

合成二甘醇双烷基醚的研究

陈 群 王 钊 陈金龙 李元虎* 于建梅* 缪凤仙

摘 要

本文描述了二甘醇双烷基醚的合成。作者以二甘醇和硫酸二烷基酯或卤代烃为原料,在固碱作用下,发生 Williamson 反应;并研究了固碱的作用,反应温度、反应时间及原料配比对反应的影响,从而高产率地获得了纯二甘醇双乙醚和双丁醚。

(接第 12 页)

参 考 文 献

- [1] 铁摩辛柯,盖尔.材料力学.科学出版社:1978
- [2] 刘鸿文.材料力学.高等教育出版社:1979
- [3] 徐利治,王仁宏,周蕴时.函数逼近的理论与方法.上海科学技术出版社:1983

An Interrupted Polynomial Solution for the Deflection of a Continuous Beam

Shen Yunchen

ABSTRACT

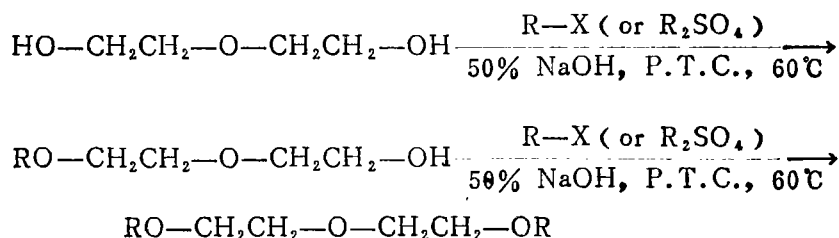
This paper provides a simple method for an interrupted polynomial solution for the deflection of a continuous beam. This method is not necessary to solve the indeterminate problems neither the simultaneous equations in order to find the redundancy reactions. It is possible to obtain a general expression for beam deflections.

* 为本院精细 88 届毕业生.

前 言

二甘醇双烷基醚如二甘醇双甲醚、双乙醚、双丁醚等都是二甘醇的衍生物。由于它们具有令人瞩目的特性^[1-2], 在各个领域中应用十分活跃^[3]。例如可作为树脂、纤维素、油漆、涂料等的优良溶剂, 作化学反应高沸介质及催化剂, 作黄金、铀等贵金属及脂肪酸等的萃取剂, 以及作为某些油品的改性添加剂和气体吸收剂。由于在环氧乙烷水合生产乙二醇中产生二甘醇副产品, 故用二甘醇合成二甘醇双烷基醚原料来源丰富。据统计^[3], 我国石化系统每年约有近 4 万吨二甘醇急待开发, 所以开发二甘醇双烷基醚产品有着双重意义。

目前用二甘醇醚化合成二甘醇双烷基醚的方法主要是 Williamson 合成法, 我国这方面起步较晚, 国外已有很多报道^[4-10], 其反应式如下:



因上述反应温度低, 故反应速度慢, 反应时间很长。一般在 8~24 小时后双醚收率 > 90%。使用 P.T.C. (相转移催化剂) 虽可提高反应速度, 但目前所能采用的 P.T.C., 一般都是季铵盐或冠醚, 用量大 (约烷基化试剂摩尔数的 5%~10%), 价贵, 难回收并使产物分离复杂化。

作者在采用 Williamson 合成法的基础上, 采用廉价的固碱替代 NaOH 水溶液和 P.T.C. 催化剂, 获得成功, 制得了纯的二甘醇双乙醚和双丁醚, 二甘醇转化率接近理论值, 3~8 小时双醚收率 > 90%。

实 验 部 分

一、实验仪器、试剂和分析方法

1. 仪器:

103 气相色谱仪 (上海分析仪器厂)

2. 试剂:

工业二甘醇, 纯度 95% (扬子石化公司)

其它合成用试剂, 均为 CP 级。

色谱分析用乙二醇单丁醚为 AR 级, 并经精制达到色谱纯要求。

色谱柱固定相 GDX-103 (上海试剂厂)。

3. 分析方法:

产物中各组分用气相色谱根据各相对校正因子值用内标法测定, 乙二醇单丁醚为内标。

色谱条件:

色 谱 柱: 1.5 m × 3 mm 不锈钢管

检 测 器: 热导池

载 气: H_2

载气流量: 30 ml/min

柱 温: 250℃

检测器温度: 240℃

汽化温度: 270℃

桥 流: 100 mA

二、实验操作

在装有搅拌器、回流冷凝器、温度计、滴液漏斗的 250 ml 四口烧瓶中, 加入一定量的工业二甘醇 (未经处理) 和固碱, 在一定搅拌速度下升温至 60℃, 缓慢滴加卤代烃或硫酸二烷基酯, 滴毕, 回流数小时。反应完毕, 冷至室温, 减压吸滤, 溶剂洗涤滤饼, 滤出液用无水 $MgSO_4$ 干燥过夜, 清液蒸去溶剂, 残液精馏, 收集产物馏分, 用气相色谱分析含量。

实验结果与讨论

一、用硫酸二乙酯为烷基化剂合成二甘醇双乙醚

1. 固碱用量对醚化收率的影响

表一 固碱用量与二甘醇双乙醚收率的关系

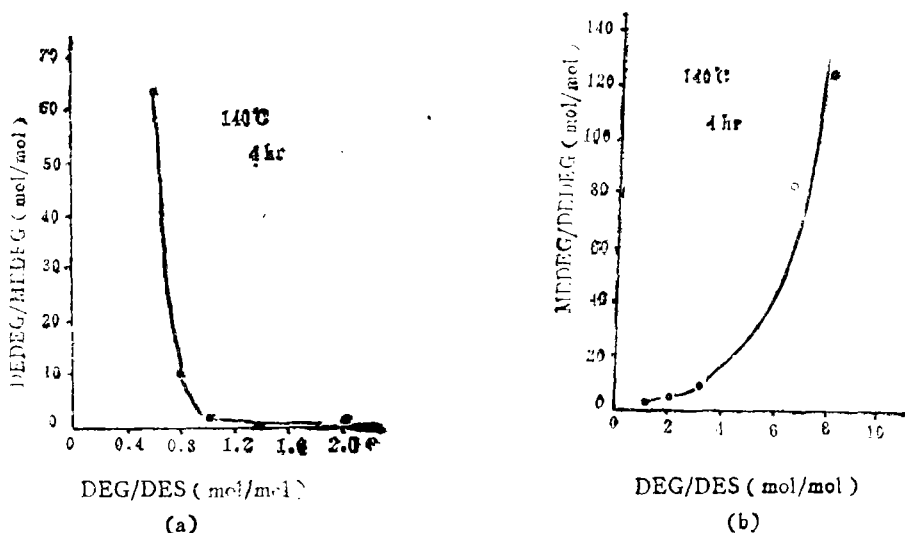
实验 编号	固碱量	DES		DEG		温度	时间	反应液重量	产 物 DEDEG			
		量		量					重量	沸 程	℃	收 率
	mol	g	mol	g	mol	℃	hr.	g	g	实 验 值	文献值	%
DES—12	1.65	90	0.6	33.5	0.3	140	4					92.3*
DES—13	1.50	90	0.6	33.5	0.3	140	4	90.5	44.1	187.5~188.5	188.4	90.6
DES—15	1.15	90	0.6	33.5	0.3	140	4	89.2	41.7	187.5~188.5	188.4	85.7

* 为气相色谱分析后的计算值。

由表一可知, 碱用量增大, 二甘醇双乙醚的收率随之提高, 但碱量过大, 反应液的粘度变大且不经济。实验证明, 固碱量以硫酸二乙酯摩尔数的 2.6 倍为宜。

2. 二甘醇与硫酸二乙酯投料比对生成单双醚比例的影响

根据反应液中二甘醇双乙醚 (DEDEG) 和二甘醇单乙醚 (MEDEG) 的含量计算出两者的摩尔比, 它与二甘醇 (DEG) / 硫酸二乙酯 (DES) 投料比之间的关系见图一 (a) 和 (b)。



图一 DEG/DES 投料比对反应产物的影响

反应条件: 固碱: 硫酸二乙酯=2.6:1.0 (mol 比)

回流温度 140°C

反应时间 4 hr.

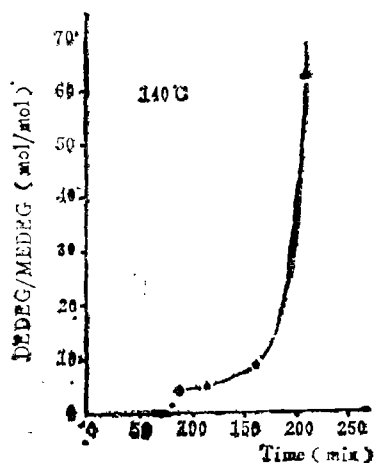
图一表明, 反应产物中单双醚的比例与 DEG/DES 投料比密切相关。当 DEG/DES ≤ 0.8 时, 反应产物以双醚为主; 反之, 当 DEG/DES ≥ 3.5 时, 反应产物以单醚为主。

经气相色谱分析表明, 在本反应中, 二甘醇除转化为单乙醚或双乙醚以外, 几乎无其它副反应。当 DEG/DES ≤ 0.5 时, 反应进行 4 小时以后反应液中已检测不出二甘醚, 此时二甘醇的转化率已接近理论值。

3. 反应时间对反应产物的影响

反应时间与反应液中单双醚摩尔比的关系见图二。

实验结果表明, 反应初期, 二甘醇双乙醚、单乙醚同时存在, 但随反应时间的增加, 单乙醚的另一个羟基被不断醚化, 单醚含量不断下降。当反应时间 ≥ 3 hr., 反应液中单乙醚仅占总醚量的 5% 以下。



图二 反应时间的影响

实验条件: 二甘醇: 固碱: 硫酸二乙酯=1:5.2:2

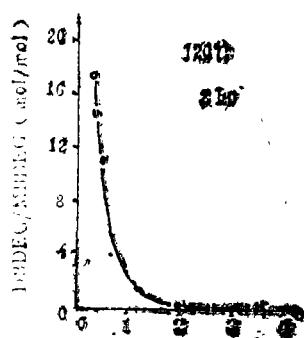
回流温度 140°C

二、以卤代烃为烷基化试剂合成二甘醇双丁醚

1. 以溴丁烷为原料改变投料比对反应的影响

影响

二甘醇和溴丁烷 (BB) 的投料比与产物中二甘醇双丁醚 (DBDEG) 和单丁醚 (MBDEG) 摩尔比之间的关系见图三。



DEG/BB (mol/mol)

图三 原料比对反应的影响

实验条件*: 固碱: 溴丁烷=1.6:1

回流温度 120℃

反应时间 3 hr

由此可见用溴代烃作烷基化试剂在固碱作用下回流反应温度虽较硫酸酯低,但 DEG/BB 投料比对产物 DBDEG/MBDEG 摩尔比的影响与使用硫酸酯类似。

2. 卤代烷结构的变化对醚化反应的影响

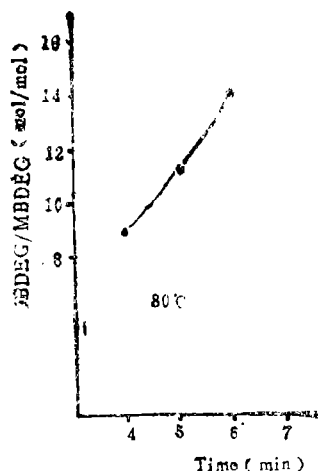
分别以溴丁烷和氯丁烷为烷基化试剂,在各自的回流温度下进行二甘醇的醚化反应,结果见表二。

表二 典型实验数据

实验编号	溴丁烷		氯丁烷		碱	DEG		温度 ℃	时间 hr.	反应液 g	重量 g	产 物 DBDEG			
	g	mol	g	mol		g	mol					沸 程 ℃	产率 %		
														实 验 值	文 献 值
AH-7	—	—	36.1	0.39	0.63	16.8	0.15	80	6	45.3	29.9	253.5~255.5	254.6	91.3	
AH-14	53.4	0.39	—	—	0.63	16.8	0.15	120	3	51.5	29.7	253.5~255.5	254.6	90.7	

实验表明,溴丁烷比氯丁烷活泼,醚化反应速度快,双醚收率高。

3. 以氯丁烷为烷基化试剂,测定反应时间对反应的影响。



实验条件: 二甘醇: 固碱: 氯丁烷=1:4:2.6

回流温度 80℃

图四 时间对反应的影响

* 固碱用量经正交试验确定以溴丁烷摩尔数的 1.6 倍为宜。

由图四可见, DBDEG/MBDEG 摩尔比随时间变化虽较缓慢, 但仍可与用 P.T.C. 法的反应结果相媲美。按图四反应条件, 反应 6 hr., 二甘醇转化率 > 90%。

结 论

1. 以硫酸二乙酯为烷基化剂合成二甘醇二乙醚的最佳合成条件为: 二甘醇: 固碱: 硫酸二乙酯 = 1 : 3.9 : 1.5 反应时间 3 hr., 二甘醇对双醚的转化率 > 90%。

2. 以卤代烃合成二甘醇二丁醚的最佳投料比为: 二甘醇: 固碱: 卤代烃 = 1 : (3.2~4) : (2~2.5), 二甘醇对双醚的转化率 > 90%; 反应时间 3~8 hr.。

3. 采用固碱法合成二甘醇二烷基醚, 比用 P.T.C. 法反应速度快, 时间短。由于不必使用价格较贵的相转移催化剂, 故可望实, 现工业化生产。

参 考 文 献

- [1] 程能林, 胡声闻. 溶剂手册(上). 北京: 化学工业出版社, 1986; 423—426
- [2] [美]艾伯特·梅兰著; 孔德琨等译. 工业溶剂手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984; 402—404
- [3] 路春茂, 屈定秀, 任锡正. 精细石油化工, 1985; (4): 24—32
- [4] Gibson, Tony Nicholas et al. EP, 1981; 21497
- [5] Scheffel Guenter, Obermeier Reinhold. Ger Offen DE, 1986; 3446488
- [6] Ogoma Kiyoshi, Ohashi Yu, Niizeki, Tiro Jpn. Kokai Tokkyo Koho 1980; 43020
- [7] Zupancic Boris G, Sopcic Mirko. Synthesis, 1979; (2): 123—124 (Ger)
- [8] Gu Xue, Ping, Ikeda Isao, Okahara Mitsuo. Synthesis, 1985; (6—7): 649—651
- [9] Freedman H H, Rubois R A. Tetrahedron Lett, 1975; 38: 3251—3254
- [10] Gibson Thomas. J Org Chem, 1980; 45: 1095—1098

Study on the Synthesis of Dialkyl Ethers of Diethylene Glycol

Chen Qun Wang Fan Chen Jinlong
Li Yuanhu Yu Jianmei Miao Fengxian

ABSTRACT

The synthesis of dialkyl ethers of diethylene glycols from DEG and dialkyl sulfate or alkyl halide in the presence of solid base was studied. The effects of base, temperature, reaction time, materials ratio, etc. were discussed. Pure diethyl and dibutyl ethers were obtained in high yields.