

分步法合成磺基甜菜碱的工艺优化

王开欣

(山东大明精细化工有限公司 山东东营 257000)

摘要:以环氧氯丙烷为原料,亚硫酸氢钠为磺化剂合成3-氯-2-羟基丙磺酸钠中间体,提纯后的中间体3-氯-2-羟基丙磺酸钠与叔胺反应合成磺基甜菜碱产品,通过反应过程中添加乳化剂、二氧化碳等方法,对分步法合成甜菜碱的方法进行优化,筛选出最经济可行的合理方案。

关键词:磺化、磺酸钠、季铵化、甜菜碱、工艺

前言

3-氯-2-羟基丙磺酸钠分子结构中既含有亲水性的磺酸盐基团,又含有活性较强的卤原子和羟基,其卤素原子Cl容易发生脱去、取代等反应,因此作为一种重要的功能物质,可用作有机化工中间体^[1],制备优良的表面活性剂。

甜菜碱的合成的方法有一锅法和分步法。一锅法中间产品无需处理可进行下步反应,操作简单,但是副产物较多,产品纯度低,生产中不宜采用此方法。分步法就是首先合成中间体3-氯-2-羟基丙磺酸钠,再进一步反应合成甜菜碱,虽然操作步骤增加,但合成的产品较一锅法纯度高,收率高。本章主要应用分步法,对分步法合成甜菜碱的工艺进行优化,筛选出最经济可行的工艺参数。

1 实验仪器及试剂

1.1 实验仪器

三口烧瓶、滴液漏斗、球形冷凝管、ML503 电子天平、电热恒温油浴、JB200-D 型强力电动搅拌机、101-OAB 型电热鼓风干燥箱、NDJ-5S 数字式粘度计、RE-52A 旋转蒸发器

1.2 实验试剂

3-氯-2-羟基丙磺酸钠(室内合成)、蒸馏水、叔胺、无水乙醇、二氧化碳、OP-10、烷基糖苷

2 季铵化工艺考察

2.1 乳化剂对季铵化反应的影响

叔胺属微水溶性物质,磺酸钠中间体则呈水溶性,二者的反应属于非均相反应。加入少量乳化剂可以增加相界面,加快反应速度,有利于反应进行^[2]。

OP-10、烷基糖苷两种表活剂对叔胺的乳化效果较好,所以考察这两种表活剂作乳化剂合成甜菜碱的效果。加入3-氯-2-羟基丙磺酸钠质量两倍的水作溶剂,分别加入一定量的OP-10、烷基糖苷作乳化剂,合成甜菜碱,分析结果及以叔胺计算的原料转化率见表2-1所示。

表2-1 甜菜碱全分析及转化率

表活剂	挥发份/%	无机盐/%	叔胺/%	活性物/%	转化率/%
OP-10	44.34	5.22	6.29	42.86	80.44
烷基糖苷	43.76	4.94	4.98	44.69	85.01

由表2-1可以看出,添加烷基糖苷作助溶剂时以叔胺计的转化率最高,为85.01%。

2.2 CO₂对季铵化反应的影响

只用水作溶剂或者是体系中添加乳化剂合成甜菜碱,原料的转化率并不高,几乎都在85%以下。一方面是因为叔胺在水中溶解性问题导致传质效率不好,转化率低;另一方面可能是在碱性环境中中间体磺酸钠部分水解,导致转化率降低。所以考虑把体系变成弱酸性,抑制中间体的水解,叔胺与酸性物质先络合,再随着季铵化反应的进行将酸性物质逐步释放出去,提高原料的转化率。

2.2.1 通CO₂方法的考察

反应1为在三口烧瓶中将所有反应物料都加齐然后通二氧化碳分85℃、105℃两个阶段反应合成甜菜碱;实验2为首先将叔胺与三倍水混合通二氧化碳反应,然后再加入到盛有中间体的三口烧瓶中反应合成甜菜碱。两个实验在85℃时都是白色乳浊液,升温105℃一小时后都变澄清透明。产品全分析及以叔胺计的转化率实验结果见表2-2所示。

表2-2 通二氧化碳合成甜菜碱实验全分析

反应	挥发份/%	无机盐/%	活性物/%	叔胺/%	转化率/%
1	56.05	3.14	32.58	4.74	82.27
2	56.00	3.34	34.50	3.70	86.09

由表2-2的结果可以看出,实验2的转化率要比实验1的高,达到86.09%。原因可能是叔胺首先与二氧化碳混合,能充分反应,PH值偏酸性,中间体在此条件下水解较少,生成甜菜碱的转化率提高。

2.2.2 通CO₂时反应温度的考察

先把中间体磺酸钠用三倍的水溶解,再加入叔胺,然后通二氧化碳,每个温度下都反应3小时,考察温度对合成甜菜碱的影响。试验时100℃及100℃以下的温度段反应过程中一直通CO₂,100℃以上的温度段反应时停止通CO₂。各个温度段产品的全分析结果及以叔胺计算的转化率见表2-3所示。

表2-3 温度对合成甜菜碱的影响

温度/℃	挥发分/%	盐/%	叔胺/%	活性物/%	转化率/%
50	55.90	13.40	18.40	10.77	32.53
60	54.41	5.89	16.17	21.29	40.71
70	54.99	5.90	15.02	21.13	44.93
85	52.36	6.34	13.90	24.52	49.03
100	55.00	4.80	4.60	33.90	83.13
110	53.09	4.56	5.18	36.01	81.01
120	51.50	5.06	3.88	37.69	85.77

由表2-3可以看出随着反应温度的升高,转化率不断提高,当温度从85℃提高到100℃时转化率有突破,转化率有了明显的提高,继续提高反应温度,转化率提高并不明显。这也印证了之前实验温度分两个阶段选择85℃和105℃分别反应三个小时是比较合理的。

3 结论

(1)添加乳化剂作相转移催化剂时,原料的转化率普遍较低。其中烷基糖苷作效果最好,以叔胺计的转化率为85.0%。

(2)体系中通入二氧化碳常压反应原料转化率为86%,转化率有了明显的提高。

参考文献:

- [1]申云霞,毕彩丰,赵宇,王玉芳,王一龙.2-羟基-3-氯丙磺酸钠的合成及结构表征.化工进展,2009,第28卷,第12期.
- [2]王军,周晓微.十二烷基二甲基羟丙基磺基甜菜碱的合成工艺优化.陕西科技大学学报,2007,第25卷.