

氯化胆碱合成反应的模拟及工艺条件优化

张少钢

(上海石油化工股份有限公司科技开发公司, 上海金山区 200540)

摘要: 藉助环氧乙烷与三甲胺盐酸盐反应合成氯化胆碱的反应动力学方程,建立了反应的数学模型,利用此模型研究了工艺条件、反应器内流动特性对反应的影响规律,得到合适工艺条件为:原料摩尔配比 $n_{EO} : n_{TMACl} = 1.05 \sim 1.10 : 1.00$,反应温度 $60 \sim 70^{\circ}\text{C}$;反应器级数为 2~3 级,停留时间 $10 \sim 20 \text{ min}$,与实验结果基本一致。

关键词: 氯化胆碱; 环氧乙烷; 三甲胺盐酸盐; 数学模拟; 最佳工艺条件

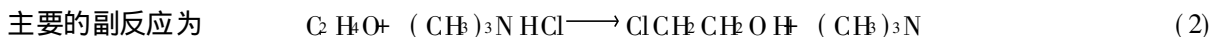
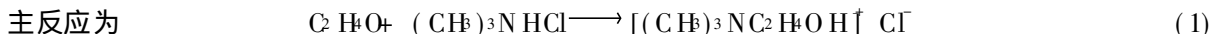
中图分类号: TQ021.8 **文献标识码:** A

氯化胆碱 (Choline Chloride,简称 CC)是一种优良的饲料营养添加剂,具有加速禽类生长,提高禽类产蛋率,改善禽类肉质,增强禽类体质和抗病能力。氯化胆碱合成方法主要有 2 大类即氯乙醇法和环氧乙烷法。氯乙醇法成本高,且残留的氯乙醇影响产品质量。随着环氧乙烷 (EO)价格的下降,国外已由 EO 法取代氯乙醇法生产 CC。国内生产 CC 厂家也很多,但规模小,采用间歇釜式进行生产,产品质量不稳定,产品颜色深,至今国内尚未建有一定规模的连续化生产装置。上海石化股份有限公司开发了 EO 连续化合成 CC 的生产工艺,在小试的基础上完成了模试和 200 t/a 中试,并已申请专利。

由于受试验条件的限制,许多试验无法在小试中完成,因而许多工艺条件对反应的影响规律还不清楚,这样给放大带来了一定难度。本研究根据已有实验数据和反应动力学建立了反应过程的数学模型,利用简化的数学模型详细研究了 EO 与三甲胺盐酸盐 (简称 TMACl)连续反应合成氯化胆碱的工艺参数对反应的影响规律,为工程放大提供理论依据。

1 反应机理及动力学方程

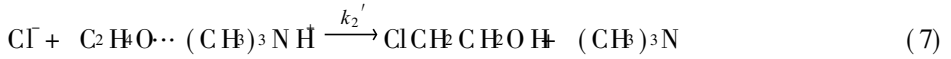
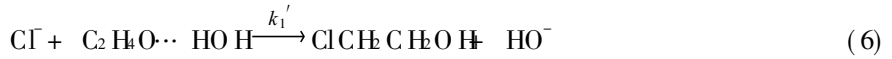
有关 EO 与含活泼氢 (H) 的化合物反应的反应机理,文献报道很多^[1~6]。综合分析文献资料,EO 与三甲胺盐酸盐反应合成氯化胆碱的反应机理以如下的反应机理与实验结果比较符合^[6]。



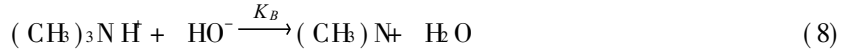
反应机理为 首先 EO 被供质子体,如 H_2O 、 $(\text{CH}_3)_3\text{N H}^+$,通过氢键而活化:



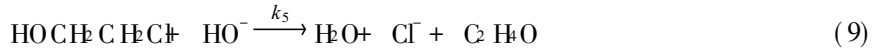
副产物氯乙醇(以下简称 CE)是 Cl^- 阴离子作为亲核剂进攻活化的 EO 中间体而形成的



$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ 与 $(\text{NH}_3)_3\text{N}$ 存在一个电离平衡



另外,在碱性介质条件下,氯乙醇会发生下列的反应



由以上反应可得到氯乙醇反应动力学方程为

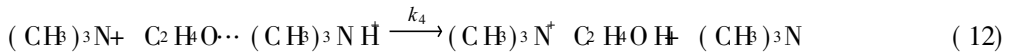
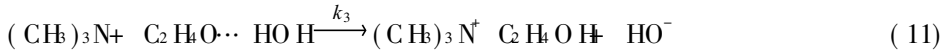
$$r_{\text{CE}} = k_1 k_1' [\text{Cl}^-] [\text{H}_2\text{O}] [\text{EO}] + k_2 k_2' [\text{Cl}^-] [(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+] [\text{EO}] - k_5 [\text{CE}] [\text{HO}^-]$$

反应中 Cl^- 浓度可看作恒定等于 TM AHCl 的初始浓度 $[\text{TM AHCl}]_0$

并令 $k_1 k_1' = K_1, k_2 k_2' = K_2$ 代入上式得到

$$r_{\text{CE}} = K_1^\circ [\text{H}_2\text{O}] + K_2^\circ [\text{TM AHCl}]^\circ [\text{TM AHCl}]_0^\circ [\text{EO}] - k_5^\circ [\text{CE}]^\circ [\text{HO}^-] \quad (10)$$

由反应(7)(8)生成的游离胺实际上是主反应的催化剂,与活化的 EO 中间体反应生成氯化胆碱



其动力学方程可写成

$$r_{\text{CC}} = k_3^\circ [(\text{CH}_3)_3\text{N}] [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots\text{HOH}] + k_4 [(\text{CH}_3)_3\text{N}]^\circ [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+] \quad (13)$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots\text{HOH}] = k_1 [\text{H}_2\text{O}]^\circ [\text{EO}]$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots\text{HN}^+(\text{CH}_3)_3] = k_2 [\text{EO}] [(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+]$$

令 $k_1^\circ k_3 = K_3, k_2^\circ k_4 = K_4$ 代入上式得

$$r_{\text{CC}} = K_3^\circ [(\text{CH}_3)_3\text{N}] [\text{H}_2\text{O}]^\circ [\text{EO}] + K_4 [(\text{CH}_3)_3\text{N}]^\circ [\text{TM AHCl}]^\circ [\text{EO}] \quad (14)$$

副产物乙二醇(简称 EG)的生成是由于 EO 在水溶液中水解



$$r_{\text{EG}} = k_0^\circ [\text{EO}] \quad (16)$$

2 数学模型

小试和模试的实验结果表明,氯化胆碱的合成反应属中速反应,反应器的形式宜采用鼓泡反应器,反应主要在液相主体中进行,鼓泡塔提供了较大的反应容积。由于气液鼓泡反应器内存在着强烈的液相返混、气泡的凝并和分散、气液相界面复杂的流体力学状况等原因,使传递过程和化学反应之间的相互关系十分复杂,因而目前对鼓泡反应器的设计还没有达到成熟阶段,有关鼓泡反应器的数学模型只能针对具体对象采用简化的模型进行描述。根据小试结果,本反应控制步骤是液相主体反应控制,对鼓泡塔液相取床层的一个微元高度作物料衡算

$$D_L \frac{\partial^2 c_A}{\partial Z^2} - U_L \frac{\partial c_A}{\partial Z} = r_A - c_L \frac{\partial f}{\partial t} \quad (17)$$

对液相全混流有 $\frac{\partial c_A}{\partial Z} = 0$

$$U_L \frac{\partial c_A}{\partial Z} = (c_{A0} - c_A) / f \quad \text{式中 } f \text{ 为平均停留时间, } f = Z / U$$

对稳态有: $\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0$ 则(20)可简化为

$$(c_{A0} - c_A) / f = r \quad (18)$$

根据以上分析对所有组分可列出如下方程

$$a = a_0 + n f$$

反应动力学方程中速度常数与温度的关系可由实验测定^[6]。同时根据实验结果^[6],气相 EO的分压与液相中 EO的溶解度之间的关系为

$$p_{EO} = \exp(13.514 - 0.144c_{TMAHCl} - 2492/T)_{CEO}$$

对上述简化数学模型编写计算机程序并进行计算,得出工艺参数对反应的影响规律以及最佳工艺条件,这不仅可减少实验工作量,而且对工程放大、反应器选型设计都具有参考价值。

3 计算结果及讨论

根据模拟的结论^[7],氯化胆碱合成反应的工艺条件为:原料配比 $n_{EO} : n_{TMAHQ}$ 为 1.05 : 1.0,反应温度 50~70℃;反应器为 2 级,停留时间为 10~20 min。下面利用数学模型探讨工艺条件对反应的影响,并与模拟结论进行对比。

3.1 TMAHCl 的转化率随反应液 pH 值的变化关系

TMAHCl 呈弱酸性,EO 不断反应后,pH 值在不断地变化,反应结束后,反应液呈碱性,所以,试验时常用 pH 值来检测反应进行的程度。反应温度 65℃,EO 与 TMAHCl 摩尔配比为 1.05,计算了 TMAHCl 的转化率随反应液 pH 值的变化关系(见图 1),从图中可见这是一条呈 S 形曲线,并且其计算值与实验值拟合比较好。这说明该模型能够模拟实际过程。

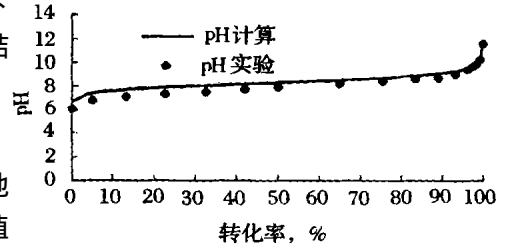


图 1 TMAHCl 转化率与 pH 值的关系图
Fig 1 The relation of the conversion of TMAHCl with pH

3.2 EO 与 TMAHCl 摩尔配比的影响

在一个鼓泡反应器中进行反应,液相为全混流,反应温度 65℃,停留时间 15 min,各组分浓度随配比的变化关系见图 2。从图中可见,随配比增加,反应物 TMAHCl 浓度显著下降,EO 浓度略有增加,当配比达 1.1 以上,EO 浓度和 EG 浓度开始显著增加。CE 浓度随配比先增加,后又开始下降。这主要是因为 TMAHCl 浓度低时,反应液碱性较强,在碱性介质中氯乙醇发生水解,从而使浓度下降。综合图中结果可见 $n_{EO} : n_{TMAHQ}$ 控制在 1.05~1.10 : 1.00 为好。

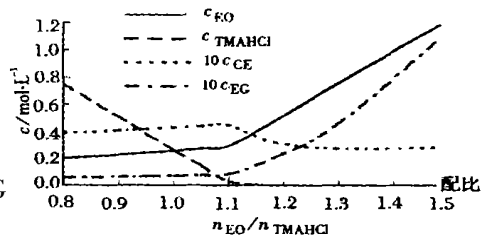


图 2 EO/TMAHCl 摩尔配比的影响
Fig 2 The effect of molar ratio EO/TMAHCl on the reaction

3.3 反应器级数 N 与停留时间关系

在相同反应温度 65℃和进料配比 $n_{EO} : n_{TMAHQ} = 1.05 : 1.00$ 的条件下,采用不同级数的反应器,在 TMAHCl 达到相同的转化率(98.5%),所需停留时间见图 3。从图中可见随反应器级数增加,反应所需时间减少,这说明减少返混对反应是有利的。但当 N 大于 3 后,反应所需时间变化不大,所以反应器级数为 2~3 较好,此时反应所需时间为 10~15 min。

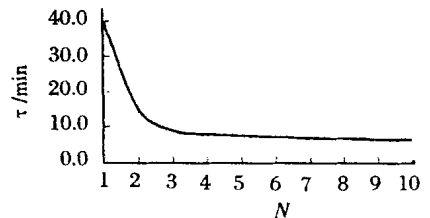


图 3 反应器级数与反应器时间的关系
Fig 3 The relation between the reactor number and reactive time

3.4 采用两级串联的反应器,每级不同停留时间对反应物的影响

配比 $n_{EO} : n_{TMAHQ} = 1.05 : 1.00$,反应温度 65℃,总的停留时间为 15 min,2 级停留时间分配

不一样,其影响见图 4 从图中可见,2级不同的时间分配对产物组成分布有较大的影响,对 EO TMAHCl和 CE,在第 1级反应时间 t_1 为 7~8 min时,也就是说 2级停留时间基本上一样时,浓度最低,转化率最高

3.5 采用 2级串联反应器,EO分段进料

反应温度 65°C ,总的停留时间为 15 min,2级停留时间相同,总配比 $n_{\text{EO}}:n_{\text{TMAHCl}}=1.05:1.00$,EO分段进料,其对反应的影响见图 5 图中 $F_{1\text{EO}}$ 和 $F_{2\text{EO}}$ 分别表示第 1级和第 2级的 EO进料 从图中可见,随着第 1级 EO进料量的增加,EO TMAHCl的浓度明显降低,CE变化不大,EG略有上升,这说明 EO分段进料对反应是不利的,应采用 1次进料方式。

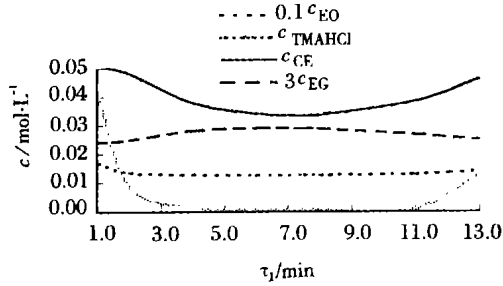


图 4 两级串联反应器时间分布对产物的影响

Fig 4 The effect of the distribution of reactive time in two series reactors on reaction products

3.6 温度的影响

在配比 $n_{\text{EO}}:n_{\text{TMAHCl}}=1.05:1.00$,停留时间 15 min 条件下,温度对反应的影响见图 6 从图中可见,随温度的提高,EO TMAHCl浓度下降,EG浓度增大,CE略有增加 当温度大于 70°C ,CE浓度有所下降,这主要是由于反应液碱性增加,氯乙醇水解速度加大所致,而 EG浓度增加很快 因此,反应温度控制在 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 较好。

3.7 反应速率随时间的变化关系

假设反应在平推流反应器中进行反应,则其反应速率随时间的变化如图 7所示 从图中可见,此反应有一明显的特征,即有一最大反应速率 从反应机理可知,反应过程产生的游离胺对 CC的生成具有催化作用,即本反应体系是一个具有自催化特性的反应 为了使反应在开始阶段就具有较大的反应速率,应该采用具有一定返混的反应器,而不是平推流反应器。

4 结论

根据 EO与 TMACl反应合成氯化胆碱反应机理得出的反应动力学,建立了鼓泡反应器简化数学模型,利用此模型探讨了工艺参数对反应过程的影响规律,得出的最佳工艺条件与实验结果基本一致 反应配比 $n_{\text{EO}}:n_{\text{TMAHCl}}$ 控制在 $1.05\sim 1.10:1.00$;反应温度 $60\sim 70^\circ\text{C}$;反应器级数 2~3级,停留时间 10~15 min;EO投料方式为一次进料;反应开始阶段一定的返混对反应是有利的 计算得到的

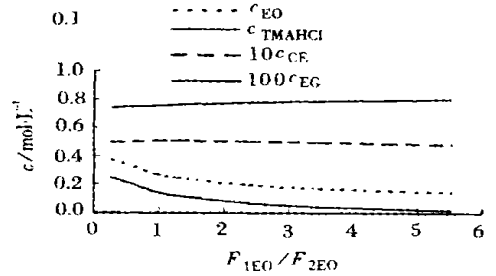


图 5 EO分段进料对产物分布的影响

Fig 5 The effect on the ratio of EO input in two series reactors on reaction products

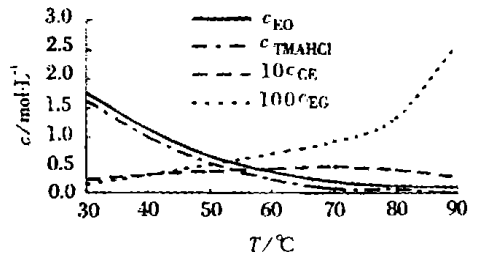


图 6 温度对产物的影响

Fig 6 The effect of reactive temperature on reaction products

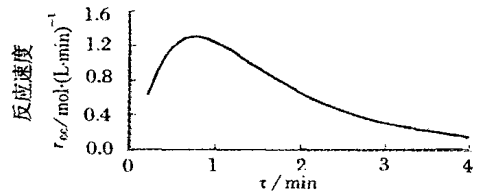


图 7 反应速率随时间的变化

Fig 7 Variation of reactive rate with reactive time

TM AHCl 转化率与对应的 pH 值是一条呈 S 形的曲线, 计算值与实验值符合, 说明该模型符合实际

符号说明

c —— 物质的量浓度, mol/L	Z —— 反应器长度, m
D —— 扩散系数, m^2/s	f —— 停留时间, min
K —— 反应速度常数	上角标
k —— 反应速度常数	0 —— 初始值
K_B —— 平衡常数	下角标
n —— 物质的量, mol	0 —— 初始值
r —— 反应速度, mol/L \cdot min	i —— i 组分
T —— 温度, $^{\circ}C$	L —— 液相
U —— 流速, m/s	

参考文献:

- [1] Przondo Jan, Kossinsk Zbigniew, Jonkowska Zrena. Kinetics of the Preparation on Higher Ethanolamines from Ethanolamine and Ethylene Oxide[J]. Przem Chem. 1974, 53(12): 757~ 760.
- [2] Gestrich W, Krauss W. Isobaric Gasvolumetric Determination of the Kinetics of the Reactions of Ethanolamines with Ethylene Oxide in Water[J]. Ber Bunsenges Phys Chem, 1974, 78(12): 1334~ 1339.
- [3] Virtanen P O I, Korhonen R. Nucleophilic Reactivity of Amines Toward Ethylene Oxide[J]. Acta Chem Scand, 1973, 27(7): 2650~ 2654.
- [4] Schulz Gerhard, Goetze Walter, Wolf Peter. Kinetic Investigations on the Oxyethylation of Ammonia in Concentrated Aqueous Solutions [J]. Chem Ing Tech, 1968, 40(9~ 10): 446~ 448.
- [5] Sundaram P K, Sharma M M. Kinetics of Reaction of Amines with Alkene Oxides[J]. Bull Chem Soc Jap, 1969, 42(11): 3141 ~ 3147.
- [6] 斯维茨 凡 费, 库希科夫 安康. 关于由盐酸三甲胺和环氧乙烷合成氯化胆碱的反应动力学和反应机理 [R]. 上海: 上海石油化工股份公司研究院, 1993.
- [7] 徐永江. 氯化胆碱合成模拟试验 [R]. 上海: 上海石油化工股份公司研究院, 1992.

Study on the Technological Conditions of the Synthesis of Choline Chloride with Mathematical Model

ZHANG Shao-gang

(Shanghai Petrochemical Company limited, Shanghai 200540, China)

Abstract Choline chloride was synthesized with ethylene oxide and trimethylamine hydrochloride. A mathematical model of the reaction was set up based on the kinetic equation. The influence laws of operation conditions on the reaction were discussed with this model. The optimal reaction conditions obtained are that the mole ratio of EO to TM AHCl is 1.05~ 1.10; 1.00, the reactive temperature is 60~ 70 $^{\circ}C$, the number of reactor is 2~ 3, the reactive time is 10~ 20 min. The calculation results are satisfactory to the experiment results.

Key words choline chloride; ethylene oxide; trimethylamine hydrochloride; mathematical model; technological condition