



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104193830 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201410405326. 2

(22) 申请日 2014. 08. 18

(71) 申请人 高水龙

地址 312366 浙江省绍兴市上虞市沥海镇域
沿村北大街 31 号

(72) 发明人 高水龙

(74) 专利代理机构 绍兴市越兴专利事务所
33220

代理人 蒋卫东

(51) Int. Cl.

C08B 11/193(2006. 01)

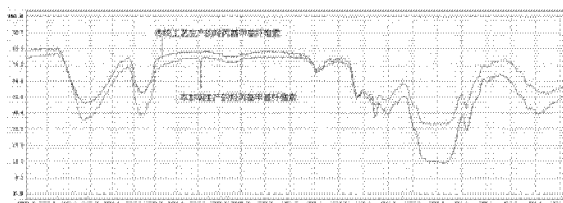
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法,包括以下步骤:(1)将甲苯、异丙醇和水混合;(2)将氢氧化钠加入混合溶液中,溶解;(3)加入精制棉,碱化再降温;(4)加入碳酸二甲酯,升温反应,离心后热水洗涤产品,再离心和干燥;或加入碳酸二甲酯和环氧丙烷,升温后反应,离心后热水洗涤产品,再离心和干燥。本发明以碳酸二甲酯为原料,碳酸二甲酯反应活性远远高于氯甲烷从而提高反应效率,大幅度地减少原料的浪费;其反应过程中产生的副产物甲醇可在超临界条件下与二氧化碳直接生成碳酸二甲酯,使得环境污染得以有效控制。



1. 碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将甲苯、异丙醇和水按质量份比 75-85: 15-25: 0.5-2 混合;

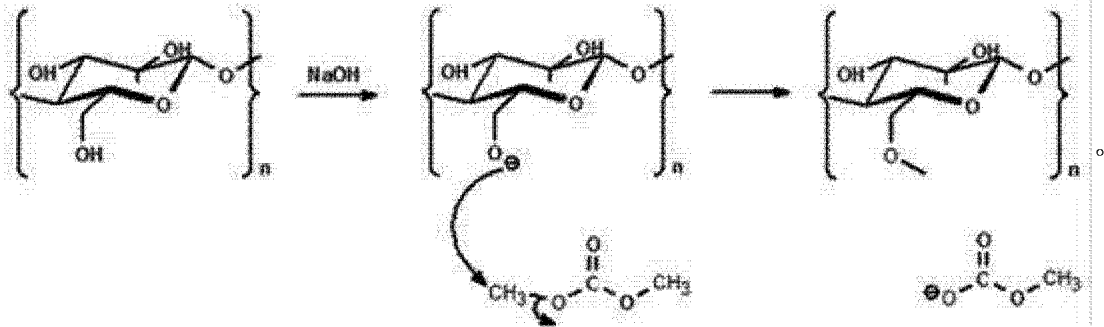
(2) 将 5-8 份氢氧化钠加入步骤(1)的混合溶液中,然后在 60-80℃溶解;

(3) 在步骤(2)的溶液中加入 8-10 份精制棉,然后在 50-80℃下碱化 40-60 分钟,再降温至 30-50℃;

(4)在步骤(3)的溶液中加入 15-20 份碳酸二甲酯,升温至 80-100℃后反应 8-10 小时,离心后 90-95℃热水洗涤产品,然后再离心和干燥;

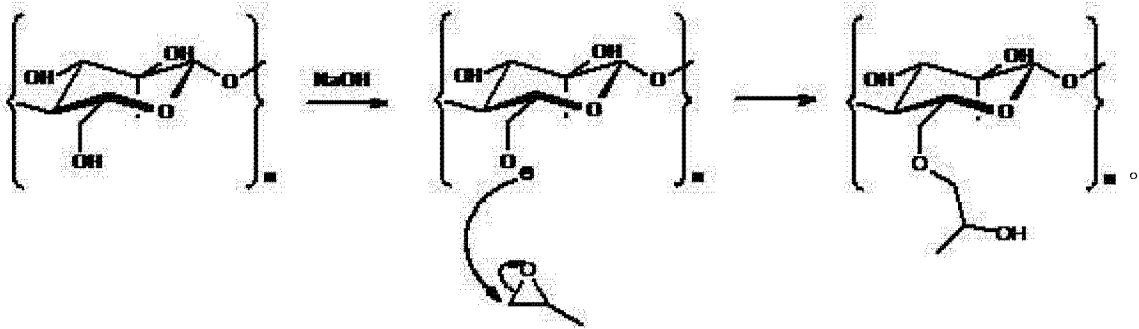
或在步骤(3)的溶液中加入 15-20 份碳酸二甲酯和 2-4 份环氧丙烷,升温至 80-100℃后反应 8-10 小时,离心后 90-95℃热水洗涤产品,然后再离心和干燥。

2. 如权利要求 1 所述碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法,其特征在于步骤(4)中加入碳酸二甲酯时,所述的反应方程式如下:



3. 如权利要求 1 或 2 所述碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法,其特征在于:所述步骤(4)中加入碳酸二甲酯时,制得甲基纤维素醚。

4. 如权利要求 1 所述碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法,其特征在于步骤(4)中加入碳酸二甲酯和环氧丙烷时,所述的反应方程式如下:



5. 如权利要求 1 或 4 所述碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法,其特征在于:所述步骤(4)中加入碳酸二甲酯和环氧丙烷时,制得羟丙基甲基纤维素醚。

碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法,属于纤维素醚的生产技术的技术领域。

背景技术

[0002] 中国砂浆产量已居世界首位,甚至世界产量的近半。其技术正逐步向复合功能型砂浆靠近,随之大量新型添加剂被采用道混凝土和砂浆的生产中,给产品带来了各种不同的功效。纤维素醚作为这些添加剂的一种,已被广泛应用于各类混凝土及砂浆生产工艺之中。

[0003] 然而目前在生产 HPMC, MC 和 MHEC 的工艺过程中大都采用氯甲烷作为甲基化试剂,其本身为需加压液化以钢瓶储运的高危、易燃有害气体,越来越受限制,且氯甲烷反应活性低、通常在纤维素醚化反应中只有不足 50% 发生醚化反应,大多数的剩余氯甲烷却于碱性环境中转化为甲醇,几乎不可避免的造成了原料的极度浪费和环境的严重污染。高盐度(氯化钠)还使得 COD 的降解极为困难,基本上没有什么菌体可以在 4% 左右的盐度下还能有效的降解有机物。这也是现在几乎所有的纤维素醚生产厂家所面临的问题。

[0004] 碳酸二甲酯(简称 DMC)是上世纪八十年代欧洲及美国分别开发出新工艺并工业化生产的绿色化工产品,近来与国内被广泛关注。1992 年 DMC 通过欧洲非毒性化学品(Non toxic substance)的注册登记,在美国被视为绿色化学试剂,属无毒或微毒化工产品。有望替代诸多剧毒或致癌物质进行羧基化、甲基化、甲酯化及酯交换等反应生成多种重要化工产品。

[0005] 碳酸二甲酯的性质:分子式 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}=\text{O}$ CAS ;号 616-38-6 ;分子量 90.08 ;相对密度 1.070 ;折射率 1.3697 ;熔点 4°C ;沸点 90.1°C 。常温下为无色液体,有可燃性,微溶于水但具有与水形成共沸物的能力,能与醇、醚、酮等几乎所有有机溶剂混溶。对金属无腐蚀性,可用铁桶盛装储运。微毒(LD50=6400~12900mg/kg,甲醇为 LD50=3000mg/kg)。

[0006] 因此,碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚是本领域急需攻克的技术难题。

发明内容

[0007] 针对现有技术的上述技术问题,本发明的目的是提供一种碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法,以达到更优化产品生产工艺的目的。

[0008] 为达到上述目的,本发明是通过以下技术方案实现的:

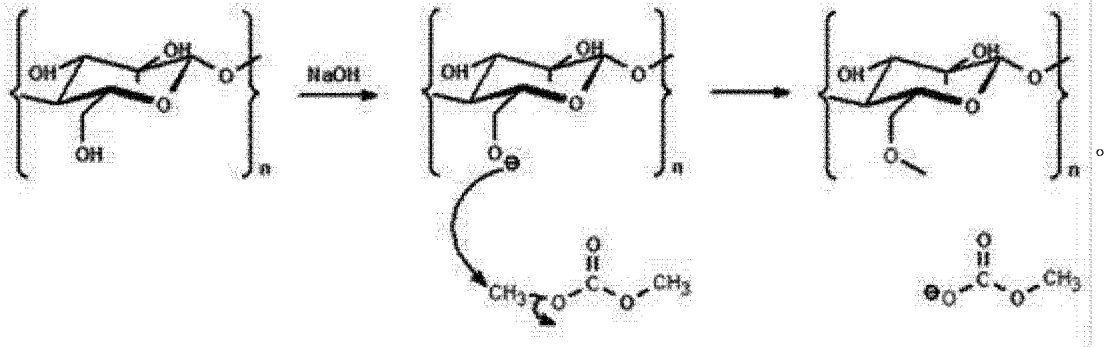
一种碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法,包括以下步骤:

- (1) 将甲苯、异丙醇和水按质量份比 75-85: 15-25: 0.5-2 混合;
- (2) 将 5-8 份氢氧化钠加入步骤(1)的混合溶液中,然后在 $60-80^\circ\text{C}$ 溶解;
- (3) 在步骤(2)的溶液中加入 8-10 份精制棉,然后在 $50-80^\circ\text{C}$ 下碱化 40-60 分钟,再降温至 $30-50^\circ\text{C}$;

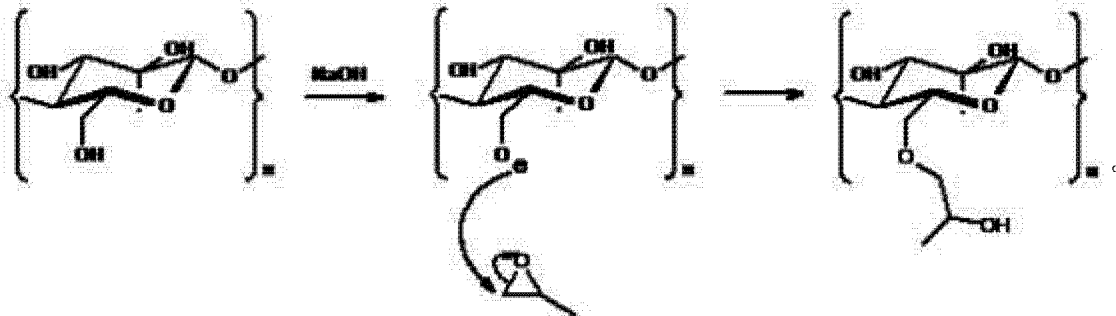
(4)在步骤(3)的溶液中加入 15-20 份碳酸二甲酯,升温至 80-100℃后反应 8-10 小时,离心后 90-95℃热水洗涤产品,然后再离心和干燥;

或在步骤(3)的溶液中加入 15-20 份碳酸二甲酯和 2-4 份环氧丙烷,升温至 80-100℃后反应 8-10 小时,离心后 90-95℃热水洗涤产品,然后再离心和干燥。

[0009] 所述步骤(4)中加入碳酸二甲酯时,所述的反应方程式如下:



[0010] 所述步骤(4)中加入碳酸二甲酯和环氧丙烷时,所述的反应方程式如下:



[0011] 作为优选的,所述步骤(4)中加入碳酸二甲酯时,制得甲基纤维素醚。

[0012] 作为优选的,所述步骤(4)中加入碳酸二甲酯和环氧丙烷时,制得羟丙基甲基纤维素醚。

[0013] 本发明的有益效果如下:

1、本发明以碳酸二甲酯为原料,碳酸二甲酯反应活性远远高于氯甲烷从而提高反应效率,大幅度地减少原料的浪费;其反应过程中产生的副产物甲醇可在超临界条件下与二氧化碳直接生成碳酸二甲酯,使得环境污染得以有效控制。

[0014] 2、碳酸二甲酯常温为液体,储运均优于氯甲烷。

[0015] 3、碳酸二甲酯毒性低,对人体皮肤无刺激,易于生物降解。

[0016] 4、液体状态对生产过程而言可提高操作性、生产效率以及简化操作工艺,因设备不需耐高压,可在一定程度上降低对设备的技术要求从而进一步降低运营成本。

[0017] 5、最重要的是,由于反应本身没有产生氯化钠,为高 COD 的废水处理带来希望。

附图说明

[0018] 图 1 为本发明制得的羟丙基甲基纤维素醚和传统工艺生产的羟丙基甲基纤维素醚的红外光谱图;

图 2 为本发明制得的甲基纤维素醚和传统工艺生产的甲基纤维素醚的红外光谱图;

图 3 为本发明制得的羟丙基甲基纤维素醚的羟丙基和甲氧基含量测定的气相色谱图；
图 4 为图 3 的结果分析图；
图 5 为本发明制得的甲基纤维素醚的羟丙基和甲氧基含量测定的气相色谱图；
图 6 为图 5 的结果分析图。

具体实施方式

[0019] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的说明，但本发明的保护范围并不限于此。

[0020] 本发明中的原料甲苯、异丙醇、水、氢氧化钠、精制棉、碳酸二甲酯和环氧丙烷均可以采用市售产品，也可以通过本领域公知的方法制得。

[0021] 实施例 1

本发明碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法，包括以下步骤：

- (1) 将甲苯、异丙醇和水按质量份比 85: 25: 2 混合；
- (2) 将 8 份氢氧化钠加入步骤(1) 的混合溶液中，然后在 80℃ 溶解；
- (3) 在步骤(2) 的溶液中加入 10 份精制棉，然后在 80℃ 下碱化 60 分钟，再降温至 50℃；
- (4) 在步骤(3) 的溶液中加入 20 份碳酸二甲酯，升温至 100℃ 后反应 10 小时，离心后 95℃ 热水洗涤产品，然后再离心和干燥，制得甲基纤维素醚。

[0022] 实施例 2

本发明碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法，包括以下步骤：

- (1) 将甲苯、异丙醇和水按质量份比 75: 15: 0.5 混合；
- (2) 将 5 份氢氧化钠加入步骤(1) 的混合溶液中，然后在 60℃ 溶解；
- (3) 在步骤(2) 的溶液中加入 8 份精制棉，然后在 50℃ 下碱化 40 分钟，再降温至 30℃；
- (4) 在步骤(3) 的溶液中加入 15 份碳酸二甲酯，升温至 80℃ 后反应 80 小时，离心后 90℃ 热水洗涤产品，然后再离心和干燥；制得甲基纤维素醚。

[0023] 实施例 3

本发明碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法，包括以下步骤：

- (1) 将甲苯、异丙醇和水按质量份比 80: 20: 1.25 混合；
- (2) 将 6.5 份氢氧化钠加入步骤(1) 的混合溶液中，然后在 70℃ 溶解；
- (3) 在步骤(2) 的溶液中加入 9 份精制棉，然后在 65℃ 下碱化 50 分钟，再降温至 40℃；
- (4) 在步骤(3) 的溶液中加入 17.5 份碳酸二甲酯，升温至 90℃ 后反应 9 小时，离心后 92.5℃ 热水洗涤产品，然后再离心和干燥，制得甲基纤维素醚。

[0024] 实施例 4

本发明碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法，包括以下步骤：

- (1) 将甲苯、异丙醇和水按质量份比 85: 25: 2 混合；
- (2) 将 8 份氢氧化钠加入步骤(1) 的混合溶液中，然后在 80℃ 溶解；
- (3) 在步骤(2) 的溶液中加入 10 份精制棉，然后在 80℃ 下碱化 60 分钟，再降温至 50℃；
- (4) 在步骤(3) 的溶液中加入 20 份碳酸二甲酯和 4 份环氧丙烷，升温至 100℃ 后反应 10 小时，离心后 95℃ 热水洗涤产品，然后再离心和干燥，制得羟丙基甲基纤维素醚。

[0025] 实施例 5

本发明碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法,包括以下步骤:

- (1) 将甲苯、异丙醇和水按质量份比 80: 20: 1.25 混合;
- (2) 将 6.5 份氢氧化钠加入步骤(1)的混合溶液中,然后在 70℃溶解;
- (3) 在步骤(2)的溶液中加入 9 份精制棉,然后在 65℃下碱化 50 分钟,再降温至 40℃;
- (4) 在步骤(3)的溶液中加入 17.5 份碳酸二甲酯和 3 份环氧丙烷,升温至 90℃后反应 9 小时,离心后 92.5℃热水洗涤产品,然后再离心和干燥,制得羟丙基甲基纤维素醚。

[0026] 实施例 6

本发明碳酸二甲酯取代氯甲烷作为醚化剂生产纤维素醚的方法,包括以下步骤:

- (1) 将甲苯、异丙醇和水按质量份比 75: 15: 0.5 混合;
- (2) 将 5 份氢氧化钠加入步骤(1)的混合溶液中,然后在 60℃溶解;
- (3) 在步骤(2)的溶液中加入 8 份精制棉,然后在 50℃下碱化 40 分钟,再降温至 30℃;
- (4) 在步骤(3)的溶液中加入 15 份碳酸二甲酯和 2 份环氧丙烷,升温至 80℃后反应 8 小时,离心后 90℃热水洗涤产品,然后再离心和干燥,制得羟丙基甲基纤维素醚。

[0027] 对比例 1

本对比例 1 为传统工艺生产羟丙基甲基纤维素醚的方法,包括以下步骤:

- (1) 将甲苯、异丙醇和水按质量份比 86: 10:4 混合;
- (2) 将 2.5 份氢氧化钠加入步骤(1)的混合溶液 40 份中,然后在 70℃溶解;
- (3) 在步骤(2)的溶液中加入 3.8 份精制棉,然后在 65℃下碱化 50 分钟,再降温至 20℃;
- (4) 在步骤(3)的溶液中加入 3.5 氯甲烷和 1 份环氧丙烷,逐渐升温至 90℃后反应 5 小时,离心后 90℃热水洗涤产品,然后再离心和干燥,制得羟丙基甲基纤维素醚。

[0028] 对比例 2

本对比例 2 为传统工艺生产甲基纤维素醚的方法,包括以下步骤:

- (1) 将甲苯、异丙醇和水按质量份比 86: 10:4 混合;
- (2) 将 2.5 份氢氧化钠加入步骤(1)的混合溶液 40 份中,然后在 70℃溶解;
- (3) 在步骤(2)的溶液中加入 3.8 份精制棉,然后在 65℃下碱化 50 分钟,再降温至 20℃;
- (4) 在步骤(3)的溶液中加入 3.5 氯甲烷,升温至 65℃后反应 3 小时,离心后 90℃热水洗涤产品,然后再离心和干燥,制得甲基纤维素醚。

[0029] 对比例 1 和 2 中在甲基化的反应过程中,氯甲烷的实际利用率仅为 40% 左右,不仅造成原料的浪费,而且带来高盐分和甲醇废液。实施例 1-6 中的反应活性远高于氯甲烷,实际利用率在 80% 以上。

[0030] 上述实施例仅用于解释说明本发明的发明构思,而非对本发明权利保护的限定,凡利用此构思对本发明进行非实质性的改动,均应落入本发明的保护范围。

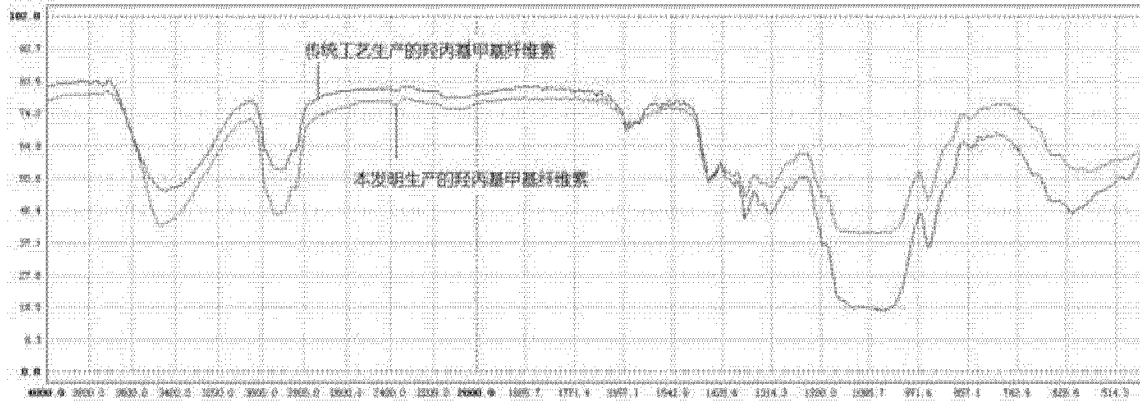


图 1

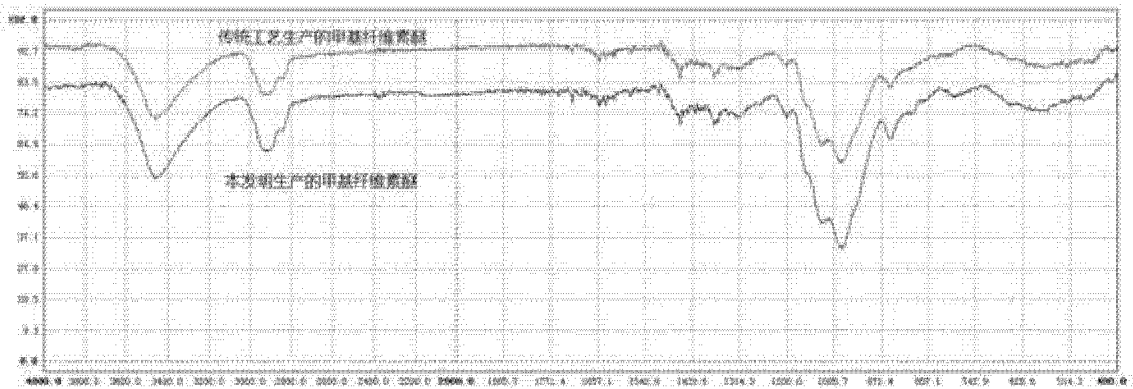


图 2

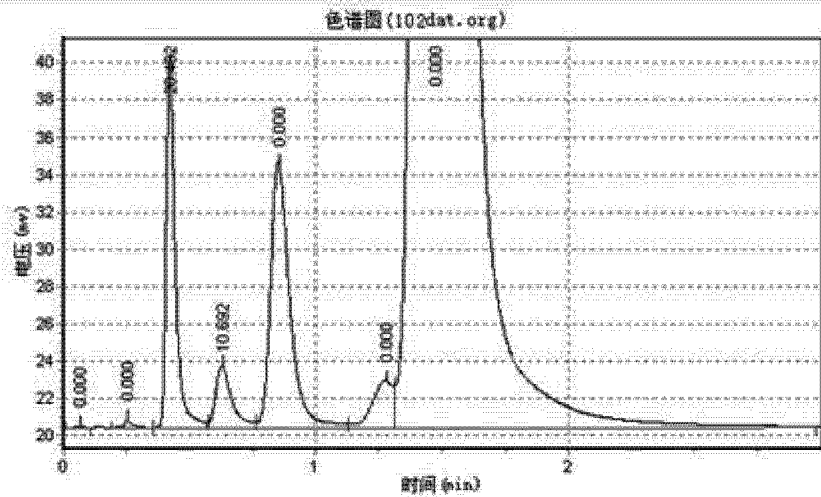


图 3

分析结果表					
峰号	峰名	保留时间	峰高	峰面积	含量
1		0.065	79.451	377.293	0.0000
2		0.257	470.076	1430.267	0.0000
3	甲氧基	0.423	19700.793	51570.016	20.4019
4	羟丙基	0.632	3319.689	15121.384	10.6925
5	甲苯	0.857	14199.857	76142.031	0.0000
6		1.282	2506.288	14914.284	0.0000

图 4

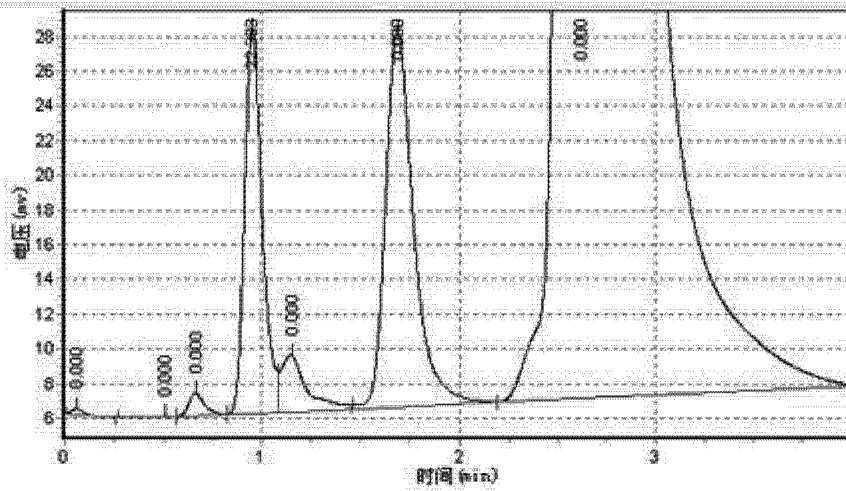


图 5

分析结果表					
峰号	峰名	保留时间	峰高	峰面积	含量
1		0.065	324.667	1581.200	0.0000
2		0.515	25.271	204.100	0.0000
3		0.673	1267.150	6999.100	0.0000
4	甲氧基	0.957	21992.662	137713.016	22.3927
5		1.157	3213.123	28175.904	0.0000
6	甲苯	1.698	21551.994	213559.518	0.0000
7		2.615	411293.531	6970672.000	0.0000
总计			459669.698	7358904.836	22.3927

图 6