

羟乙基乙二胺的连续流制备工艺

董凡¹, 朱建民², 董振鹏², 陈慕华¹, 朱新宝¹, 付博^{1*}

(1. 南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037; 2. 江苏奥克化学有限公司, 江苏 扬州 211400)

摘要: 以乙二胺和环氧乙烷为原料, 在具有特殊微结构的连续流微反应器内发生乙氧基化反应合成羟乙基乙二胺。考察了原料物质的量比、乙二胺含水量、反应温度、停留时间对反应的影响。结果表明, 在 $n(\text{乙二胺}) : n(\text{环氧乙烷}) = 3 : 1$ 、乙二胺含水量为 0.96% (质量分数)、反应温度为 80 °C、停留时间为 60 s 的最佳工艺条件下, 环氧乙烷转化率接近 100%, 羟乙基乙二胺的选择性为 87.4%, 二羟乙基乙二胺的选择性为 9.2%。间歇釜式反应工艺在相同物料比和反应温度条件下, 羟乙基乙二胺的选择性为 83.5%, 二羟乙基乙二胺的选择性为 15.9%。连续流微反应器能有效提高羟乙基乙二胺的选择性, 降低副反应的发生, 同时大大缩短了反应时间, 提高了反应效率。

关键词: 环氧乙烷; 乙氧基化反应; 羟乙基乙二胺; 连续流微反应器; 精细化工中间体

中图分类号: TQ226.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 02-0458-07

Continuous flow preparation process of hydroxyethyl ethylenediamine

DONG Fan¹, ZHU Jianmin², DONG Zhenpeng², CHEN Muhua¹, ZHU Xinbao¹, FU Bo^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. Jiangsu Oxiranchem Chemical Co., Ltd., Yangzhou 211400, Jiangsu, China)

Abstract: Hydroxyethyl ethylenediamine was synthesized from ethoxylation of ethylenediamine and ethylene oxide in a continuous flow microreactor with special microstructure. The effects of molar ratio of materials, water content of ethylenediamine, reaction temperature and residence time on the reaction were then analyzed. The results showed that under the optimal conditions of $n(\text{ethylenediamine}) : n(\text{ethylene oxide}) = 3 : 1$, water content of ethylenediamine being 0.96% (mass fraction), reaction temperature of 80 °C, and residence time of 60 s, the conversion of ethylene oxide was close to 100%, the selectivity of hydroxyethyl ethylenediamine was 87.4% and the selectivity of dihydroxyethyl ethylenediamine was 9.2%, while in the batch kettle reactor, the selectivity of hydroxyethyl ethylenediamine was 83.5% and the selectivity of dihydroxyethyl ethylenediamine was 15.9% with the same material ratio and reaction temperature. Therefore, the continuous flow microreactor could effectively improve the selectivity of hydroxyethyl ethylenediamine, reduce the occurrence of side reactions, greatly shorten the reaction time and boost the reaction efficiency.

Key words: ethylene oxide; ethoxylation reaction; hydroxyethyl ethylenediamine; continuous flow microreactor; fine chemical intermediates

羟乙基乙二胺 (AEEA) 分子中同时含有活泼的氨基和羟基, 具有多功能性, 是一种重要的化工原料和医药中间体, 主要用于合成咪唑啉类表面活性剂、哌嗪及其衍生物和环氧树脂固化剂^[1]。作为环氧树脂的优良低毒常温固化剂, AEEA 毒性比乙二胺降低了 600%~700%^[2], 其常与环氧树脂配用,

广泛用于黏接各种金属和非金属部件、配制防腐蚀环氧涂料、浇铸电缆接头和其他机械电器零件^[3]。

目前, 合成 AEEA 的方法一般有: 乙醇胺法^[4]、氯乙醇法^[5-6]和环氧乙烷法^[7]。乙醇胺法因其反应条件苛刻、原料转化率较低等原因被逐渐淘汰; 氯乙醇法因为反应生成大量的 NaCl, 导致后续处理困

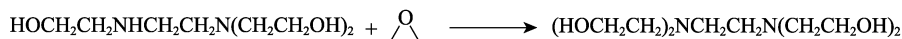
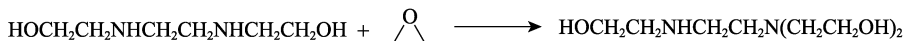
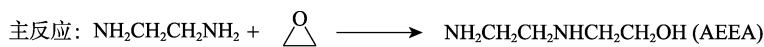
收稿日期: 2023-04-07; 定用日期: 2023-06-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230280

基金项目: 国家重点研究计划项目 (2022YFD2200802)

作者简介: 董凡 (1995—), 男, 硕士生, E-mail: dongfan@njfu.edu.cn. 联系人: 付博 (1984—), 男, 教授, E-mail: fubo@njfu.edu.cn.

难、产品质量差、原料利用率低等, 该法被淘汰; 环氧乙烷法利用环氧乙烷与乙二胺直接接触反应, 反应快速且无需添加助剂、产品易于提纯、工艺流

程短, 成为国内外生产 AEEA 的主流方法。但环氧乙烷容易与 AEEA 继续发生连串反应, 生成多羟乙基乙二胺副产物和聚醚副产物, 其反应式如下所示。



国内工业生产 AEEA 多采用气液接触塔式精馏反应器^[8]。这种工艺在操作过程中伴随着一些问题, 例如: 液体壁流和分布不均的现象、难以从塔体直接移走热量等。此工艺的重点在于, 必须及时将 AEEA 与环氧乙烷分离, 否则会进一步生成多羟乙基乙二胺等副产物, 造成大量 AEEA 的损耗, 产品收率较低。不能忽视的是, 环氧乙烷作为一种爆炸极限 3%~100% (体积分数) 的易燃易爆气体, 在此工艺中存在重大安全风险。高压釜式反应器也常用于生产 AEEA^[9], 但釜式反应器的反应效率低、反应时间长、物料返混严重, 在该反应中会使副反应增多。该反应放热严重, 釜式反应器无法做到对温度的精确控制, “飞温” 风险较高, 安全性差。

连续流微反应器具有狭窄规整的微通道、极小的反应空间和极大的比表面积, 其独特的结构可以大大提高传质、传热效率, 减小物料返混几率, 更好地控制反应温度和反应停留时间^[10]。目前, 使用连续流微反应器合成 AEEA 的相关研究还鲜有报道。

本研究分别利用釜式反应器和连续流微反应器, 以乙二胺和环氧乙烷为原料合成羟乙基乙二胺。考察了乙二胺与环氧乙烷物质的量比、乙二胺含水量、反应温度、停留时间等因素对反应的影响, 对比两种反应器的优劣, 优化了连续流工艺条件, 为该工艺的产业化应用提供数据参考和理论支持。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

乙二胺 (EDA, 质量分数 99.0%), 分析纯, 烟台市双双化工有限公司; 环氧乙烷 (EO, 质量分数 99.9%), N_2 (体积分数 99.9%), 化学纯, 中科气体有限公司。

1 L 磁力迴转搅拌玻璃反应釜, 烟台牟平曙光精密仪器厂; DHJF-4020 型低温恒温搅拌反应浴, 郑州长城科工贸有限公司; VCO-HL30 型高低温循环一体机, 昆山纬亿塑胶机械有限公司; SP-1020 型高压输液泵, 上海三为科学仪器有限公司; TCS-75A

电子台秤, 启东友铭衡器有限公司; Agilent 7890B 气相色谱仪, 美国 Agilent 公司; VERTEX 80V 型衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪, 配有 ATR 附件, 德国 Bruker 公司; AVANCE III HD 600 MHz 型核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司。

连续流微反应器系统由豪迈 (Himile) MRSS120C 型、FLCZ0908 型微通道模片及相关连接件组成, 通过微通道模块、连接配件、物料输送泵的组合, 组成适用于本反应的反应系统。豪迈 MRSS120C 型微通道模片具有独特的伞形通道结构 (通道内径的最小宽度 $a=1$ mm, 最大宽度 $b=10$ mm, 如图 1 所示), 能够显著提高流体混合程度, 增强传质性能, 提高总传热效率, 适用于多种低温、高温、高危、非均相等化学反应。连续流微反应器的换热系统如图 2 所示, 一台反应器由 10 块微通道模片串联而成, 换热介质经模片上端的换热器进口流进, 由模片下端的换热器出口流出, 通过高低温一体机实现换热介质的闭路循环流动。模片与模片间通过不锈钢管线连接, 物料由模片侧面的进口处流入, 经由管线流入下一模片直至流出反应器。每块模片上方有阀门, 可实现对单块模片的换热。

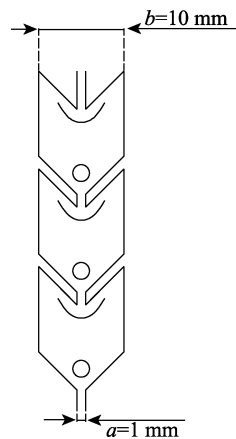


图 1 伞形通道结构单元示意图

Fig. 1 Schematic diagram of umbrella shaped channel structural units

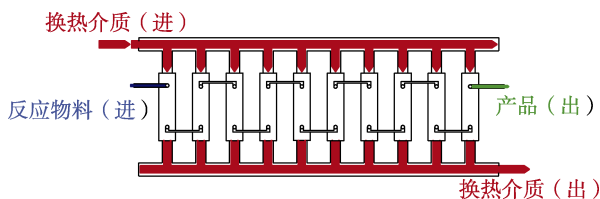


图 2 连续流微反应器的换热系统结构示意图

Fig. 2 Structure diagram of heat transfer system in continuous flow microreactor

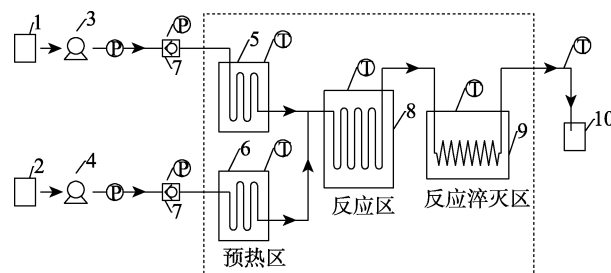
1.2 间歇釜式反应实验操作

以 $n(\text{乙二胺}) : n(\text{环氧乙烷}) = 3 : 1$ 实验为例，间歇釜式反应需在实验前先称量 288.48 g (4.8 mol) 乙二胺投入反应釜后进行 N_2 置换操作 3~5 次，确保去除反应釜内空气后继续充入 N_2 使釜内压力保持为 0.1 MPa。然后利用外部高低温循环一体机为反应釜加热至 80 °C，设置机械搅拌转速为 400 r/min。待釜内温度升至设定温度并稳定后，打开环氧乙烷进料阀，利用电子台秤计量环氧乙烷储罐的质量变化，控制阀门开度，保持环氧乙烷进料速率为 2.35 g/min，30 min 加料 70.5 g (1.6 mol) 环氧乙烷。反应时根据釜内温度变化及时打开冷却水给物料降温，保证釜内温度始终维持在 80 °C 左右。环氧乙烷进料完毕后关闭进料阀，继续保持温度老化 60 min。反应结束后收集混合产物，进行精馏操作得到产品，用 GC 分析各组分纯度。

1.3 连续流反应实验操作

以 $n(\text{乙二胺}) : n(\text{环氧乙烷}) = 3 : 1$ 为例，按图 3 流程示意图搭建连续流反应装置。鉴于原料环氧乙烷的易燃易爆性，在开始实验前必须先将环氧乙烷原料罐进行 N_2 置换操作，确保储罐内不存在空气。将环氧乙烷从气体钢瓶中灌入原料储罐后，继续通入氮气保持釜内压力为 1 MPa，使用低温恒温搅拌反应浴对原料储罐降温至 0~5 °C，确保环氧乙烷处于液态。利用外部高低温循环一体机将预热区升温至 20 °C、反应区升温至 80 °C。连续流微反应器的总持液量为 88 mL，调节背压阀至 2 MPa 以上，先启动乙二胺输液泵，设置乙二胺进料流速为 70.26 mL/min (1.05 mol/min)，待出料口有乙二胺流出后再开启环氧乙烷输液泵，设置环氧乙烷进料流速为 17.74 mL/min (0.35 mol/min)，反应停留一定时间。利用电子台秤计量 1 min 内乙二胺储罐和环氧乙烷储罐的质量变化，从而校正进料流速。两股物料会在预热区初步预热，之后进入反应区模块，继续在增强传质型微通道模块中接触、反应，模块出料口接通若干米长的不锈钢盘管，放置于冰水中冷却淬灭反应。反应结束后收集混合产物，在真空度 0.097 MPa 下精馏混合产物，可得到产品 AEEA，最终收

率为 83.8%，用 GC 分析产品纯度为 99.2%。



1—乙二胺原料罐；2—环氧乙烷原料罐；3、4—高压输液泵；5、6—预热区模块；7—背压阀；8—反应区模块；9—冰水冷却槽；10—产物收集罐

图 3 连续流反应装置流程示意图

Fig. 3 Flow chart of continuous flow reaction device

1.4 产物检测与表征

气相色谱分析方法为归一化法，检测条件为：色谱柱 HP-5 (30 m×530 μm×0.88 μm)，空气流量 300 mL/min、氢气流量 30 mL/min、 N_2 流量 25 mL/min；进样口温度：280 °C；FID 检测器温度：280 °C；初始温度：90 °C，保持 1 min；升温速率：60 °C/min 升温至 150 °C，保持 2 min，70 °C/min 升温至 240 °C，保持 2 min，40 °C/min 升温至 280 °C，保持 15 min；进样量：0.2 μL；柱流量：1 mL/min。

FTIR：采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪对液体样品进行 ATR-FTIR 测试。

NMR：采用核磁共振波谱仪进行 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 测试，溶剂为 CDCl_3 ，内标为四甲基硅烷， ^1H NMR 频率为 600 MHz， ^{13}C NMR 频率为 151 MHz。

2 结果与讨论

2.1 原料物质的量比对反应的影响

使用连续流微反应器（简称微反），在预热温度 20 °C，反应温度 80 °C，乙二胺含水量 0.96%（质量分数，下同），停留时间 30 s 的条件下，考察原料物质的量比对反应的影响，对比釜式反应器（简称常规釜）在相同原料物质的量比、反应温度 80 °C 条件下的反应，结果如图 4 所示。

由图 4 可知，环氧乙烷在该反应中具有很高的转化率，当 $n(\text{乙二胺}) : n(\text{环氧乙烷}) \geq 2 : 1$ 时基本实现完全转化，在气相色谱分析时未检测到环氧乙烷的存在，转化率接近 100%；只有在 $n(\text{乙二胺}) : n(\text{环氧乙烷}) \leq 1 : 1$ 时，能够检测到环氧乙烷，表明该条件下还不足以使环氧乙烷与乙二胺完全反应。图 4 结果表明，在连续流反应器中，随着 $n(\text{乙二胺}) : n(\text{环氧乙烷})$ 从 1 : 1 增加至 10 : 1，AEEA 的选择性逐渐由 60.0% 增加至 94.9%，副产物二羟乙基乙二胺的选择性则由 30.8% 降至 4.9%。当 $n(\text{乙二胺}) :$

$n(\text{环氧乙烷}) < 3 : 1$ 时, AEEA 选择性随原料物质的量之比增加而上升较快; $n(\text{乙二胺}) : n(\text{环氧乙烷}) > 3 : 1$ 后, AEEA 选择性上升较慢并趋于稳定, 副产物二羟乙基乙二胺的选择性较小, 变化趋势也较小。在釜式反应器中也有同样规律。

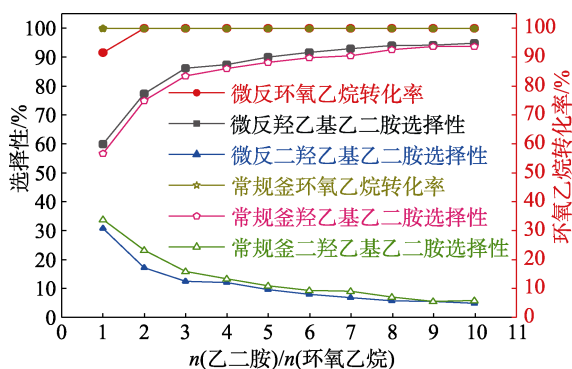


图 4 原料物质的量比对反应的影响

Fig. 4 Effect of molar ratio of raw materials on reaction

二羟乙基乙二胺有 2 种同分异构体, 分别为 N,N' -双(2-羟乙基)乙二胺和 N,N -双(2-羟乙基)乙二胺, 常压下它们的沸点分别为 $291.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $305.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 常规分离方法难以将其分开, 且 2 种分子具有类似的性质, 故将 2 种组分统称为二羟乙基乙二胺。反应过程中, 虽然增加原料配比可以提高 AEEA 的选择性和收率, 但过量的乙二胺实际参与反应的量并不多, 很大部分会跟随产物进入精馏塔中提炼回收, 再循环回到原料储罐。其他产物会进入下一个分离装置, 得到较纯的 AEEA、二羟乙基乙二胺等系列产品。二羟乙基乙二胺也是一种良好的固化剂, 可作为附加商品出售。因此, 增加原料配比, 不仅增加了合成成本, 在后续产品分离过程中所需能耗也会大大增加。所以, 对连续流微反应器合成 AEEA 工艺而言, 原料配比选择 $n(\text{乙二胺}) : n(\text{环氧乙烷}) = 3 : 1$ 比较合适, 此时 AEEA 的选择性为 86.2% , 副产物二羟乙基乙二胺的选择性为 12.5% 。

无论采用釜式反应器还是连续流微反应器, 环氧乙烷的转化率都可接近 100% 。对比塔式精馏反应工艺^[7-8], 环氧乙烷往往难以完全转化, 既浪费了原料, 也增加了环氧乙烷未反应完全所带来的危险。图 4 结果还表明, 在相同的原料物质的量比、反应温度下, 连续流工艺 AEEA 的选择性始终高于传统釜式工艺, 副产物二羟乙基乙二胺的选择性始终低于釜式反应工艺。这是因为, 釜式反应器采用的机械搅拌难以将物料充分混合, 不可避免地存在物料的返混现象, 改变了物料浓度分布, 增加了副反应的发生。而连续流微反应器由于其狭小的通道尺寸, 流体在通道内流动时雷诺数非常小, 基本处于

层流状态, 只有在局部管径变化区域, 流体短暂变为湍流状态。从通道整体而言, 可看做是一个“无穷级串联全混流反应器”, 流体整体流动趋向于理想的平推流, 物料间返混现象可以忽略。反应完成后产物立即被移出反应体系, 大幅减少了副反应的发生。因此, 连续流微反应器与常规反应器相比能有效提高 AEEA 的选择性和收率。

2.2 乙二胺含水量对反应的影响

原料乙二胺含水量是影响环氧乙烷法合成 AEEA 反应的重要因素, 少量存在的水分能够促进反应的发生。市售的乙二胺试剂质量分数为 99.0% , 实测含水量为 0.96% (质量分数, 下同)。分别配制含水量 0.96% 、 4.89% 、 10.24% 、 20.30% 、 29.87% 的乙二胺溶液, 使用连续流微反应器, 在 $n(\text{乙二胺}) : n(\text{环氧乙烷}) = 3 : 1$, 在预热温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 停留时间 30 s 的条件下, 考察了乙二胺含水量对反应的影响, 对比釜式反应器在 $n(\text{乙二胺}) : n(\text{环氧乙烷}) = 3 : 1$ 、反应温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相同乙二胺含水量条件下的反应, 结果如图 5 所示。

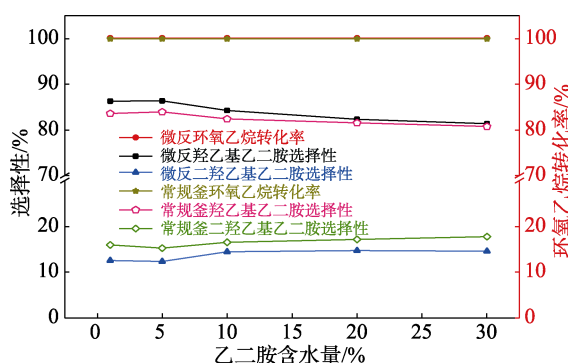


图 5 乙二胺含水量对反应的影响

Fig. 5 Effect of ethylenediamine water content on reaction

由图 5 可知, 乙二胺中含水量 0.96% 和含水量 4.89% 对反应的影响不大, 若继续增加乙二胺含水量, AEEA 的选择性从含水量 4.89% 时的 86.3% 降低至含水量 29.87% 时的 81.3% , 副产物二羟乙基乙二胺的选择性从含水量 4.89% 时的 12.3% 上升至含水量 29.87% 时的 14.6% , 釜式反应器中也具有相同的规律。在文献报道的塔式精馏反应器中^[3,7-8,11-12], 提高乙二胺含水量反而能够提升产物 AEEA 的选择性和收率。这是因为大量的水容易和乙二胺形成共沸物, 使乙二胺更加容易汽化离开塔釜与环氧乙烷反应, 而在连续流微反应器中, 乙二胺和环氧乙烷始终为液体状态, 且无法离开反应体系, 不断增加水分含量不仅会稀释乙二胺的浓度, 还会带来环氧乙烷水合生成乙二醇的副反应, 降低目标产物 AEEA 的选择性和收率。因此, 连续流工艺和釜式工艺都

应控制乙二醇中的含水量 < 5% 较适宜。连续流工艺的最佳乙二醇含水量为 0.96%。

2.3 温度对反应的影响

在研究预热温度对连续流反应的影响时，保持其他条件不变，改变预热温度分别为 20、30、40、50、60 °C 进行 5 次实验。结果发现，预热温度对反应影响甚微，考虑到能耗问题，便不再设置预热温度，但保留预热区模块，使用室温（20 °C）对物料进行预热。此时 2 种物料未混合，因此对反应停留时间等无影响。

使用连续流微反应器，在 $n(\text{乙二醇}) : n(\text{环氧乙烷}) = 3 : 1$ ，乙二醇含水量为 0.96%，预热温度 20 °C，停留时间为 30 s 的条件下，考察了不同反应温度对反应的影响，对比釜式反应器在 $n(\text{乙二醇}) : n(\text{环氧乙烷}) = 3 : 1$ 、乙二醇含水量为 0.96%、相同反应温度条件下的结果，如图 6 所示。

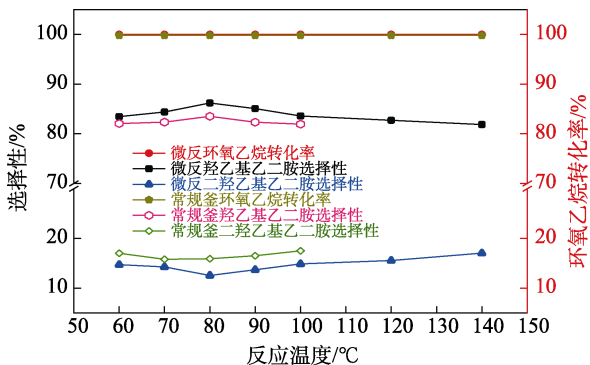


图 6 温度对反应的影响

Fig. 6 Effect of temperature on reaction

由图 6 可知，提高反应温度，AEEA 的选择性呈先增加后降低的变化趋势，副产物二羟乙基乙二醇的选择性则是先降低后增加。当反应温度为 80 °C 时，AEEA 的选择性最高，为 86.2%，副产物二羟乙基乙二醇的选择性最低，为 12.5%。提高温度能够增加乙二醇和环氧乙烷分子的运动速率，提升 2 种分子的碰撞几率，促进反应的进行。但是继续提高温度也促进了副反应的发生。另外，反应温度过高时，环氧乙烷自聚的几率也大大增加^[13]，生成毒性较大的 1,4-二氧六环，这种化合物极难除去，若随着 AEEA 制备成表面活性剂添加在香精香波中，会增加产品的致癌风险。因此，在环氧乙烷法合成 AEEA 时应避免过高的反应温度，对于连续流工艺选择 80 °C 的反应温度较为合适。

釜式反应在 80 °C 时，AEEA 选择性达到最大，为 83.5%，二羟乙基乙二醇的选择性为 15.9%。而连续流反应在 60 °C 时 AEEA 的选择性已达到 83.6%，80 °C 时连续流反应 AEEA 的选择性也达到最大，为

86.2%，比釜式反应高出 2.7%。这是因为连续流微反应器有极大的比表面积，大大强化了反应器的传热能力，传热系数可达 25000 W/(m²·K)，比传统换热器的传热系数高出至少一个数量级^[14]。另外，该反应是一个快速强放热反应，一段时间后反应体系的温度会高出换热介质的温度，在釜式反应器中尤为明显，釜式反应器的传热效果不佳，必须使用冷却介质给体系移热，减小物料的热量积累，避免反应温度的急剧上升。连续流微反应器则因为其良好的传热效率，快速将热量传递出去，不会形成局部温度过高的现象，使反应区域的温度保持不变。

釜式工艺在操作时应避免过高的反应温度，高温下乙二醇与环氧乙烷大量汽化，分子间距离增大，分子的碰撞几率降低，使得羟乙基乙二醇的选择性有所下降。同时，过高的温度使得釜内压力急剧上升，带来较大的安全隐患。塔式精馏合成工艺需要将塔釜温度提高到 120 °C 以上将乙二醇完全汽化，所需能耗极大，与之相比，使用连续流微反应器大大节约了成本。

2.4 停留时间对反应的影响

本研究采用的连续流微反应器的持液量恒定为 88 mL，因此，反应的停留时间由流体的流速决定，增大流体流速，可减小反应的停留时间，反之则增加停留时间。在 $n(\text{乙二醇}) : n(\text{环氧乙烷}) = 3 : 1$ ，乙二醇含水量为 0.96%，预热温度 20 °C，反应温度为 80 °C 的条件下，考察了不同停留时间对反应的影响，结果如图 7 所示。

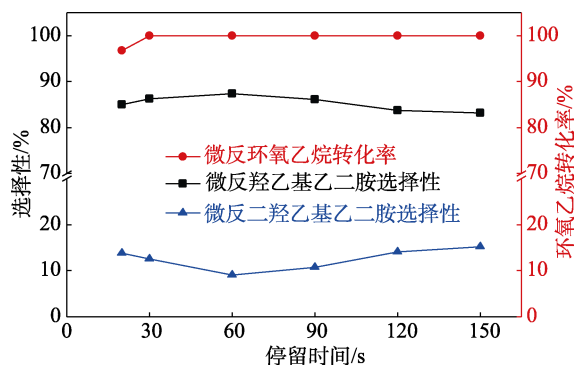


图 7 停留时间对连续流反应的影响

Fig. 7 Effect of residence time on continuous flow reaction

由图 7 可知，停留时间为 20 s 时，环氧乙烷未能完全转化，收集产物时能明显感觉到物料在放热，反应仍在发生。当停留时间为 60 s 时，AEEA 的选择性最大，为 87.4%，二羟乙基乙二醇的选择性最小，为 9.2%。若继续延长反应的停留时间，AEEA 的选择性则开始下降，副产物二羟乙基乙二醇的选择性则会增加。这是因为随着停留时间的延长，流体

流速在降低,分子间的碰撞几率也会减小,物料的混合效果变差,传质效率下降;并且该反应是个快速强放热反应,流体流速降低,系统的移热效果变差,通道内物料的真实温度随之上升,促进了副反应的发生。因此,连续流工艺最佳停留时间应控制为 60 s,乙二胺进料流速 70.26 mL/min,环氧乙烷进料流速 17.74 mL/min。

在连续流微反应器内,物料传递时间和传递距离可用公式 $t_{\min} \propto l^2/D$ 描述 (t_{\min} 为达到完全混合所需时间, s; l 为传递距离, m; D 为扩散系数, m^2/s)。很显然,物料的混合时间与传递距离的二次方成正比。与釜式反应器相比,连续流微反应器由于通道狭小的尺寸,分子的扩散距离大大减小,反应物能够在毫秒级范围内达到径向的完全混合^[15],大大增强了传质效率,缩短了反应所需时间。

2.5 产物检测与表征

收集反应产物进行简单蒸馏处理,除去大部分乙二胺后对其进行气相色谱分析,结果如图 8 所示。

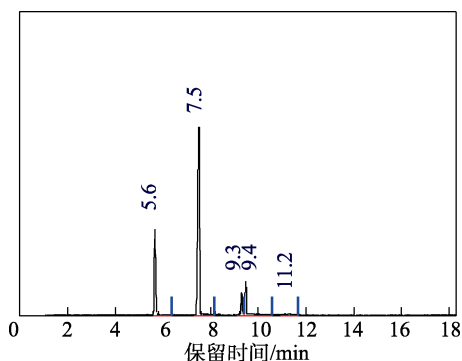


图 8 产品气相色谱图

Fig. 8 Gas chromatogram of product

图 8 中,保留时间 5.6 min 的产物为乙二胺,纯度为 20.9%;保留时间 7.5 min 的产物为 AEEA,纯度为 65.7%;保留时间 9.4 和 9.3 min 的产物为二羟乙基乙二胺及其同分异构体,纯度分别为 8.0%和 4.8%;保留时间 11.2 min 的产物为三羟乙基乙二胺,纯度为 0.6%。可以看到,该反应的生成物以 AEEA

和二羟乙基乙二胺为主,含有少量三羟乙基乙二胺,至于其他副产物含量极少,可以忽略。其中,二羟乙基乙二胺有两种同分异构体,其沸点、熔点十分接近,理化性质也类似,常规分离方法难以将其分开。

收集反应产物进行精馏分离操作,在真空度 0.097 MPa 下,收集 153.7 °C 时的馏分,对其进行 FTIR 分析,结果如图 9 所示。

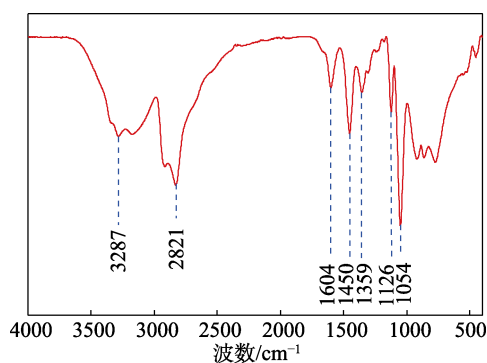


图 9 AEEA 的 FTIR 谱图

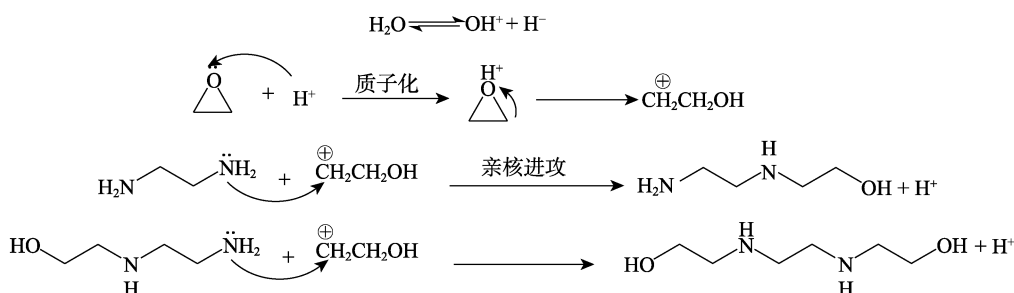
Fig. 9 FTIR spectrum of AEEA

如图 9 所示, 3287 cm^{-1} 处为 N—H 键的伸缩振动吸收峰, 2821 cm^{-1} 处为亚甲基 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 1604 cm^{-1} 处为 N—H 键的弯曲振动吸收峰, 1450 cm^{-1} 处为亚甲基 C—H 键的弯曲振动吸收峰, 1359 cm^{-1} 处为 O—H 键的弯曲振动吸收峰, 1126 cm^{-1} 处为 C—N 键的伸缩振动吸收峰, 1054 cm^{-1} 处为 C—O 键的伸缩振动吸收峰。满足 AEEA 标准红外图谱特征峰的要求。

对收集到的精馏组分进行核磁共振波谱分析,结果如下: 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$), δ : 3.57 (m, 2H, N—CH₂—CH₂—O), 2.73 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H, N—CH₂—CH₂—O), 2.67 (m, 2H, N—CH₂—CH₂—N), 2.61 (dd, $J = 6.6, 5.1$ Hz, 2H, N—CH₂—CH₂—N), 活泼氢未出峰; ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$), δ : 60.60, 51.86, 51.35, 41.50。以上结果与 AEEA 的结构吻合,证明 AEEA 被成功地合成。

2.6 反应机理

根据上述检测结果推测反应机理如图 10 所示。



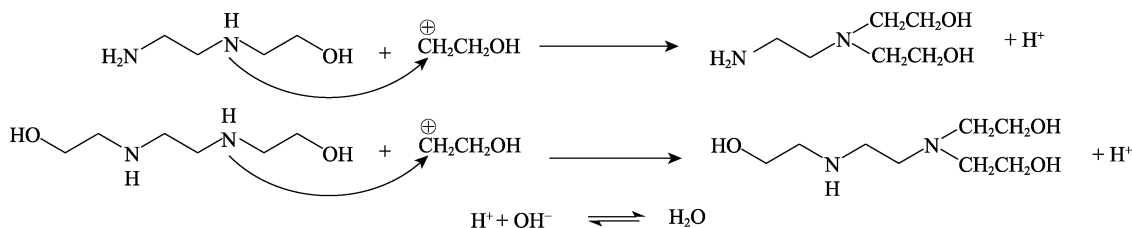


图 10 合成羟乙基乙二胺系列产品的反应机理

Fig. 10 Synthesis mechanism of hydroxyethyl ethylenediamine series products

含有活泼氢的有机化合物与环氧乙烷在催化剂的作用下,发生开环加成反应,这样的反应称作乙氧基化反应。在乙二胺和环氧乙烷合成 AEEA 的反应中,环氧乙烷会先与水电离出来的 H^+ 结合质子化,进而开环生成环氧乙烷碳正离子,该碳正离子作为乙氧基化反应中间产物非常不稳定,乙二胺上的氨基会快速进攻环氧乙烷碳正离子,发生亲核取代反应生成目标产物 AEEA; 由于 AEEA 分子中仍然含有活泼氢和伯胺、仲胺基团,将继续进攻环氧乙烷碳正离子生成二羟乙基乙二胺产物; 受限于羟乙基官能团的空间位阻和反应物间的竞争关系,二羟乙基乙二胺难以继续与环氧乙烷发生反应生成三羟乙基乙二胺和四羟乙基乙二胺。因为环氧乙烷和乙二胺、AEEA 的化学活性都特别高,所以整体反应速率非常快,是一个快速的连串反应。

3 结论

(1) 使用连续流微反应器,以乙二胺和环氧乙烷为原料,在反应器内连续合成 AEEA。最佳工艺条件为: $n(\text{乙二胺}) : n(\text{环氧乙烷}) = 3 : 1$, 乙二胺含水量为 0.96%, 反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 乙二胺进料流速 70.26 mL/min , 环氧乙烷进料流速 17.74 mL/min , 停留时间为 60 s 。在此条件下, AEEA 的选择性为 87.4%, 副产物二羟乙基乙二胺选择性为 9.2%。在真空度 0.097 MPa 下精馏产物可得到产品 AEEA, 最终收率达到 83.8%, GC 纯度达到 99.2%。

(2) 与目前工业上常采用的塔式精馏工艺和釜式工艺相比,连续流工艺中环氧乙烷的转化率接近 100%, 原料利用率高,降低了事故风险,同时大大缩短了反应时间,提高了反应效率,为工业化生产 AEEA 提供了一种方法。

参考文献

[1] MAO P K (毛培坤). Industrial analysis of surfactant products[M].

Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2003.

- [2] SONG X P (宋小平), HAN C R (韩长日). Petrochemical auxiliaries and petroleum product manufacturing technology[M]. Beijing: Science and Technology Academic Press (科学技术文献出版社), 2011.
- [3] XIAO Q G (肖清贵), LIU R J (刘荣杰), LI Y (李艳), *et al.* Study on the new method to synthesise continuously *N*- β -hydroxyethyl-ethylenediamine[J]. Chemical Industry Times (化工时刊), 2003, 32(5): 46-49.
- [4] GAO P (高攀). Study on the synthesis of aminoethylethanolamine [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science & Technology (河北科技大学), 2012.
- [5] YIN B L (殷斌烈), CHEN F E (陈芬儿), NI F X (倪风雪), *et al.* Synthesis of *N*-hydroxyethyl-ethylenediamine[J]. Fine Chemical Intermediates (精细化工中间体), 1991, 21(3): 45-46.
- [6] PANG X (庞欣). Synthesis of super quality β -aminoethylethanolamine[J]. Mining and Metallurgy (矿冶), 1993, 2(3): 76-78, 44.
- [7] ZHENG X M (郑学明), GAO P (高攀), SHANG H J (尚会建), *et al.* Synthesis improvement of aminoethylethanolamine[J]. Speciality Petrochemicals (精细石油化工), 2012, 29(4): 42-45.
- [8] ZHAO Z J (赵志娟). Research on synthetic process of hydroxyethyl ethylenediamine[J]. Hebei Chemical Industry (河北化工), 2013, 36(4): 45-47, 78.
- [9] JIANG Q L (蒋全良), LI X M (李学民). Process and reaction kettle for continuous production of hydroxyethyl ethylenediamine: CN101830813B[P]. 2013-05-15.
- [10] CHEN G W (陈光文), YUAN Q (袁权). Micro-chemical technology [J]. CIESC Journal (化工学报), 2003, 54(4): 427-439.
- [11] LI Y (李艳), XIAO Q G (肖清贵). Macrokinetics study of synthesizing *N*-hydroxyethyl ethylenediamine[J]. Technology & Development of Chemical Industry (化工技术与开发), 2003, 32(5): 1-3.
- [12] NI J (倪俊), FENG Y Q (冯亚青), ZHOU L S (周立山). Study on the synthesis of *N*-(β -hydroxyethyl)-ethylenediamine[J]. Speciality Petrochemicals (精细石油化工), 1999, 16(4): 20-23.
- [13] CHEN S S (陈嵩嵩), DONG L (董丽), ZHANG J P (张军平), *et al.* Safety analysis in ethylene oxide production and process designing [J]. The Chinese Journal of Process Engineering (过程工程学报), 2018, 18(S1): 72-81.
- [14] ZHENG Y F (郑亚锋), ZHAO Y (赵阳), XIN F (辛峰). Research and prospects of microreactors[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2004, 23(5): 461-467.
- [15] WANG X C (王新成), YUAN Q Y (袁艳云), YUAN S L (袁少岚), *et al.* Synthesis of iodo-substituted aromatic compounds in a micro-channel reactor[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2014, 31(3): 397-400, 408.