

四甲基哌啶醇生产过程中异常问题的处理

臧红霞 李东风 梁慧锋 吴咏玲 王庆祥

(邢台学院生物化学系 河北 邢台 054001)

摘要 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇有时久置易变色,本文通过GC-MS联用技术分析了变色问题产生的根本原因,是由于未完全还原的哌啶酮氧化所致,并以硼氢化钠为还原剂,通过二次还原的方法处理变色哌啶醇,效果较好。

关键词 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇;哌啶酮;二次还原;变色

中图分类号 :TQ064 **文献标识码** :A **文章编号** :1009-8143(2011)05-0020-05

The treatment of abnormal problems in the production process of 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine

Zang Hong-Xia, Li Dong-Feng, Liang Hui-Feng, Wu Yong-Ling, Wang Qing-Xiang

(Biology and Chemistry Department Xingtai University HeBei Xingtai 054001, China)

Abstract : It has been known that discoloration occasionally occurs to long-placed 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine; In this paper, GC-MS chromatograms were adopted to analyze the root causes of discoloration which is due to the oxidation of incomplete reduced triacetoneamine. Discolored products were treated by second reduction using as reductive agent and brings better effects.

Keywords : 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine; triacetoneamine; second reduction; discoloration

受阻胺类光稳定剂是一种新型高效的光稳定剂,特别适用于聚烯烃、聚苯乙烯、聚氨酯等高分子材料,它能抑制或减缓由于光氧化作用而使高分子材料发生降解或老化,其效果为传统稳定剂的数倍^[1-2]。2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇(简称哌啶醇)是合成受阻胺类光稳定剂的重要中间体,可以制备622、770等多种受阻胺光稳定剂^[3-5]。哌啶醇的合成方法主要有化学还原法、电化学还原法及催化加氢法^[6-7]。目前,工业上常用的方法为催化加氢法^[8-10],该方法的基础原料为2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮(简称哌啶酮),在高压釜中以Raney-Ni为催化剂,加氢还原制得哌啶醇,产率可高达95%以上。哌啶醇成品为白色片状结晶,但有时会久置变色,影响下游产品的生产使用,因此,寻求一种方法来解决此类异常问题势在必行。

1 实验部分

1.1 反应原理

工业上哌啶醇的生产常以丙酮和液氨为起始原料,催化环合得哌啶酮,还原制得哌啶醇。还原过程中采用活性镍作催化剂,用氢气作还原剂^[11],反应机理如下:

哌啶醇工业品一般为白色片状结晶,含量≥99.5%(气相色谱),色度<10#。工艺流程如图2所示。

丙酮与液氨缩合时,在生成哌啶酮的同时有多种副产物产生,采用多步蒸馏方法,先蒸馏低聚物,再蒸馏半成品哌啶酮和高聚物,得到含量为93.0~94.0%的哌啶酮,与溶剂以1:1的比例配合进入反应塔加氢还原,然后蒸出部分溶剂结晶得哌啶醇粗品,重结晶精制,所得哌啶醇成品为白色片状结晶,熔点为130℃~131℃,达到产品质量要求,但部分产品在放置过程中有时会由白色变为血红色,

收稿日期 2011-4-11

作者简介 臧红霞(1970-),女,讲师,硕士,从事精细化学品研究. E-mail:hongxiazang@126.com

影响产品质量及后续生产。

1.2 仪器与药品

气相色谱-质谱联用仪(HP4890D/5973i) 美国安捷伦(Agilent)公司产品。色度不同的四甲基哌啶醇样品由邢台中山助剂有限公司提供,乙醇(分析纯,95%),硼氢化钠(分析纯)。

1.3 GCMS条件

(1) 气相色谱条件 HP-FFAP 型毛细管柱(30m×0.25μm)。检测器进样口温度 200℃,炉温 50℃,程序升温:起始温度 50℃,保持 2min,以 10℃/min 升至 160℃,再以 30℃/min 升至 300℃,保持 5min。(2)质谱条件:电子轰击(EI)离子源;离子源温度 230℃;电子能量 70eV;对采集到的质谱图利用 NIST 谱库进行检索。

1.4 实验

可能引起哌啶醇变色的因素有很多,通过 GC-MS 联用技术对哌啶醇产品进行分析,确定哌啶醇中存在少量的哌啶酮是产品变色的主要诱因。选择硼氢化钠还原剂对变色哌啶醇样品进行二次还原处理后,色度达到指标要求。

1.4.1 一次还原

在三口瓶中加入 50ml 乙醇,搅拌加热至 30~40℃,加入 50g 血红色哌啶醇(简称红料),80~85℃保温,待哌啶醇完全溶解,缓缓加入 5.2g 的硼氢化钠,约 30~40min 后反应完全,得到橙黄色溶液,冷却至室温,析出晶体,减压抽滤,得到浅黄色哌啶醇晶体,回收率为 92.3%。

1.4.2 二次还原

将上述实验得到的哌啶醇晶体,以 1:1 的比例溶解于乙醇中,缓慢加入 2.5%的硼氢化钠,升温至 85℃时溶解。反应完全后得到浅黄色溶液,自然冷却至室温,析出晶体,减压抽滤,得到白色哌啶醇晶体,回收率为 85%。一次和二次还原母液可以重复使用,处理后可得到一定量的哌啶醇。

2 结果与讨论

2.1 哌啶酮含量的影响

利用 GC-MS 分别对不同色号哌啶醇样品进行分析,图 1 为白色晶体,合格品;图 2 为黄色晶体,不合格品,轻微变色;图 3 为红色晶体,不合格品,严重变色。

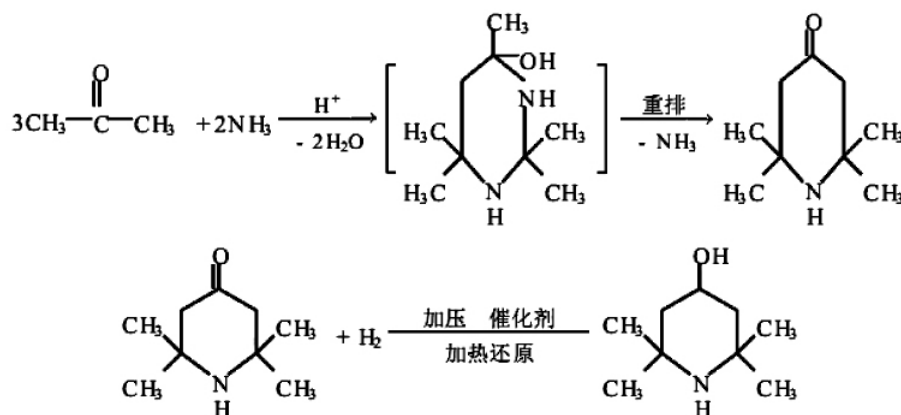


图1 哌啶醇合成机理

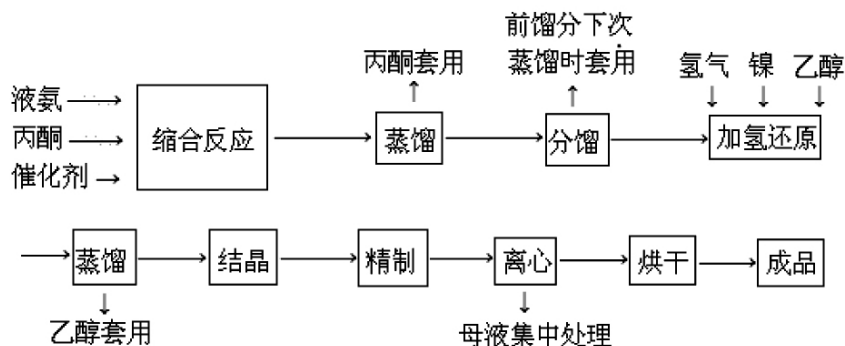


图2 哌啶醇生产工艺流程

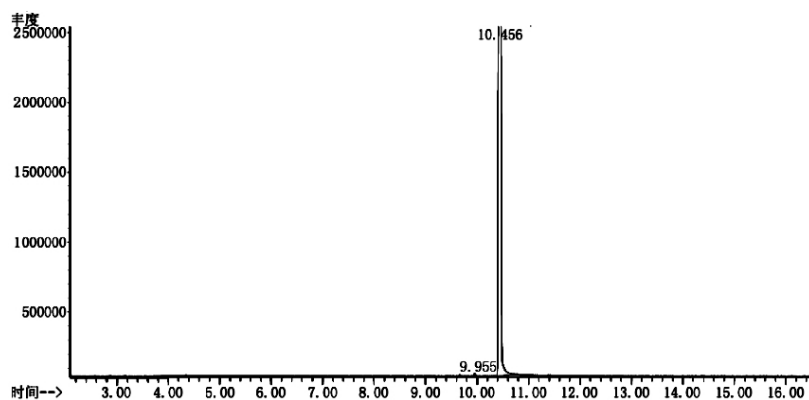


图3 哌啶醇合格品(白色)的G C 谱图

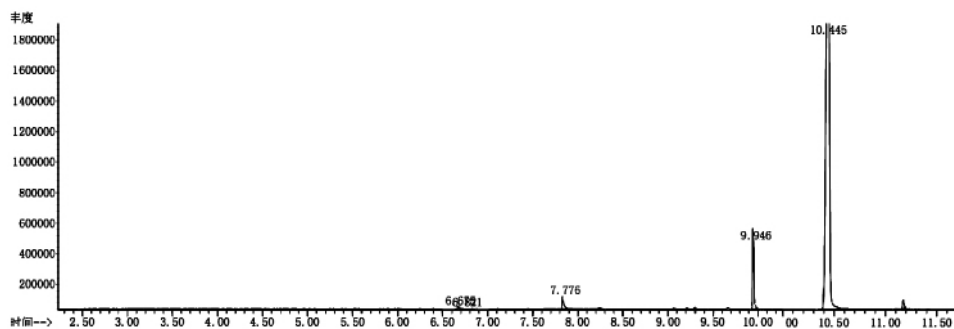


图4 黄色合格品哌啶醇的G C 谱图

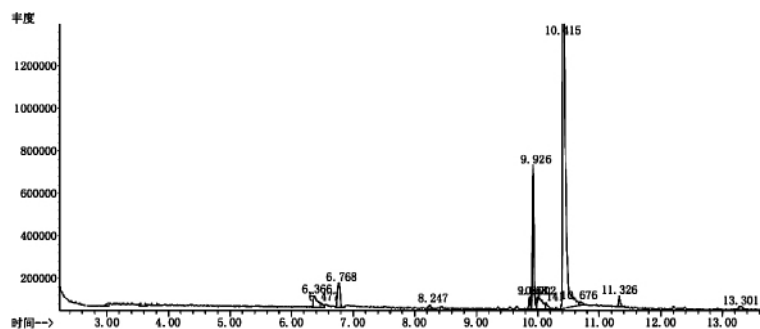


图5 血红色哌啶醇的G C 谱图

经过 MS 扫描可知,在上述色谱图中,RT=9.921~9.955 的色谱峰为 2,2,6,6- 四甲基 -4- 哌啶酮,RT=10.415~10.446 的色谱峰为 2,2,6,6- 四甲基 -4- 哌啶醇,如附图 4 和图 5 所示。

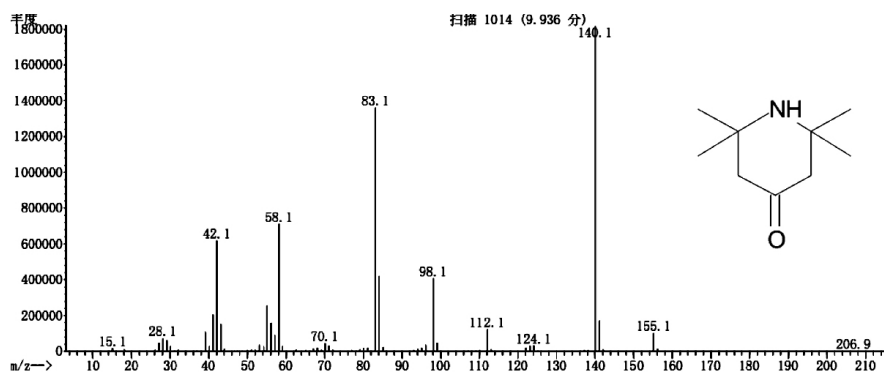


图6 RT=9.936 色谱峰M S 扫描图

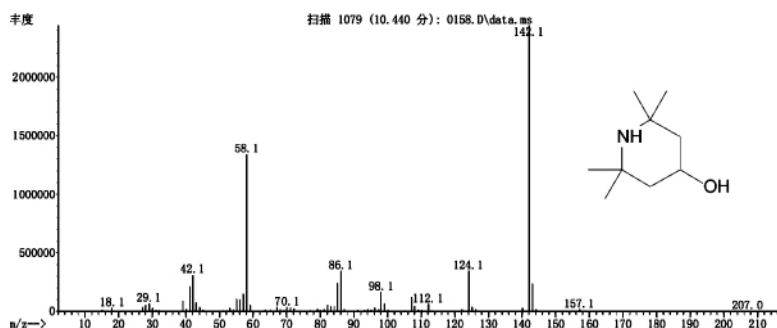


图7 RT=10.440色谱峰MS扫描图

分析以上图谱可发现,在哌啶醇合格品中,主要杂质为微量的哌啶酮。而在两种变色产品中,哌啶酮的含量显著增多,而且颜色越深,哌啶酮含量越高,除此之外还含有多种极微量杂质,大多是具

有复杂结构的聚合物。由此可见,在可能引起哌啶醇变色的因素中,哌啶酮是产品变色的主要原因。表1给出了不同色号产品的色谱分析结果。

表1 不同色号哌啶醇产品中主要组分含量

	白色	黄色	血红色
哌啶酮, %	0.012	0.122	0.310
哌啶醇, %	99.98	99.88	97.34
色度	白色 <7#	不符合	不符合

当产品中哌啶酮含量高于 0.12% 时,哌啶醇产品已由白色变为黄色,并随着酮含量的增高,颜色变得更深,而且杂质的种类亦较多,将大大影响下游产品的生产使用,不能满足市场要求。

分别对一次还原和二次还原所得哌啶醇进行 GC 分析,如附图 8 和图 9 所示,并对比一次、二次还原产品和原变色产品中各主要组分的含量,其结果见附表 2。

2.2 一、二次还原的影响

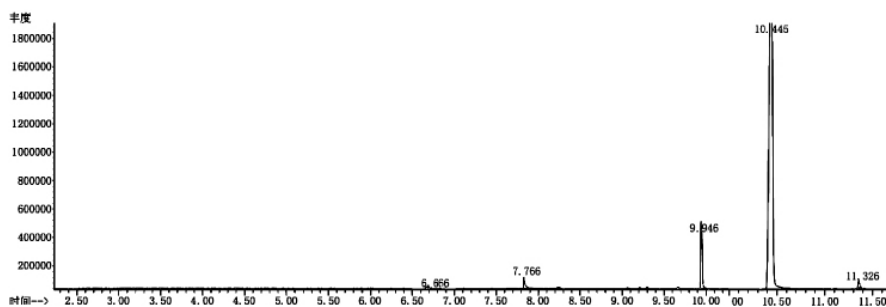


图8 一次还原哌啶醇产品的GC图

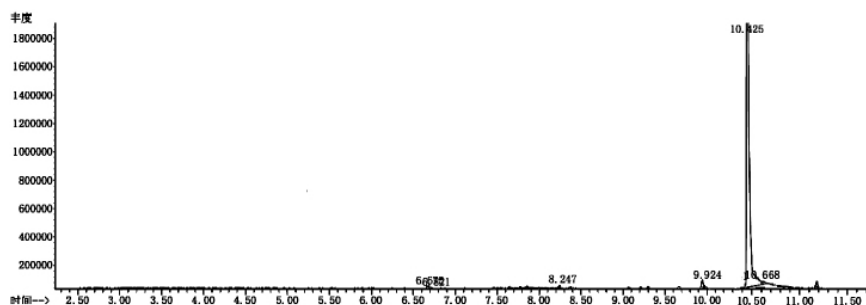


图9 二次还原哌啶醇产品的GC图

表2 一次、二次还原产品中主要组分含量

	红料	一次还原	二次还原
哌啶酮(RT=10.440)%	0.31	0.105	0.0055
哌啶醇(RT=9.936)%	97.34	99.82	99.82
色度	血红色	浅黄色	白色 <10#

由以上分析可知,一次还原所得哌啶醇的颜色呈浅黄色,色度不符合质量要求,但其杂质哌啶酮含量大大减少。二次还原进一步降低了哌啶酮的含量,产品为白色结晶,且粒度较好,产品稳定,不易变色。

3 结论

在哌啶醇生成过程中,中间产物哌啶酮(含量93.0~94.0%)未经分离精制,直接进入下一工序进行加氢还原,少量的高聚物在还原时消耗部分氢气,致使还原效率降低,未能完全还原的哌啶酮,在后续工艺中难以从哌啶醇产品中分离出来,久置将会生成血红色的氧化物,最终导致产品变色。硼氢化钠是较缓和的负氢还原剂,有较好的反应活性和较高的选择性,能够将羰基选择还原成羟基,也可以将羧基还原为醛基,同时又可在常压下在普通设备中进行反应,,通过二次还原可以将血红色的哌啶醇还原为白色,使产品质量得到了很大改善。但是由于变色产品中已经有部分哌啶酮被氧化,不能通过还原反应重新得到哌啶醇,因而对产品的透光率有一定的影响,有待进一步深入研究,

参考文献

- [1] 郑茂坤.我国塑料助剂工业的发展[J].精细化工,1997,(2): 11- 14.
- [2] 张泽朋.受阻胺类光稳定剂的现状及发展趋势[J].精细石油化工, 1998,(4):31- 33.
- [3] 王建俊.受阻胺类光稳定剂 GW—540 的合成及应用性能研究[J].苏州医学院学报. 1988(11):6- 11.
- [4] 吴婉娥,陈开勋,华栋.受阻胺光稳定剂开发进展[J].精细化工,1997,(5):6- 11.
- [5] 张志翔.受阻胺类光稳定剂开发进展[J].辽宁化工,2002,31(10):421- 423.
- [6] 陈立功,王勇,王多禄,等.哌啶醇的合成[J].精细石油化工, 1999,(3):43- 45.
- [7] 姜日善,许京奎,全仁淑. 2,2,6,6- 四甲基 - 4- 哌啶醇的简便合成法[J].延边大学学报, 1994,20(3):75- 76.
- [8] 王多禄,张汗朋,陈立功等.常压催化氢化合成 2,2,6,6- 四甲基 - 4- 哌啶醇的研究[J].化学工业与工程. 1998,15(3): 20- 24.
- [9] 张朋泽. 2,2,6,6- 四甲基 - 4- 哌啶醇合成工艺的改进[J].精细石油化工, 1988,(4):31- 33.
- [10] 王国虎.光稳定剂 GW- 540 中间体四甲基哌啶醇、五甲基哌啶醇生产工艺探讨[J].化学世界, 1995,(11):533- 535.
- [11] 黄光斗,贾泽宝,王建祥,等.催化合成三丙酮胺[J].化工科技, 1999,(4):49- 51.