

Synthesis of N-(3-Octadecanoxy-2-Hydroxy-Propyl)-N,N- Dihydroxyethyl Amine Oxide

Bing Zheng, Minghui Ouyang, Yang Dong, Haomiao Yu, Jiaqi Yi, Rongming Zhang

College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing Heilongjiang
Email: zrm3000zrm@163.com

Received: Jan. 29th, 2019; accepted: Feb. 8th, 2019; published: Feb. 15th, 2019

Abstract

In this paper, using octadecanol, epichlorohydrin, diethanolamine and hydrogen peroxide as raw materials, N-(3-octadecyloxy-2-hydroxypropyl)-N,N-dihydroxyethyl amine was synthesized by three-step reaction. The effects of reaction time, catalyst and other factors on the yield of the product were determined, and the optimum reaction conditions were determined. The optimum conditions for the formation of 3-octadecyloxy-2-hydroxy-1-chloropropane were as follows: sodium hydroxide was used as catalyst; the molar ratio of reactants is 1:1.1; the temperature of dropping epichlorohydrin is 65°C; the time of dropping is 1.5 h; the reaction temperature is 95°C and the reaction time is 5 h. The optimum conditions for the formation of N-(3-octadecyloxy-2-hydroxypropyl)-N,N-dihydroxyethyl tertiary amine were as follows: reaction temperature 85°C; molar ratio of reactants 1:1.2; reaction time 4 h. The optimum reaction conditions of N-(3-octadecyloxy-2-hydroxypropyl)-N-(N-dihydroxyethyl) amine and hydrogen peroxide were as follows: 1:1.1 mol ratio of reactants was 1:1.1 when hydrogen peroxide was dripped at 60°C for 1.5 h or 80°C for 2 h. The yield of the final product reached 93.4 under the optimum conditions. When the critical micelle concentration of the product was 7.9 mmol/L, the surface tension of the aqueous solution was 23.2 mN/m, with good surface activity.

Keywords

Octadecanalkoxyl, Epichlorohydrin, Synthesis,
N-(3-Octadecanalkoxyl-2-Hydroxy-Propyl)-N,N-Dihydroxyethyl Amine Oxide

N-(3-十八烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二羟乙基氧化胺制备

郑冰, 欧阳明慧, 董洋, 于浩淼, 依佳琪, 张荣明

东北石油大学, 化学化工学院, 黑龙江 大庆

文章引用: 郑冰, 欧阳明慧, 董洋, 于浩淼, 依佳琪, 张荣明. N-(3-十八烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二羟乙基氧化胺制备[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(2): 73-80. DOI: 10.12677/hjct.2019.92012

摘要

本文以十八醇、环氧氯丙烷、二乙醇胺和双氧水等为原料, 通过三步反应合成N-(3-十八烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二羟乙基氧化胺, 探索反应温度、投料比、反应时间、催化剂等因素对产物收率的影响, 确定最佳反应条件。3-十八烷氧基-2-羟基-1-氯丙烷生成的最佳工艺条件: 催化剂选用氢氧化钠, 反应物摩尔比1:1.1, 滴加环氧氯丙烷的温度是65℃, 滴加时间1.5 h, 反应温度95℃, 反应时间5 h; N-(3-十八烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二羟乙基叔胺生成的最佳工艺条件: 反应温度85℃, 反应物摩尔比为1:1.2, 反应时间4 h; N-(3-十八烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二羟乙基叔胺与双氧水反应的最佳工艺条件: 60℃滴加双氧水1.5 h, 80℃反应2 h, 反应物摩尔比为1:1.1。在最佳工艺条件下终产物收率达到93.4%; 对产物进行红外光谱表征, 测定其临界胶束浓度为7.9 mmol/L时, 水溶液的表面张力为23.2 mN/m, 产物具有较好的表面活性。

关键词

十八醇, 环氧氯丙烷, 合成, N-(3-十八烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二羟乙基氧化胺

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氧化胺是一种有极性的非离子表面活性剂, 其特征表现为: 在水溶液中, 由于溶液的 pH 值的不同, 它显示出非离子性, 也可以显示强离子性质。在中性或碱性条件下, 即 $\text{pH} \geq 7$ 时, 氧化胺在水溶液中以不电离的水化物存在, 显示非离子性。在酸性溶液中, 它显示弱的阳离子性, 当溶液的 $\text{pH} < 3$ 时, 氧化胺的阳离子性尤为明显。因此, 它可以在不同的条件下与阳离子、阴离子、非离子、两性离子等表面活性剂很好配伍, 并显示协同效应。由于它性能温和, 在通常使用浓度下无毒性, 有优良的起泡性和增稠作用[1] [2]。本文以廉价的脂肪醇为主要原料, 氢氧化钠为原料兼催化剂, 合成的 N-(3-十八烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二羟乙基氧化胺表面活性剂, 具有易推广应用等优点。此种结构的氧化胺表面活性剂目前国内尚未见工业化应用[3] [4], 课题组目前正在进行防腐方面的研究工作, 主要用于天然气采出井二氧化碳腐蚀抑制方面的应用研究; 从目前已有的研究数据表明, 该类氧化胺表面活性剂在酸性条件下除了具有阳离子特性吸附行为之外, 在所保护的金属表面形成一层致密氧化胺与金属氧化化物的复合膜, 膜的结构和组成有待进一步深入研究[5] [6]。

2. 实验部分

2.1. 实验药品与仪器

2.1.1. 药品

脂肪醇, 环氧氯丙烷, 二乙醇胺, 亚硫酸钠, 双氧水, 氢氧化钠, 无水乙醇等均为分析纯化学试剂,

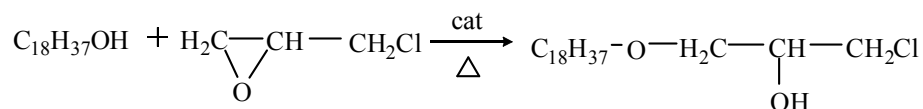
天津大茂化学试剂厂。

2.1.2. 仪器

QBZY 系列全自动表面张力仪, 上海方瑞仪器有限公司; FTIR-650 傅里叶变换红外光谱仪, 天津港东科技股份有限公司; DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器, 巩义市科华仪器设备销售有限公司。

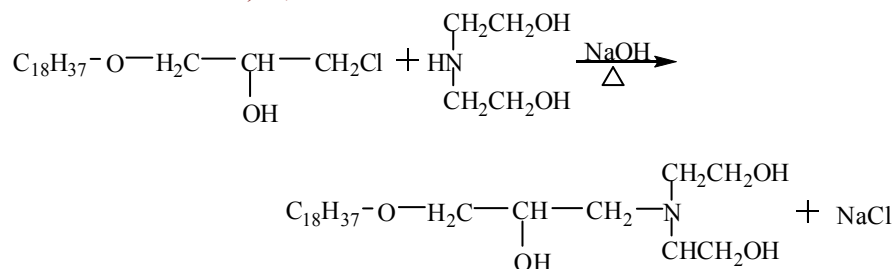
2.2. 合成原理

2.2.1. 3-十八烷氧基-2-羟基-1-氯丙烷合成工艺



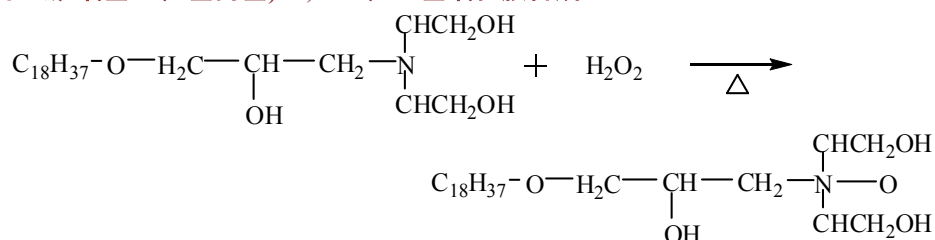
向三口烧瓶中加入十八醇 0.1 mol, 加热搅拌, 升温至 65℃, 加入一定量的固体 NaOH, 滴加环氧氯丙烷 0.1 mol, 1.5 h 滴完, 然后升温至 95℃, 反应 5 h, 减压蒸馏, 除去环氧氯丙烷及反应副产物, 计算反应转化率为 96.7%。

2.2.2. N-(3-十八烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二羟乙基叔胺合成工艺



按 3-十八烷氧基-2-羟基-1-氯丙烷与二乙醇胺的摩尔比为 1:1.2, 将二乙醇胺用无水乙醇稀释至 30%~50%, 加入三口烧瓶产物中, 一次性加完。然后加入体系质量分数为 30% 的 NaOH 固体, 65℃ 下反应 4 h, 升温至 85℃, 继续反应 4 h。反应结束后, 减压蒸馏、过滤除去体系中的二乙醇胺、水、乙醇等未反应物, 计算转化率为 94.2%。

2.2.3. N-(3-十八烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二羟乙基氧化胺合成工艺



将反应体系加热到 80℃, 按 N-(3-十八烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二羟乙基叔胺与双氧水的摩尔比 1:1.1 的比例, 以蒸馏水和异丙醇作为溶剂, 加双氧水溶液, 反应 4 h, 减压蒸馏除去溶剂和水, 得到粗产品, 用异丙醇抽提, 除去产品中残留的无机盐; 计算产率为 93.6%。

3. 结果与讨论

3.1. 十八醇与环氧氯丙烷反应的影响因素

3.1.1. 最佳反应温度

图 1 考查了反应时间 5 h, 不同反应温度下 3-十八烷氧基-2-羟基-1-氯丙烷的产率。从图可知, 随温

度升高,产率先增加而后逐渐减少。反应温度低于95℃时,提高反应温度对产率有利,当反应温度为95℃时,产率达到最高;反应温度高于95℃时,环氧氯丙烷挥发使反应物浓度降低,导致产率下降[7]。因此,确定最佳反应温度为95℃。

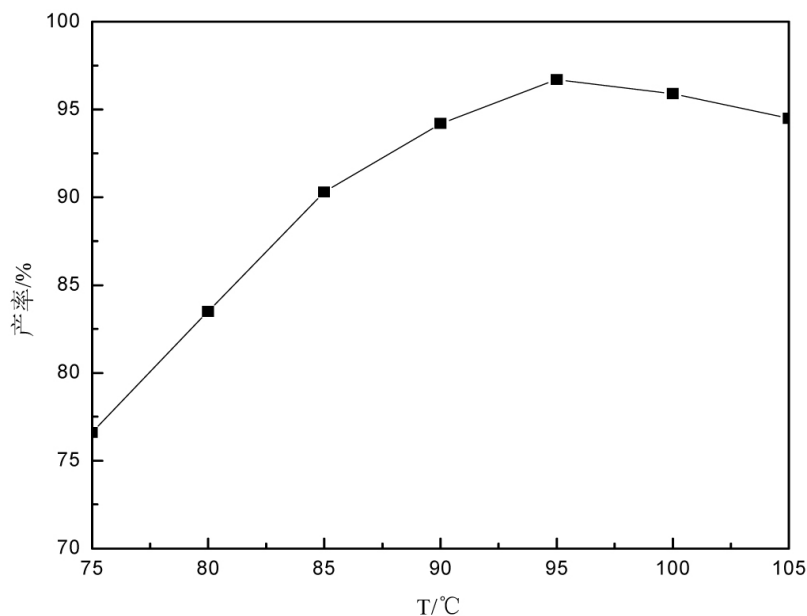


Figure 1. Effect of reaction temperature on yield of 3-octadecanalkoxyl-2-hydroxy-1-chloropropane

图 1. 反应温度对 3-十八烷氧基-2-羟基-1-氯丙烷产率的影响

3.1.2. 反应时间的影响

从图 2 可知,环氧氯丙烷滴加完成后,升温至 95℃,产率随反应时间的增加而增加,反应时间 5 h,产率 96.7%,反应基本完成,延长反应时间,对转化率影响不大[7],因此确定最佳反应时间为 5 h。

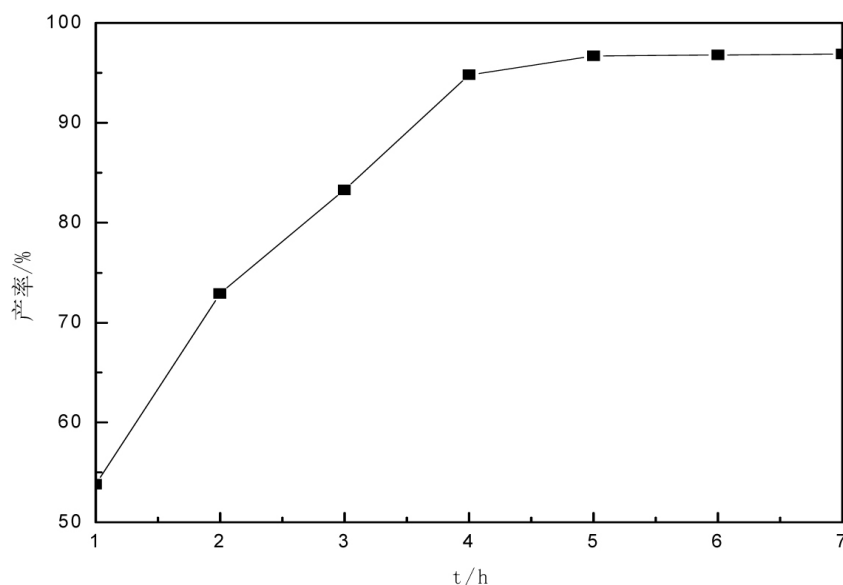


Figure 2. Effect of the reactant time on yield of 3-octadecanalkoxyl-2-hydroxy-1-chloropropane

图 2. 反应时间对 3-十八烷氧基-2-羟基-1-氯丙烷产率的影响

3.2. 叔胺生成的影响因素

3.2.1. 最佳反应温度

表 1 中考查了反应时间为 4 h, 不同反应温度下 N-(3-十八烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二乙基叔胺的转化量随温度变化的情况。从实验结果可知, 温度是影响本步反应最重要的因素, 反应温度达到 85℃ 以后, 继续升温对转化率影响不大, 但是对产品色泽有较大影响, 使副产物增加。因此, 将最佳反应温度定为 85℃, 通过延长反应时间来提高产率。

Table 1. Effect of reaction temperature on yield of tertiary amine

表 1. 反应温度对叔胺产率的影响

温度/℃	70	75	80	85	90	95
产率/%	78.5	83.3	88.2	94.2	94.3	94.5

3.2.2. 最佳投料比

从表 2 可知, 3-十八烷氧基-2-羟基-1-氯丙烷与二乙胺的最佳摩尔比为 1:1.2, 产率达到 94.2%, 由于二乙醇胺、水、乙醇可以蒸馏除去, 在工业上可以循环使用, 所以二乙醇胺可以过量, 但不宜过量太多, 后处理增加困难[8]。

Table 2. Effect of reactant molar ratio on yield of tertiary amine

表 2. 反应物摩尔比对叔胺产率的影响

$n_{(3\text{-十八烷氧基-2-羟基-1-氯丙烷})}:n_{(二乙醇胺)}$	1.0:1.0	1.0:1.1	1.0:1.2	1.0:1.3
反应时间/h	6 h	6 h	6 h	6 h
产率/%	88.6	91.8	94.2	92.1

3.2.3. 反应时间的影响

从图 3 可知, 反应温度 85℃ 下, 冷凝回流 4 h, 反应基本完成, 再延长时间对转化率的影响不大。

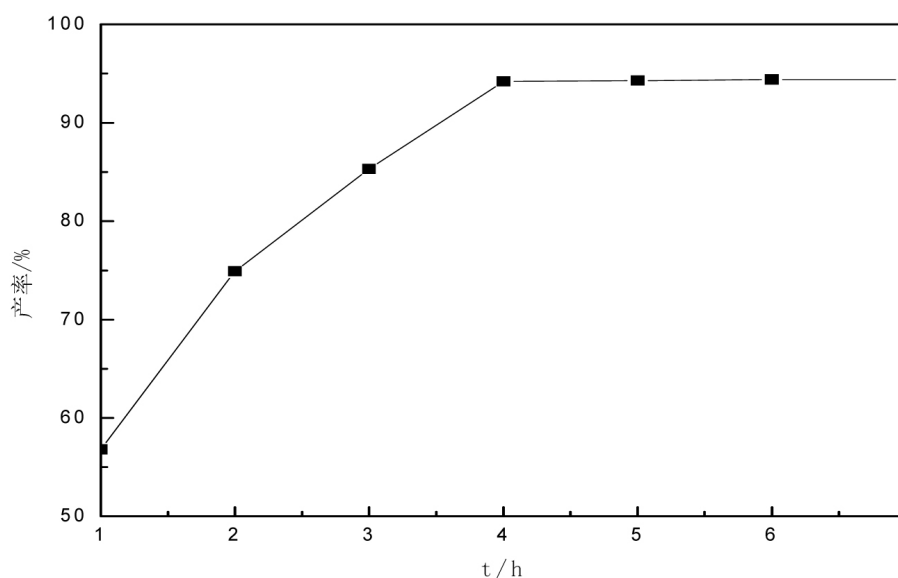


Figure 3. Effect of reaction temperature on yield of N-(3-octadecanalkoxyl-2-hydroxy-propyl)-N,N-dihydroxyethyl tertiary amine

图 3. 反应时间对 N-(3-十八烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二羟乙基叔胺产率的影响

3.3. 叔胺与双氧水反应的影响因素

3.3.1. 最佳投料比

从表 3 可知, 双氧水应过量一些, 使叔胺反应完全, 可提高产品转化率; 但不能过量太多, 太多的双氧水会对体系产生氧化作用, 反应结束后需将过量的双氧水用亚硫酸钠中和掉; 确定双氧水与叔胺的最佳摩尔比为 1.1:1。

Table 3. Effect of reactant molar ratio on yield of amine oxide

表 3. 反应物摩尔比对氧化胺产率的影响

$n(\text{双氧水}):n(\text{十八烷基叔胺})$	1.0:0.9	1.0:1.0	1.0:1.1	1.0:1.2
滴加温度/ T	60 $^{\circ}\text{C}$	60 $^{\circ}\text{C}$	60 $^{\circ}\text{C}$	60 $^{\circ}\text{C}$
反应温度/ T	80 $^{\circ}\text{C}$	80 $^{\circ}\text{C}$	80 $^{\circ}\text{C}$	80 $^{\circ}\text{C}$
反应时间/h	4 h	4 h	4 h	4 h
产率/%	90.4	92.2	93.4	93.5

3.3.2. 反应时间的影响

从图 4 可知, 反应温度 80 $^{\circ}\text{C}$, 反应 4 h 后, 延长反应时间, 对转化率的影响不大, 确定叔胺与双氧水反应的最佳反应时间为 4 h。

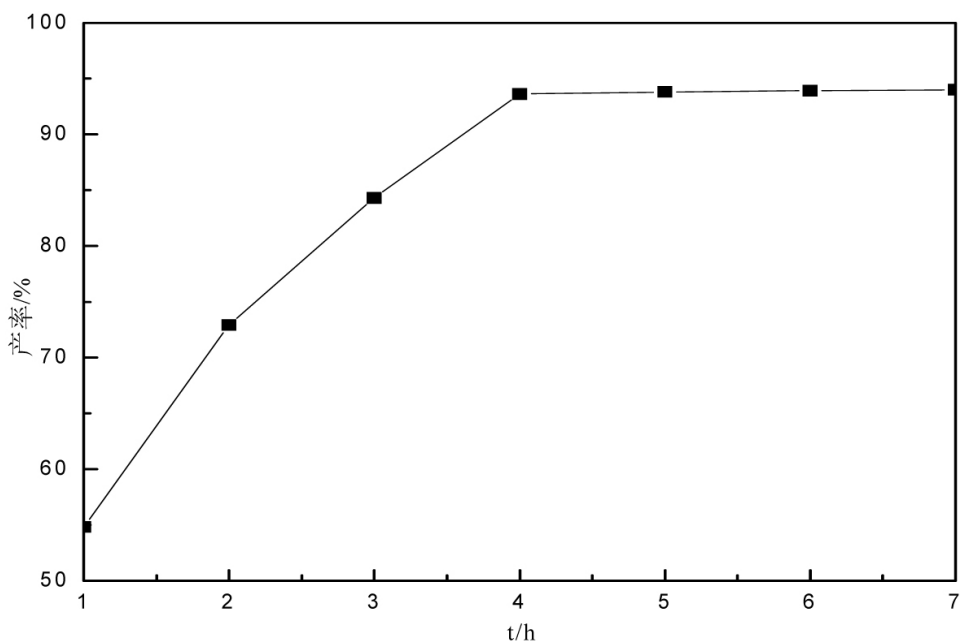


Figure 4. Effect of reaction temperature on yield of amine oxide

图 4. 反应时间对氧化胺产率的影响

3.4. 合成产物红外光谱分析

采用 FTIR-650 傅里叶变换红外光谱仪对最终产物进行红外光谱表征, 测定结果如图 5 所示。

从图 5 可知, 红外光谱特征吸收频率: 3326 cm^{-1} 为 O—H 的伸缩振动; 2955 cm^{-1} , 2845 cm^{-1} 为 C—H 的伸缩振动; 1464 cm^{-1} , 720 cm^{-1} 为 —CH₂— 的弯曲振动; 1242 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} 为 C—O 的弯曲振动峰; 1217 cm^{-1} 为 C—O—C 的伸缩振动; 1064 cm^{-1} 为 —C—N 的伸缩振动; 1734 cm^{-1} 为 C=O 伸缩振动; 1373

cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动；表明生成了 N-(3-十八烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二羟乙基氧化胺。

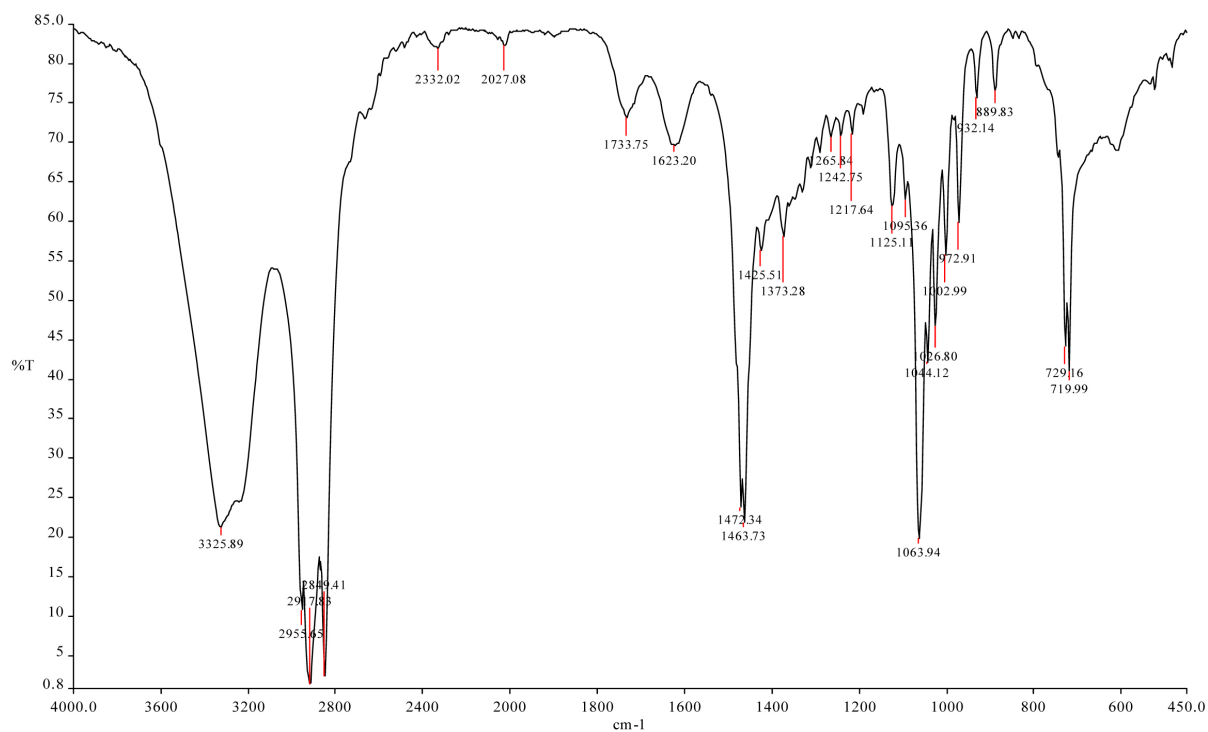


Figure 5. FTIR absorption spectrum of 5-N-(3-octadecanalkoxyl-2-hydroxy-propyl)-N,N-dihydroxyethyl Amine oxide
图 5. N-(3-十八烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二羟乙基氧化胺红外谱图

3.5. 合成产物表面张力测定

用蒸馏水配制不同浓度表面活性剂溶液，采用悬滴法测定了 25℃ 时十八烷氧基氧化胺表面张力随浓度的变化情况。如图 6 所示。

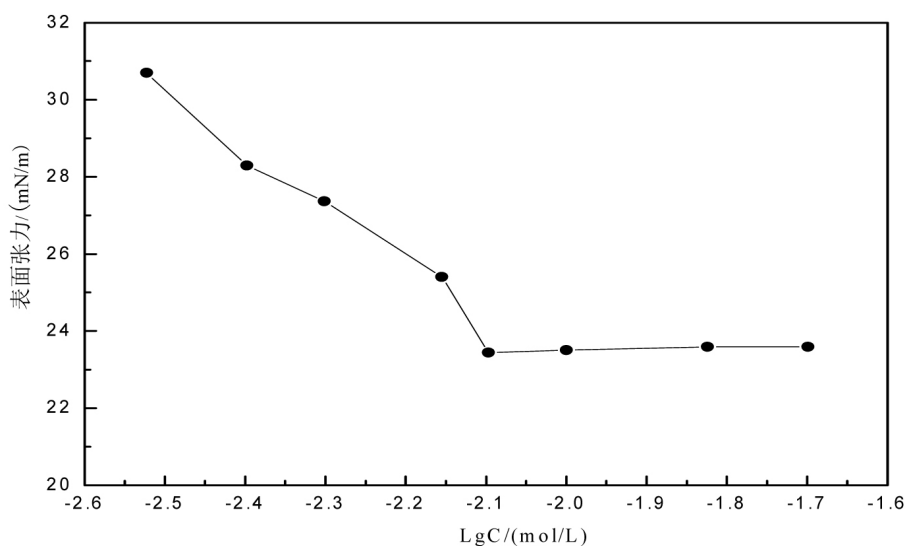


Figure 6. Surface tension of 5-N-(3-octadecanalkoxyl-2-hydroxy-propyl)-N,N-dihydroxyethyl Amine oxide
图 6. N-(3-十八烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二羟乙基氧化胺表面张力

从图6中可以看出,合成的N-(3-十八烷氧基-2-羟基)丙基-N,N-二羟乙基氧化胺产品不同浓度时表面张力的变化,其变化趋势是减小后趋于平缓。十八烷氧基氧化胺表面活性剂浓度7.9 mmol/L时达到临界胶束浓度,表面张力为23.2 mN/m。

4. 结论

1) 在优化工艺条件下产物收率达到85.3%;对产物进行红外光谱表征,测定其临界胶束浓度为8.0 mmol/L时,水溶液的表面张力为23.4 mN/m,产物具有较好的表面活性。

2) 十八醇和环氧氯丙烷反应合成3-十八烷氧基-2-羟基-1-氯丙烷时,催化剂选用苄基三乙基氯化铵,体系最佳pH值为9,最佳投料比为1:1.1,滴加环氧氯丙烷的最佳温度是65℃,最佳滴加时间是1.5 h,滴加完成后,二者最佳反应温度为95℃。

3) 3-十八烷氧基-2-羟基-1-氯丙烷与二乙醇胺反应时,最佳反应温度是85℃,最佳投料比为1:1.2,选用浓度为50%的二乙醇胺无水乙醇溶液,用无水乙醇做溶剂,最佳反应时间为20 h。

4) N-(3-十八烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二羟乙基叔胺与双氧水进行反应,最佳反应温度80℃,最佳反应时间4 h,最佳投料比为1:1.1。

基金项目

本项目为黑龙江省大学生创新实验项目,项目编号:201710220047。

参考文献

- [1] 张荣明, 吴伟. N-(3-烷氧基-2-羟丙基)-N,N-二甲基甜菜碱合成与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 大庆: 大庆石油学院, 2010.
- [2] 张荣明, 吴伟. N-(3-十四烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二甲基甜菜碱的制备[J]. 化学与生物工程, 2010, 27(3): 42-45.
- [3] 谢妃军, 余培荣, 梁子钦, 宋志航, 杨培滨. 月桂酰胺丙基二甲基氧化胺的合成及性能研究[J]. 广东化工, 2016, 43(337): 62-63.
- [4] 杨亚聪, 田伟, 惠艳妮, 贾友亮, 李辰. 新型氧化铵型抗油起泡剂的合成与研究[J]. 石油与天然气化工, 2017, 46(242): 81-84.
- [5] 刘红芹, 石国英, 张晓旭, 徐宝财, 周雅文, 刘静伟. 十二烷基聚氧乙烯基(5)氧化胺的合成及其性能[J]. 精细化工, 2017(34): 13-17.
- [6] 张荣明, 吴伟. 十二烷基甜菜碱的合成[EB/OL]. <http://www.docin.com>, 2015.
- [7] 艾立玲, 马春芳, 赵锦宇, 宋娇娇, 徐丽婷, 张荣明. N-(3-十六烷氧基-2-羟基丙基)-N,N-二甲基甜菜碱的制备[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(10): 1384-1389.
- [8] 丁玉秋. 含脱氢枞基氧化胺表面活性剂的合成及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西民族大学, 2014.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjct@hanspub.org