

高纯度醚化剂的合成及其应用研究

王洪平 (东营市东营区国丰阳离子醚化剂研究所, 山东 东营 257000)

摘要: 高纯度醚化剂是实际的化工生产中不可缺少的组成部分, 醚化剂本质上具有性能独特的特点。近年来, 高纯度醚化剂参与反应而制成的产品广泛应用在化工、建筑、环保、造纸、纺织等领域, 而做好醚化剂的提纯和应用应当做好相关的研究与分析, 基于此本文重点分析高纯度醚化剂的合成方法和实际应用。

关键词: 高纯度醚化剂; 试剂合成; 应用研究

1 醚化剂

1.1 醚化剂性质及应用

高纯度醚化剂就是浓度在一定范围之上的, 杂质含量极低的阳离子季铵盐。阳离子醚化剂本身不含电荷, 是通过与含有羟基或者氨基的物质进行反应之后显示正电荷。例如, 在实际的碳水化合物聚合物的产生中, 通过醚化剂为原料制得阳离子淀粉, 在造纸工业中有广泛应用。而高纯度醚化剂可以作为造纸的补强剂, 能大大提升造纸的效率。在耐火材料的制造中, 高纯度醚化剂产品能代替羧甲基纤维素, 在纺织行业中高纯度醚化剂可以替代抗静电剂和杀菌剂。以某公司生产的高纯度阳离子醚化剂为例, 其基本外观是无色透明液体, 容易融于 2-丙醇, 在常温下基本的浓度为 69%。在碱性条件下, 高纯度醚化剂可以立即转化成环氧化结构, 和淀粉等基质形成阳离子化产品。在高纯度醚化剂制备中, 主要是以三甲胺盐酸盐与环氧氯丙烷为原料反应提纯, 形成精细化工产品, 能应用于多领域的化工生产。

液体阳离子醚化剂可广泛应用于以下领域: ①在纺织业中, 醚化剂与棉纤维反应提高染料的附着力, 与淀粉反应得到阳离子淀粉可作经纱上浆剂; ②水处理行业中, 水中的悬浮固体带负电荷, 与液体阳离子醚化剂反应生成的阳离子聚合物, 是净水絮凝剂的良好材料; ③在造纸工业中, 主要使用液体阳离子醚化剂, 广泛用于纤维素及其衍生物和淀粉的改性; 阳离子淀粉可通过阳离子醚化剂与淀粉反应获得, 可用作内施胶粘合剂、增强剂、细纤维截留助剂; ④日用化工中, 阳离子瓜尔胶、阳离子壳聚糖是重要的日用化学品。

1.2 醚化剂生产的质量标准

高纯度醚化剂的生产需要满足一定的质量标准, 一般需要测试多项目指标, 指标通过则说明产品合格。①在 10% 高纯度醚化剂水溶液中, 其 pH 值需要在 2~6 之间; ②在外观上, 高纯度醚化剂需要呈无色透明液体状, 整体的活性物含量在 69% 及以上; ③需要控制高纯度醚化剂的水分, 整体的水含量应当在 31% 及以下, 由此可以看出, 高纯度醚化剂中应当将所有的杂质去除; ④溶液的相对密度在 1.154g/mL 左右; ⑤环氧氯丙烷应当 $\leq 1\text{ppm}$; 1,3-二氯丙醇应当控制在 5ppm 以下; ⑥当参与生产运输时, 应当在阴凉、通风的环境下存储, 以塑料桶密封存储。

2 高纯度醚化剂的生产与合成

2.1 合成原理

通常情况下高纯度醚化剂的生产与合成分为两种合成方法, 分别是一步法和两步法, 一步法和两步法是一个串

联的反应过程, 但是因为整体上对反应路线中存在不同, 整体的反应质量会有较大区别, 如果使用三甲胺气体进行合成, 则在运输和存储过程中, 需要配备相关的耐高压设备。以下为一歩法和两步法的反应方程式。

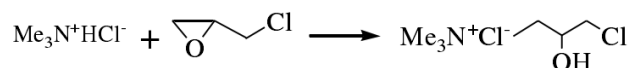


图 1 一步法反应方程式

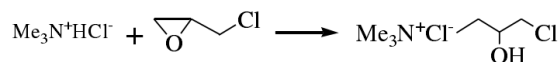
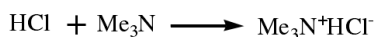


图 2 两步法反应方程式

19℃时, 三甲胺在水中的溶解度仅为 41g/100g, 极易出现三甲胺挥发的问题, 整体上合成的成本较高。另外, 三甲胺毒性大, 使用时要特别注意。一步法制备的三甲胺盐酸盐固体易于储存和运输, 价格适中; 另外, 一步合成路线短, 反应条件温和, 反应一般在 20℃以下进行, 操作简单, 合成成本相对较低, 因此受到越来越多研究者的青睐。其中, 美国陶氏化学公司的技术具有代表性: 将环氧氯丙烷滴入盐酸三甲胺溶液中, 温度 5~15℃, 低温反应一段时间精制产品、提高反应温度继续反应, 然后进行后续处理。在整个反应过程中, 反应起始 pH 值控制在 7.5~8.0, 环氧氯丙烷滴加到盐酸三甲胺溶液中的时间为 8~10h, 盐酸三甲胺溶液中与环氧氯丙烷的摩尔比为 1:1.01~1.1, 滴加过程中的温度控制在 5~15℃, 后期提高反应温度继续反应时, 温度控制在 20~25℃。

2.2 精制醚化剂实验步骤

精制粗品, 同先用盐酸将待精制的醚化剂调整 pH 值 2.0~6.0, 然后用一定量的氯仿萃取几次粗品。经过 10h 的真空汽提, 进一步进行真空蒸馏, 蒸馏出大量结晶的产品, 表明达到了预期的效果。为防止温度过高导致醚化剂分解而导致产品质量下降, 一般釜液整体温度不宜超过 50℃, 产品纯度可达到一定程度即可。

2.3 产品分析

化学滴定采用两相滴定, 因此结果的准确度不是很高。本实验采用过量沉淀法。建立了沉淀方程。结合气相色谱和液相色谱进行定量计算。称量适量的待分析样品, 并称量样品的重量。在不停止搅拌的情况下, 将四苯硼酸钠溶液缓慢加入到样品溶液中, 并再次将过量的 tmac 加入到滤液中。第一次沉淀后留在滤液中的四苯硼酸钠的量可以从该沉淀质量计算出来。为了确定更好的检测波长, 使用了流动相和由 95% 水和 5% 甲醇组成的简单流动相。离子对色谱用于分析。紫外检测波长为 210 纳米。(下转第 117 页)

对于氮、氧有着较差的分离效果,但其峰形相对较好,而且出峰的速度很快。分子筛在应用于水、二氧化碳、硫化氢、碳二以上烃类的分离工作时常面临着较大的损伤,所以在应用的过程中务必要妥善采取相应的防护措施,与此同时,相关工作人员还应当注重对于色谱柱尺寸的优化选择,比如在对氧气和氮气进行分离的时候相对于6英尺的柱子来说,8英尺的分子筛有着较大的优势。基于此,工作人员在正式展开工作的时候,务必要将样品的经济效益以及各方面实际情况结合起来,对色谱柱进行选择性的配置,进而实现分析检测结果准确性的提升。

3.4 柱效的影响因素

笔者将会从以下两方面内容着手对柱效的影响因素进行分析。

一方面,载气的纯度将会对色谱柱的柱效造成影响,所以一般来说会将纯度高达99.999%的氢气作为载气。工作人员应当认识到,分子筛本身在吸水能力方面相对较强,在吸水之后能够将空穴填满,进而在一定程度上降低分子筛的活性,所以在进行色谱分析的过程中,务必要保障好载气的干燥性。对于二氧化碳以及氧气等物质来说,分子筛会产生不可逆的吸附作用,所以应当充分考虑氮、氧的比例,进而对色谱柱是否失效进行判断,基于此,在运用氢气作为载气之前,应当事先采用净化装置采取取水脱氧措施,最大限度减少柱效所受到的负面影响,进而实现煤气纯度检测精确性的提升。另一方面,样本气体中的杂质将会影响柱效,所以相关技术人员可以适当使用过滤

的方式去除其中的杂质,尽可能避免由于色谱柱被污染而影响煤气纯度的问题。

3.5 色谱条件的合理设置

本文主要从以下几方面内容着手,对色谱条件的合理设置进行分析。在温度条件色谱柱的最高使用温度可以达到200℃,应当将柱箱控制在50℃左右,与此同时还要将氧气的温度设定成一样的数值。汽化室的温度应当为250℃,检测器的温度也需要保持为100℃。而对于载气流速来说,需要保障两路流速的平衡性,使用30mL/min的速度进样,以保障基线的稳定性。通过对于直接进样方法的应用,保障柱前压为0.1MPa。在设置好色谱柱的各项条件之后,便能够正式开展对于样品的检测分析工作,充分同样品图谱相结合,便能够明确样品所具有的实际纯度,并对其中杂质的含量进一步明确。

4 结语

综上所述,优化采用气相色谱法,能够有效提升煤化工分析的有效性,对于煤化工领域的持续平稳发展有着积极的促进作用。因此应当加强对于该技术的重视,并在实践过程中不断优化升级,以有效达到提高气相色谱法应用水平的目标。

参考文献:

- [1] 李彬. 试析气相色谱法在煤化工分析中的应用思考[J]. 中国化工贸易, 2019, 11(35): 138.
- [2] 米泽华. 试论煤化工废水分析中气相色谱法的有效利用[J]. 数字化用户, 2019(37): 181.

(上接第115页)考虑到整体的流动相中,甲醇的含量不能太高也不能低,采用5%甲醇、25%水、70%理流参与到整体的产品分析最有效。

2.4 纯度检测

通过实验可以得到高浓度产品,通过计算其中tmac和醚化剂的相对质量含量,进行纯度的检测,其相关公式为: $m_2/m_1=fA_2/A_1$ 。提纯后的产品中,其中醚化剂和tmac的质量比是8.4289其中tmac的含量是7.71%。

使用上述实验的阳离子醚化剂制备两组阳离子淀粉,并制备质量含量为0.5%的阳离子淀粉溶液用于糊化。两次糊化的结果如下:浆液高度分别为84cm和86cm。阳离子淀粉的制备工艺为:配制30-35%的淀粉溶液,加入3%的氢氧化钠,溶液的酸碱度为11.0-11.3左右,加入6%阳离子醚化剂,在47-49℃反应12h。反应后,产物洗涤两次并干燥,得到阳离子淀粉。

2.5 实验要求

产品分析的方法较多,其中采用高效液相色谱法检测较为简单,因为高效液相色谱法灵敏程度高,分析结果较为可靠,因此也适合在实际的产品纯度检测中应用。流动相比较容易配置且不易造成一起的损坏,因此采用HPLC法的产品检测较为有效。

连续汽化能最大程度上去除其中的杂质,但是需要足够长的时间,一般要维持在10h之上才能达到良好的效果,因为产品中有残存的三甲胺盐酸盐,应当尽可能提升反应

的程度,才能避免在产品中残余三甲胺。通过建立联合分析的办法进行产品的HPLC分析,确定其中的质量校正因子,需要注意的是,因为植被的产品中,有机杂质的含量低、三甲胺含量较高,而通过糊化反应检查产品的质量,会发现自制的产品糊化效果较差,因此需要在提纯方法上进行深入的研究。

3 结语

当阳离子季铵盐在浓度和杂质残留上达到一定范围的时候,所产生的醚化剂就是高纯度醚化剂,在工业领域高纯度醚化剂的应用范围非常广泛。在生产、合成高纯度醚化剂的过程中,可以运用一步法和两步法的手段,这两种方法是一个串联的反应过程,但是由于其整体的反应线路不同,其最终反应质量有较明显的差别。在造纸领域,高纯度醚化剂是一种非常实用的补强剂,能够极大提高造纸效率;在制造耐火材料的过程中,高纯度醚化剂可以代替羧甲基纤维素;而在纺织领域,高纯度醚化剂可以代替杀菌剂以及抗静电剂,整体缩减生产成本。

参考文献:

- [1] 李海花,高玉华,张利辉,李娜,刘振法. 高取代度醚化淀粉的湿法制备及其絮凝性能研究[J]. 现代化工, 2020, 40(04): 110-114+118.
- [2] 熊俊杰,赵战江,安琦,王世彬. 高温海水基压裂液稠化剂两性离子瓜胶合成及性能评价[J]. 油田化学, 2018, 35(03): 401-405+410.