

合成反应与精馏过程耦合制备 四乙酰乙二胺

黄 亮^{1,2} 马家轩¹ 张利萍²

(1. 河南省化工研究所, 河南 郑州 450052; 2. 安阳师范学院化学系, 河南 安阳 455000)

摘要: 采用精馏过程与合成反应耦合技术生产四乙酰乙二胺, 并研究了物料比、反应温度和时间对产率的影响。结果显示最佳工艺条件为: $n(\text{乙二胺}):n(\text{乙酸}):n(\text{乙酰酐})=1:2.5:6$, 第一步在 120℃ 下反应 3 h, 第二步在 140℃ 下反应 6 h。控制合适的精馏回流比, 总收率可达 79%。

关键词: 四乙酰乙二胺; 精馏反应; 合成

中图分类号: TQ226.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)08-0035-03

Synthesis of tetraacetylenediamine by coupling technique of reaction and rectification process

HUANG Liang^{1,2}, MA Jia-xuan¹, ZHANG Li-ping²

(1. Henan Institute of Chemical Industry, Zhengzhou 450052, China;

2. Department of Chemistry, Anyang Normal College, Henan 455000, China)

Abstract: Tetraacetylenediamine was synthesized by the coupling technique of reaction and rectification process. The effects of molar ratio of reacting substance, reaction temperature and time on the product yield were studied. The results show that the yield can reach 79% when $n(\text{ethylenediamine}):n(\text{acetic acid}):n(\text{acetic anhydride})=1:2.5:6$, reacting for 3 h at 120℃ in the first step and at 140℃ for 6 h in the second step.

Key words: tetraacetylenediamine; rectification process; synthesis

过氧化物漂白是造纸工业中实现无氯漂白的办法, 过氧化物漂白剂也是目前世界上工业产量最大使用最多的漂白剂^[1-3], 常用的此类漂白剂如过氧碳酸钠、过硼酸钠、双氧水等。但是过氧碳酸钠、过硼酸钠要在 80℃ 以上的温度才能有效地发挥作用, 双氧水由于漂白过程受诸多因素影响和限制不能获得满意的效果。在漂白过程中加入活化剂则可以达到降低漂白温度、节省能源和提高漂白效率等目的。四乙酰乙二胺(TAED)作为漂白剂活化剂^[4-5], 在洗涤剂及造纸工业中发挥了重要作用。

TAED 的合成工艺在国外已有报道^[6]。作为漂白活化剂产品之一, 占据欧洲市场过氧化物漂白活化剂市场的 90%, 是目前最常用和用量最大的活化

剂。过氧化物漂白技术在我国已经开始应用, 对 TAED 的合成研究也已经开始^[7-9], 但在国内 TAED 工业化生产还未见报道。笔者在 TAED 合成研究中发现, 使用常规的无精馏反应的合成不能达到理想收率, 但采用精馏与合成反应耦合技术是有效合成 TAED 的一个好方法。

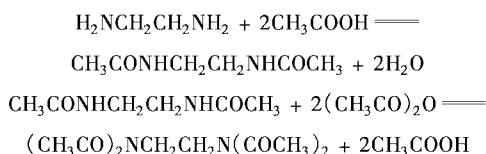
1 实验部分

1.1 合成实验

主要试剂如乙二胺、乙酸、乙酰酐, 均为分析纯。

TAED 可以用乙酰酐与乙二胺直接反应得到, 但是考虑到乙酰酐价格较高, 为了降低成本先用乙酸作为酰化剂反应得到二乙酰乙二胺。然后再加入

乙酸酐进一步反应得到 TAED, 反应式如下:



在三口烧瓶上装上温度计、加料管、精馏柱(填料为瓷环)、磁力搅拌器、电热套。在三口烧瓶中加入乙酸再滴加乙二胺 25 mL, 控制反应温度进行反应, 调节精馏回流比蒸出水。第一步反应完毕后加入乙酸酐, 控制反应温度进行第二步反应, 再调节精馏回流比蒸出乙酸, 作为第一步反应原料用。反应完毕后, 蒸出过量乙酸酐, 回收的乙酸酐可重复使用。冷却、加水、过滤、用水洗涤, 再用少量 50% 乙醇洗涤得白色固体。测熔点为 150℃, 分析、计算收率。

1.2 分析

用元素分析仪测定 N 含量与理论量之比, 确定二乙酰乙二胺含量。

取四乙酰乙二胺标准品分别用乙醇配成 $(5.93 \sim 21.73) \times 10^{-6} \text{ g/mL}$ 浓度, 用紫外分光光度计在 220 nm 波长建立工作曲线。回归方程 $Y = 0.0558X - 0.0053$, $r = 0.9991$ ($n = 5$), 产品取样分析, 计算纯度。

2 结果与讨论

2.1 二乙酰乙二胺的合成条件优化

首先用乙酸作酰化剂与乙二胺反应, 由于乙酸的酰化活性远不及乙酸酐, 因此难以将乙二胺直接反应得到 TAED, 所以先用乙酸将乙二胺酰化制得二乙酰乙二胺。为了较好反映各因素的影响, 该反应完成后马上进行后处理分析。后处理中使用真空蒸馏蒸出未反应的乙酸及乙二胺。反应体系中的几种物质在水中都有相当大的溶解度, 故加适量水洗涤, 然后干燥、分析、计算结果。

综合考虑时间对产率的影响, 该步反应采用时间较短, 分析结果证明反应并未完全进行, 反应体系仍有少量乙二胺等, 由于未反应的反应物及中间体一乙酰乙二胺在下步反应仍可以继续反应, 故对总收率影响不大。

2.1.1 反应温度对反应的影响

表 1 反应温度对第一步反应的影响

反应温度/℃	100	110	115	120	130
收率/%	28.3	40.4	45.2	54.6	47.7

由于乙酸作为第一步反应的酰化剂, 其酰化活

性不高, 因此反应温度选择较高, 反应条件为: $n(\text{乙二胺}):n(\text{乙酸}) = 1:2.5$, 反应时间 3 h, 反应结果见表 1, 可看出最佳温度为 120℃。

2.1.2 反应物料比对反应的影响

当反应条件为温度 120℃, 时间 3 h, 考察乙酸用量的影响, 其结果见表 2。乙酸用量过大造成下一步反应精馏量增加, 同时当胺酸比至 1:2.5 以后收率上升趋势减缓。所以胺酸比选择 1:2.5 为佳。

表 2 胺酸比对第一步反应的影响

胺酸摩尔比	1:2	1:2.2	1:2.5	1:3	1:3.5
收率/%	27.9	37.2	54.3	58.1	61.0

2.1.3 反应时间对反应的影响

当反应条件为温度 120℃, 胺酸摩尔比 1:2.5, 不同反应时间结果见表 3。取反应时间 3 h 为宜。

表 3 反应时间对第一步反应的影响

反应时间/h	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0
收率/%	29.1	37.7	48.4	54.2	56.8	59.2

2.2 四乙酰乙二胺合成条件优化

将第一步反应条件确定为胺酸摩尔比为 1:2.5、反应时间 3 h、反应温度 120℃。第一步反应完后直接按比例加入乙酸酐进行第二步反应, 反应结果为第一步与第二步的总收率。

2.2.1 反应温度对反应的影响

该反应中既要考虑反应所需温度, 又要兼顾精馏所需温度, 当反应条件为时间 6 h, 胺和乙酸酐摩尔比 1:6, 塔顶回流比 3:1 时, 考察温度的影响, 结果见表 4。所以最佳反应温度为 140℃。

表 4 反应温度对第二步反应的影响

反应温度/℃	120	130	135	140	150
收率/%	44.6	64.7	69.5	79.8	45.4

2.2.2 反应时间对反应的影响

当反应温度 140℃, 胺和乙酸酐摩尔比 1:6, 回流比 3:1, 考察加入乙酸酐后的反应时间的影响, 结果见表 5。最佳反应时间为 6 h。

表 5 反应时间对第二步反应的影响

反应时间/h	3	4	5	6	7
收率/%	47.3	66.8	74.2	79.1	69.1

2.2.3 反应物料比对反应的影响

当反应温度 140℃, 反应时间 6 h, 回流比 3:1,

考察胺和乙酸酐摩尔比对反应的影响,结果见表 6。

考虑多种因素,胺乙酸酐摩尔比取 1:6 为佳。

表 6 反应物料比对第二步反应的影响

胺与乙酸酐摩尔比	1:4	1:5	1:6	1:7	1:8	1:10
收率/%	44.6	57.1	77.8	78.2	78.9	83.5

2.2.4 与无精馏装置的反应的对比

笔者用无精馏实验装置进行对比,通过对不同温度,不同胺乙酸酐比进行的实验,结果见表 7、表 8。通过表 7、表 8 与表 6、表 4 的对比可看出,同样条件下,精馏反应的收率比无精馏反应的总产率高约 40%。

表 7 无精馏反应温度考察结果

温度/℃	130	140	150
收率/%	34.7	44.6	19.4

注:胺和乙酸酐摩尔比 1:6,时间 6 h。

表 8 无精馏反应胺与乙酸酐比考察结果

胺与乙酸酐摩尔比	1:4	1:6	1:8	1:10
收率/%	27.9	37.7	38.9	46.5

注:温度 140℃,时间 6 h。

3 结论

采用精馏过程与合成反应耦合技术生产 TAED,其最佳工艺条件为: $n(\text{乙二胺}):n(\text{乙酸}):n(\text{乙酸酐})=1:2.5:6$,第一步在 120℃下反应 3 h,第二步在 140℃下反应 6 h。经过水洗及少量 50%乙醇洗涤,无需精制即可得到 99% 以上的白色成品。产品熔点 149.5 ~ 150℃,总收率可达 79%,反应条件便于控制,适合工业生产。

参考文献

- [1] Cai J Y, Evans D J, Smith Shaun M. [J] AATCC Review, 2001, 1(12): 31 - 34.
- [2] HENKEL KGAA. Use of oxa-carboxylic acid esters as bleach activators in detergent compositions[P]. EP 879875, 1998 - 11 - 25.
- [3] Leduc C, Sain M M, Daneault C. [J]. Pulp Pap Can, 2001, 102(1): 34 - 38.
- [4] 钱学荣, 于钢, 安显慧, 等. [J]. 中国造纸, 2001, (2): 6 - 8.
- [5] 武丽丽, 陆亚珍. [J]. 太原理工大学学报, 1998, 13(1): 105.
- [6] Institutul de Cercetari Chimice. Method for preparing stabilized, crystalline N, N, N', N'-tetraacetylenediamine [P]. RO 112612, 1997 - 11 - 28.
- [7] 邓宁, 陆海燕, 姚培正, 等. [J]. 造纸化学品, 1998, (1): 20.
- [8] 陆海燕, 姚培正. [J]. 精细化工, 1998, 15(5): 49 - 52.
- [9] 刘智凌, 王振宇. [J]. 日用化学工业, 1995, (2): 46. ■

XJF 型废旧橡胶常温精细粉碎 设备被评为国家重点新产品

浙江绿环橡胶粉体工程有限公司(前身为浙江省嵊州市绿环机械制造有限公司)开发的 XJF 型废旧橡胶常温精细粉碎设备。专家认为该设备采用水冷锥形磨体式的新颖结构设计和特殊耐磨材质,可使预碎后的 5 ~ 15 目橡胶粉粒、塑料片粒等在常温下一次粉碎成 60 ~ 200 目细度的粉体, FRP 出粉率达 80% 以上。该设备已

实现了产业化,适用于胶粉企业工业化连续生产。

现阶段我国废旧轮胎大都用于生产胶粉,其生产方法有常温辊压剪切法和以液氮为冷却剂的低温粉碎法。前者不能生产精细粉,且能耗大,效率低;而后者虽能生产 80 目以上的胶粉,但因液氮价格昂贵,生产成本高难以推广。(吴宏富)