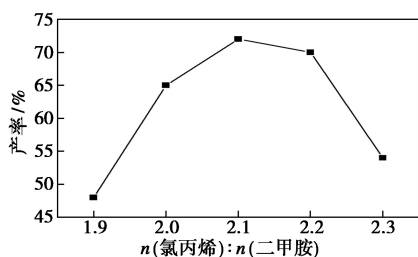


图4 氯丙烯/二甲胺摩尔比对产率的影响

从图4中可以看出,随着氯丙烯/二甲胺摩尔比增加,DMDAAC收率先增加后降低。这主要是由于反应第二步,即二甲基烯丙基胺与氯丙烯发生季胺化反应,二甲基烯丙基胺活性较低,因此氯丙烯需要略微过量;而当氯丙烯过量较多时,不仅造成原料的浪费,更有可能与DMDAAC的烯丙位发生反应,降低收率。因此,该微反应体系下较优的二甲胺/氯丙烯摩尔比为1:2.1。

2.4 停留时间对反应的影响

微反应器的反应停留时间也是控制因素之一。停留时间过短,物料混合不充分,产品收率低;停留时间过长,会诱发多种副反应,从而影响产品的纯度和收率。在物料 $n(\text{二甲胺}):n(\text{氢氧化钠}):n(\text{氯丙烯})=1:1:2.1$ 、反应温度为 45°C 的条件下,考察停留时间对DMDAAC收率的影响,结果如图5所示。

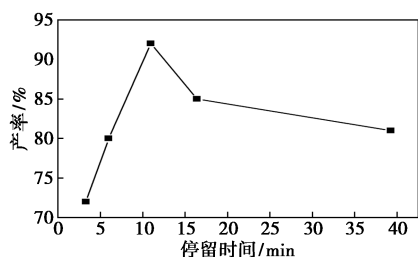


图5 停留时间对产率的影响

由图5可知,产品收率随着停留时间的增加呈现先增加后降低的趋势。当停留时间过短时,反应不完全;停留时间过长时,DMDAAC可能发生聚合,同样影响产率。适当的停留时间既可使原料充分混合反应,又可以保证有足够的接触时间,因此,较好的停留时间为11 min左右,此时,收率最高可达92%。

2.5 常规反应器与微通道反应器反应比较

徐金虎等^[11]在低温两步法合成二甲基二烯丙基氯化铵的研究中,产品收率可达85%。笔者采用改进工艺,在四口烧瓶中加入0.2 mol二甲胺溶液

(9 g, 25 mL),放置于冰浴中,2个恒压滴液漏斗中分别加入0.4 mol氯丙烯(30.6 g, 32.4 mL)与0.2 mol氢氧化钠溶液(8 g, 18.5 mL),缓慢滴加,滴加时间为1.5 h。滴加结束后,缓慢升温至 35°C ,剧烈搅拌下保温反应4 h。反应结束后,冷却至室温,调节反应液pH至5~6,减压蒸馏除去未反应的氯丙烯、二甲胺和其他低沸点物质。然后过滤除去析出的氯化钠,即可得到淡黄色的二甲基二烯丙基氯化铵溶液,产品收率为89%。

在传统间歇反应器与微反应器各自较优的工艺条件下,将二者进行比较,结果如表1所示。

表1 传统间歇反应器与微反应器的比较

工艺条件	传统间歇反应器	微反应器
停留时间	>6 h	11 min
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	0-35-20	45
产品收率/%	89	92

由表1可知,微反应器的停留时间只有11 min,产品收率高于常规反应,技术上具有先进性。主要因为微反应器大幅提升反应过程的传质传热效率,有效实现对强放热过程的精确控制,提高反应转化率;通过连续流的方式实现微体积、大当量转化,有效提升工艺安全性;通过强化分子间的有效碰撞,实现物料的合理配比。因此微反应器改善了传统反应器的温度分布不均的情况,可在同一反应温度下完成原有的两步反应,具备操作便捷、控制简洁、能耗降低等优点,促使微反应器内的二甲基二烯丙基氯化铵反应具备工业化的推广价值。

3 结论

(1)小试研究了微反应器中二甲基二烯丙基氯化铵的合成工艺,优化了传统间歇反应的两步法制备路线,通过单因素控制法研究反应温度、物料摩尔比、停留时间对产品收率的影响。较优的条件为:反应温度为 45°C 、 $n(\text{二甲胺}):n(\text{氢氧化钠}):n(\text{氯丙烯})=1:1:2.1$,停留时间为11 min,在此条件下,产品收率为92%。

(2)与传统工艺相比,微反应器中二甲基二烯丙基氯化铵的反应时间大幅缩短,并将传统间歇反应改为连续反应,操作便捷,产品收率可提高至92%。随着微反应器的制造技术不断改进及成本不断降低,未来工业化规模的微反应技术将会得到更广泛的应用。

(下转第213页)

- Engineering Aspects, 2004, 251(1-3): 87-91.
- [12] 曾蓉, 乔秀文, 齐誉, 等. 超声辅助制备针状纳米活性碳酸钙的研究[J]. 无机盐工业, 2014, 46(2): 21-26.
- [13] 伊昌, 朱银燕, 安学勤. 蔗糖、柠檬酸及其复配对合成纳米碳酸钙的影响[J]. 功能材料, 2011, 42(4): 589-592.
- [14] 曾蕾, 贺全国, 吴朝辉. 纳米碳酸钙的制备、表面改性及应用进展[J]. 精细化工中间体, 2009, 39(4): 1-6.
- [15] 王向科, 尹荔松. 不同形态纳米碳酸钙制备及应用的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(5): 1103-1106.
- [16] Cheng X, Xue Y, Xie C. Tribological investigation of PTFE composite filled with lead and rare earths-modified glass fiber[J]. Materials Letters, 2003, 57(16-17): 2553-2557.
- [17] Qi L, Li J, Ma J. Biomimetic morphogenesis of calcium carbonate in mixed solutions of surfactants and double-hydrophilic block copolymers[J]. Advanced Materials, 2002, 14(14): 300-303.
- [18] Ma X, Zhang X, Lin Y, et al. Tunable construction of multi-shelled hollow carbonate nanospheres and their potential applications[J]. Nanoscale, 2016, 8(16): 8687-8695.
- [19] Han Y, Fuji M, Shchukin D, et al. A new model for the synthesis of hollow particles via the bubble templating method[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(8): 3771-3775.
- [20] Ji Xiaoxu, Li Guangyun, Huang Xintang. The synthesis of hollow CaCO₃ microspheres in mixed solutions of surfactant and polymer[J]. Materials Letters, 2008, 62(4-5): 751-754.
- [21] Zhao Lina, Wang Jiku. Biomimetic synthesis of hollow microspheres of calcium carbonate crystals in the presence of polymer and surfactant[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2012(393): 139-143.
- [22] Guo W, Sun Y W, Luo G S, et al. Interaction of PEG with ionic surfactant SDS to form template for mesoporous material[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2005, 252(1): 71-77.
- [23] Xu X Y, Zhao Y, Lai Q Y, et al. Effect of polyethylene glycol on phase and morphology of calcium carbonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 119(1): 319-324.
- [24] Boyjoo Y, Pareek V K, Liu J. Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(35): 14270-14278.
- [25] Kapsuz D, Oral C M, Ercan B, et al. Synthesis of calcium carbonate microspheres via inert gas bubbling for orthopedic applications[J]. Ceramics International, 2020, 46(3): 3513-3522.
- [26] 赵丽娜, 孔治国. 棒状碳酸钙的鼓泡法制备及表征[J]. 化工进展, 2011, 30(12): 2694-2698.
- [27] Lee T J, Hong S J, Park J Y, et al. Effects of anionic polyacrylamide on carbonation for the crystallization of precipitated calcium carbonate[J]. Cryst Growth Design, 2015, 15(4): 1652-1657.
- [28] 张腾龙, 庞艺川, 冯杰. 多孔碳酸钙微粒的简易制备及其形貌控制[J]. 高校化学工程学报, 2015, 29(2): 377-381.
- [29] Shen Q, Wei H, Wang L, et al. Crystallization and aggregation behaviors of calcium carbonate in the presence of poly(vinylpyrrolidone) and sodium dodecyl sulfate[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(39): 18342-18347.
- [30] Lei M, Tang W H, Yu J G. Effect of a new functional double-hydrophilic block copolymer PAAL on the morphology of calcium carbonate particles[J]. Materials Research Bulletin, 2005, 40(4): 656-664.
- [31] 张桂菊, 徐宝财, 赵莉. 表面活性剂化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 197-199. ■

(上接第 207 页)

参考文献

- [1] 朱涛, 李潇潇, 曾碧涛. 季铵盐类阳离子单体的合成工艺研究进展[J]. 化学研究与应用, 2014, 26(10): 1527-1533.
- [2] Wandrey C, Hernandez-Barajas J, Hunkeler D. Diallyldimethylammonium chloride and its polymers[J]. Adv Polym Sci, 1999, 145: 123-182.
- [3] 郑亚锋, 赵阳, 辛峰, 等. 微反应器研究及展望[J]. 化工进展, 2004, 23(5): 461-467.
- [4] 李斌. 微反应器技术在精细化工中的应用[J]. 精细化工, 2006, 23(1): 1-7.
- [5] Qu W L, Mudawar I. Flow boiling heat transfer in two-phase micro-channel heat sinks: I. Experimental investigation and assessment of correlation methods[J]. Inter J Heat and Mass Trans, 2003, 46(15): 2755-2771.
- [6] Li S W, Wu J H, Wang Y, et al. Mesomixing scale controlling and its effect on micromixing performance[J]. Chem Eng Sci, 2007, 62(13): 3620-3626.
- [7] 张跃, 李津石, 严生虎, 等. 微通道反应器中二氯丙醇环化反应研究[J]. 现代化工, 2012, 32(2): 82-86.
- [8] 刘建武, 郭成, 严生虎, 等. 连续流微通道反应器中二氯丙醇合成环氧率丙烷的浓度分布及动力徐分析[J]. 精细石油化工, 2015, 32(6): 68-71.
- [9] 胡小明, 姚干兵, 郝成君. 二甲基二烯丙基氯化铵的合成[J]. 大众科技, 2007, (8): 122-123.
- [10] Dummann G, Quittmann U, Groschel L, et al. The capillary-microreactor: A new reactor concept for the intensification of heat and mass transfer in liquid-liquid reactions[J]. Catal. Today, 2003, 79: 433-439.
- [11] 徐金虎, 徐国亮, 郑磊. 低温两步法合成二甲基二烯丙基氯化铵的研究[J]. 山西化工, 2008, (2): 8-10. ■