

利用泔水油合成菜油脂肪酰胺丙基·二甲基胺

张 威¹, 孙根行²

(1. 长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 咸阳 712081)

[摘要] 应用泔水油中菜籽油与 N,N-二甲基-1,3-丙二胺直接反应一步合成菜油脂肪酰胺丙基·二甲基胺。具体条件为: 投料物质的量比(泔水油所含的脂肪酸·N,N-二甲基-1,3-丙二胺)为 1:1.1, 反应温度 100℃~105℃, 反应时间 1.5~2.0 h, 催化剂用量 1.5%。通过红外吸收光谱分析, 进一步证明生成物确为脂肪酰胺丙基·二甲基胺。

[关键词] 泔水油; N,N-二甲基-1,3-丙二胺; 菜油脂肪酰胺丙基·二甲基胺; 表面活性剂中间体

[中图分类号] O621 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6561(2004)03-0092-03

[作者简介] 张威(1963—), 女, 陕西西安人, 讲师, 现从事环境监测教学与研究工作。

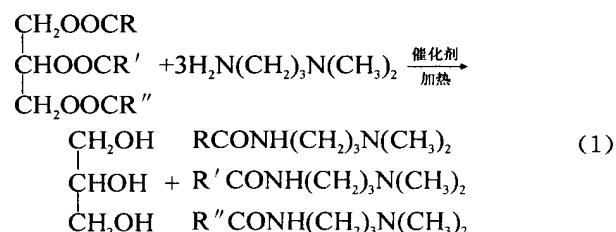
随着城镇人民生活水平的日益提高, 大量的泔水油通过下水道流失, 这不但浪费了资源, 而且对环境造成了污染。对泔水进行综合回收利用, 已成为环境保护工作者的一项重要任务。

脂肪酰胺丙基·二甲基胺是胺盐、季铵盐、氧化胺类阳离子表面活性剂和两性表面活性剂重要的中间体^[1,2]。目前, 脂肪酰胺丙基·二甲基胺一般用脂肪酸与 N,N-二甲基-1,3-丙二胺(以下简称丙二胺)直接作用合成^[3,4], 该方法反应温度较高(160℃), 因此在没有氮气保护的条件下, 得到的产物颜色很深; 采用持续滴加丙二胺并不断蒸馏出反应产物水以提高脂肪酸的转化率, 因此反应时间较长(>10 h), 易导致价格较高的丙二胺随水蒸馏出来, 利用率很低。基于此, 本研究以泔水油为原料, 利用泔水油与丙二胺直接反应合成脂肪酰胺丙基·二甲基胺, 方法直接简便。因此, 该技术研究开发对于环境保护、废物综合利用以及阳离子和两性表面活性剂的工业化生产具有重要地实际意义。

1 原理

菜油脂肪酸烷醇酰胺合成主要反应式见式 1。另外由于不可能实现完全转化, 会有脂肪酸单甘酯、脂肪酸二甘酯等, 单甘酯、二甘酯含量的多少由

转化率决定。



2 实验部分

2.1 主要试剂与仪器

泔水油, 丙二胺(工业品), 催化剂(自制); 傅立叶红外光谱仪, 医用真空泵。

2.2 菜油脂肪酰胺丙基·二甲基胺的合成

将一定量经过粗加工提炼的泔水油加入带有回流冷凝管的三口瓶中, 按比例加入丙二胺, 加入催化剂, 密封反应体系, 开启搅拌器, 升温至预定温度, 保温反应至胺值不再改变为止。体系降温至室温后加入适量的水, 充分搅拌, 加热减压蒸馏, 分出甘油, 未反应的丙二胺和水, 得到浅黄色粘稠透明液体, 并进行红外图谱分析。

3 结果与讨论

3.1 检测与计算

3.1.1 物质质量的测定

菜籽油皂化值的测定见参考文献[5]。胺值

(A_V)的测定, 先准确称取一定量样品, 用混合有机溶剂(苯 : 无水乙醇=1 : 1)溶解, 溴酚蓝为指示剂, 盐酸标准溶液滴定至终点, 然后通过消耗盐酸标准溶液的量进行计算^[9]。

3.1.2 脂肪酸的转化率

丙二胺与一元羧酸酰胺化反应的物质的量之比为 1 : 1, 脂肪酸的转化率可通过丙二胺转化了的物质的量进行推算。

3.2 投料比的依据

泔水油皂化值的测定结果含氢氧化钾为 179 mg/g 油脂, 即每克泔水油含可转化的脂肪酸为 3.2 mmol, 以此作为反应投料比的依据。

3.3 温度对反应的影响

在其他条件不变(投料比 1 : 1.1, 催化剂 1.0%)的情况下, 改变反应温度, 反应体系的胺值随时间变化情况见表 1。

表 1 改变反应温度胺值和脂肪酸转化率随时间的变化

Table 1 Variations for content of the amine and productivity of fatty acid by temperature and time

t/h		1.0		1.5	
t	胺值/	转化率	胺值/	转化率	
$/\text{ }^{\circ}\text{C}$	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$/\%$	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$/\%$	
90	211.1	60.2	187.2	78.3	
100	190.7	75.6	172.8	89.2	
110	181.9	82.3	170.8	90.7	
120	176.5	86.4	174.1	88.2	

t/h		2.0		2.5	
t	胺值/	转化率	胺值/	转化率	
$/\text{ }^{\circ}\text{C}$	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$/\%$	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$/\%$	
90	180.3	83.5	179.5	84.1	
100	162.5	97.0	161.7	97.6	
110	167.5	93.2	167.1	93.5	
120	172.6	89.3	174.4	88.0	

从表 1 可以看出, 在温度一定时, 胺值随反应时间的延长而下降。反应温度低, 胺值降低慢; 反应温度高, 胺值下降快, 但反应温度太高(≥ 110 °C), 胺值开始下降快, 而后下降极慢, 这是由于酰胺的生成与分解达到了平衡; 对于每一反应温度, 这种平衡都存在, 反应温度越高, 达到平衡所需时间越短, 然而平衡时, 酰胺分解的程度越大, 胺值越大, 故本适宜的反应温度为 100 °C。

3.4 投料比对反应的影响

在其他条件不变(反应温度 100 °C, 时间 2.5 h, 催化剂 1.0%)的情况下, 改变投料比(泔水油中脂

肪酸与丙二胺物质的量), 反应体系最终的胺值和脂肪酸的转化率见表 2。

表 2 不同投料比对产物胺值及脂肪酸转化率的影响

Table 2 Effect of material ratio for content of the amine and productivity of fatty acid

投料比	1 : 1.0	1 : 1.1	1 : 1.2	1 : 1.3
胺值/(mg·g ⁻¹)	149.3	161.7	183.4	204.0
脂肪酸转化率/%	89.7	97.6	97.8	98.2

从表 2 可以看出, 投料比不同泔水油中脂肪酸的转化率有所不同, 当投料比为 1 : 1.0 时, 脂肪酸的转化率相对较低; 提高丙二胺投料量(按脂肪酸与丙二胺 1 : 1.1, 1 : 1.2, 1 : 1.3 量投料), 脂肪酸的转化率自然得以提高, 但当投料比超过 1 : 1.2 以后脂肪酸的转化率并未提高很多, 因此优化后的投料比以 1 : 1.1 为宜。

3.5 催化剂对反应的影响

在其他条件不变(反应温度 100 °C, 投料比 1 : 1.1)的情况下, 改变催化剂的用量(以油脂的质量计), 反应体系胺值随时间变化情况见图 1。

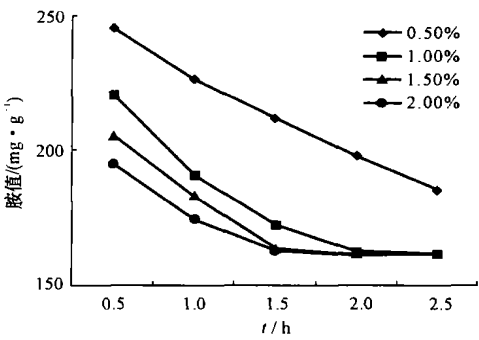


图 1 改变催化剂用量胺值随时间的变化

Fig. 1 Effect of content of the catalyst and time

由图 1 胺值的变化趋势看, 本反应的胺值最终恒定在 161 ~ 162 之间。催化剂用量少, 胺值达到恒定需要的时间长; 催化剂用量多, 胺值达到恒定需要的时间短, 但催化剂超过一定用量, 这种作用便不太明显了, 优化后的催化剂用量以 1.5% 为宜。

3.6 副产物甘油的分离

在室温下, 加入与混合物质量相等的水, 充分搅拌, 开启真空泵(9.12 kPa), 加热至 70 °C, 大约 1 h 以后, 体系由黄色变成棕色透明且无流分流出为止。降温至室温, 得到棕色透明产品。

3.7 优化条件下的试验

综合上述优化条件(反应温度 100 °C, 投料比为 1 : 1.1, 催化剂用量 1.5%)进行 4 次实验, 其结

表 3。

表 3 优化条件下脂肪酰胺丙基^o二甲基胺的合成

Table 3 Preferred plan of synthesis
of fatty acid propyldimethylamide

试验序号	t/h	脂肪酸转化率/%
1	1.5	97.2
2	1.5	97.8
3	2.0	97.5
4	2.0	97.6

从以上优化条件下的合成结果来看, 泔水油中脂肪酸的转化率在 97% 以上, 与分步考察相近, 说明实验数据可靠。因此上述优化条件即为泔水油一步法合成脂肪酰胺丙基^o二甲基胺的较好条件。

3.8 产物的红外图谱分析

3 289 cm^{-1} 为 -OH 中 O-H 伸缩振动; 3 007, 2 926 cm^{-1} 为 -CH_3 、 $\text{-CH}_2\text{-}$ 中 C-H 伸缩振动; 1 645 cm^{-1} 为 -CON- 中 C=O 伸缩振动, 强吸收峰; 1 730 cm^{-1} 左右的 -COO- 中 C=O 伸缩振动峰未出现, 表明泔水油中主要成分菜籽油, 其脂肪酸转化为脂肪酰胺丙基^o二甲基胺, 与化学分析相吻合 (图 2)。

4 结论

(1) 以泔水油制备脂肪酰胺丙基^o二甲基胺, 既可废物利用又环保, 不失为制备脂肪酰胺的一条有效途径。

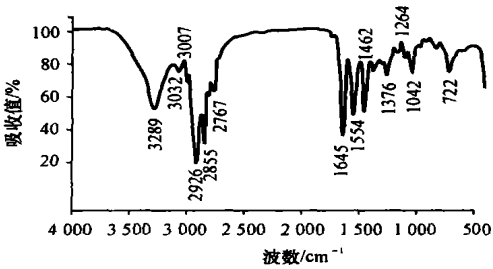


图 2 菜油脂肪酰胺丙基^o二甲基胺红外图谱

Fig. 2 Infrared spectrum of fatty acid propyldimethylamide

(2) 泔水油与丙二胺直接反应一步合成脂肪酰胺丙基^o二甲基胺, 反应温度较低 (100 $^{\circ}\text{C}$); 反应时间较短 (1.5 ~ 2.0 h); 催化剂用量 1.5%。泔水油中脂肪酸几乎完全转化, 副产物甘油容易分离。

[参 考 文 献]

[1] 化学工业出版社编写. 化工产品手册—日用化学品[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
[2] 刘程 张万福, 陈长明. 表面活性剂应用手册 (第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
[3] 方奕文, 林培鹏, 卢峰. N, N-二甲基-N'-月桂酰基-1, 3-丙二胺的合成[J]. 精细化工, 2001 18(8): 438 ~ 439, 455.
[4] 袁秀忠. 烷基酰胺基丙基-N, N-二甲基-2, 3-二羟丙基氯化铵的合成[J]. 日用化学工业, 1999 29(4): 16 ~ 19.
[5] 马建中, 卿宁, 吕生华. 皮革化学品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
[6] 孙根行. A 型多功能手感剂的研制[D]. 咸阳: 西北轻工业学院, 1999.

Synthesis of fatty acid propyldimethylamide from swill oil

ZHANG Wei¹, SUN Gen-xing²

(1. School of Environmental Sciences and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054 China;
2. School of Resource and Environment, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 712081, China)

Abstract: By means of the direct reaction of swill oil and N, N-Dimethyl-1, 3-propanediamine, fatty acid propyldimethylamide is synthesized. The proper conditions are as follows: the reaction was carried out at about 100 $^{\circ}\text{C}$ with the ratio of fatty acid in swill oil and N, N-Dimethyl-1, 3-propanediamine being 1: 1. 1 as well as catalyst of 1. 5% for 1. 5 ~ 2. 0 h. Infrared spectrum analysis proves fatty acid propyldimethylamide was synthesized.

Key words: swill oil; N, N-Dimethyl-1, 3-propanediamine; fatty acid propyldimethylamide; surfactant-intermediate

[英文审定: 钱会]