

文章编号:1673-5005(2008)06-0151-04

生物柴油及其衍生物烷醇酰胺的合成工艺

金传玲, 孔 瑛, 邢凡彬, 刘学彬, 杨金荣

(中国石油大学 化学化工学院, 山东 东营 257061)

摘要: 以棉籽油为原料, 由酯交换方法制备生物柴油, 将精制的生物柴油用于合成1:1.1型的表面活性剂烷醇酰胺, 并对其合成工艺条件进行了优化。结果表明: 棉籽油与甲醇在 NaOH 催化剂作用下, 制备生物柴油的最佳条件是, 甲醇与棉籽油摩尔比为6:1, 反应时间40 min, 反应温度40 ℃, 催化剂质量为棉籽油质量的0.8%; 由生物柴油与二乙醇胺反应, 制备1:1.1型表面活性剂烷醇酰胺的最佳反应条件是, 首先加入摩尔比为1:0.6的生物柴油与二乙醇胺反应, 反应时间为3 h, 反应温度为130 ℃, 再加入生物柴油质量为1.0%的 NaOH 催化剂和剩下的二乙醇胺, 在70 ℃下保温3 h, 制得的烷醇酰胺活性物含量为95%~96%。

关键词: 生物柴油; 烷醇酰胺; 合成工艺; 催化剂

中图分类号: TE 667

文献标识码: A

Synthesis technology of biodiesel and its derivatives alkanolamide

JIN Chuan-ling, KONG Ying, XING Fan-bin, LIU Xue-bin, YANG Jin-rong

(College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

Abstract: Using cottonseed oil as raw material, biodiesel was prepared by ester exchange reaction. The refined biodiesel was used to synthesize 1:1.1 surfactant alkanolamide, and the synthesis technology conditions were optimized. The best operation conditions under which cottonseed oil and methanol react with NaOH as catalyst were obtained. The following are the optimal reaction parameters: Molar ratio of methanol to cottonseed oil is 6:1. Reaction time is about 40 min, reaction temperature is about 40 ℃. The mass of NaOH is as much as 0.8% of cottonseed oil. Biodiesel and diethanolamine reacted to synthesize 1:1.1 alkanolamide with NaOH as catalyst. The proper conditions are as follows: The reaction was firstly carried out at 130 ℃ with biodiesel and diethanolamine whose molar ratio being 1:0.6, and the reaction time is 3 h. Then the other diethanolamine and NaOH whose mass is as much as 1.0% of biodiesel were added. The reaction temperature and reaction time are 70 ℃ and 3 h, respectively. The active content of alkanolamide is 95%-96%.

Key words: biodiesel; alkanolamide; synthesis technology; catalyst

生物柴油的主要成分为脂肪酸甲酯, 是一种含氧清洁燃料。生物柴油可以直接替代石化柴油使用, 或与普通石化柴油按一定比例互溶使用。由于生物柴油以动植物油脂为原料, 所以是一种可再生、可降解的绿色生物燃料^[1]。以生物柴油为原料可合成表面活性剂烷醇酰胺, 它是一种用途广泛的非离子型表面活性剂, 广泛应用于洗涤剂、泡沫稳定剂、增稠剂、柔软剂、防锈剂、抗静电剂等, 并且在三次采油方面有较好的应用效果。其通式为 $RCON(C_nH_{2n}OH)_2$, $n = 2 \sim 3$, 其中 $RCON(CH_2CH_2OH)_2$

是1:1型的膏状体, $RCON(CH_2CH_2OH)_2 \cdot NH(CH_2CH_2OH)_2$ 是1:2型的粘稠体。烷醇酰胺的制备方法有直接法和交酯法^[2]。笔者以棉籽油为原料, 由酯交换法制备生物柴油, 将精制的生物柴油用于合成1:1.1型的表面活性剂烷醇酰胺, 考察制备过程中的影响因素, 以得到最佳的合成条件。

1 实 验

1.1 主要实验仪器及药品

精制棉籽油; 甲醇、二乙醇胺(DEA)、NaOH, 均

收稿日期: 2008-06-03

基金项目: 克拉玛依市科技攻关项目(08370502000080)

作者简介: 金传玲(1982-), 女(汉族), 山东临清人, 硕士, 主要从事生物柴油及其衍生物的研究。

为分析纯;FT-IR 红外光谱仪,为美国 Thermo Nicolet 公司的 NEXUS 型。

1.2 实验方法

1.2.1 生物柴油的合成

将棉籽油加入到三口烧瓶中,在一定温度下预热,将催化剂 NaOH 溶于甲醇中^[3],加入到三口烧瓶,在搅拌条件下反应。当甲醇回流时开始计时,反应一段时间,将反应产物倒入分液漏斗中,静置分层,反应上层液是粗生物柴油,下层液是副产物甘油^[4]。通过甘油的产量来表征反应的转化率。

1.2.2 生物柴油的精制

取上层液蒸除甲醇,然后用 60~70℃ 去离子水进行洗涤,洗涤过程中加入一定浓度的稀硫酸调节 pH 值,至洗涤余液为中性。将洗涤好的产物减压蒸馏除水,并干燥,即得生物柴油。

1.2.3 烷醇酰胺的合成

将精制的生物柴油加入到四口烧瓶中,加热至一定温度,通入 N₂ 除氧 10 min,加入一定量的二乙醇胺,安装回流冷凝管,使其在搅拌条件下反应。反应一段时间后,降温至 70℃,再加入一定量的溶有催化剂 NaOH 的二乙醇胺,继续反应一段时间^[5]。

1.2.4 产物的性能表征

以胺值表征反应进度,以酰胺值表示产物中活性物含量。胺值的测定^[6]:在 250 mL 锥形瓶中精确称取 0.5 g 产品,加入 50 mL 无水乙醇,再加入 4 滴溴酚蓝指示剂,用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液滴定至溶液由蓝变黄为终点。根据消耗盐酸的量扣除催化剂消耗的盐酸计算胺值。酰胺值是指产物中酰胺类产物的含量。

2 生物柴油制备过程中的影响因素

通过三因素四水平正交试验来考察反应时间、反应温度、反应物甲醇与棉籽油的物质的量比对生物柴油产率的影响。实验结果如表 1 所示。

由正交试验表及极差分析可以看出,生物柴油合成过程中醇油摩尔比对反应的影响最大,其次是反应时间、催化剂投加量,最后是反应温度。因此,在选取最佳工艺条件时应当首先满足甲醇与棉籽油合适摩尔比的要求。棉籽油与甲醇的酯交换反应是一个可逆反应,增大甲醇的浓度有利于反应向正反应的方向进行。当甲醇的浓度继续增加之后,其浓度对正反应的推动作用已经很小,相反,由于甲醇量的增加可能会导致反应体系中极性的增加,从而使反应速度减慢,表现为生物柴油产率降低。综合考

虑,选取甲醇与棉籽油的摩尔比为 6:1 较为合适。

表 1 生物柴油合成过程影响因素考察表

Table 1 The study of effecting factors of synthesizing biodiesel

序号	醇油摩尔比 n	时间 t/min	温度 $T/^\circ\text{C}$	催化剂质量分数 $w/\%$	酯化率 $x/\%$
1	5: 1	30	40	0.8	73.03
2	5: 1	40	50	1	74.87
3	5: 1	50	60	1.2	79.85
4	6: 1	30	50	1.2	86.74
5	6: 1	40	60	0.8	90.88
6	6: 1	50	40	1	90.96
7	7: 1	30	60	1	74.26
8	7: 1	40	40	1.2	80.60
9	7: 1	50	50	0.8	80.42
I	227.75	234.03	244.59	244.33	—
II	268.58	246.35	242.03	240.09	—
III	235.28	251.23	244.99	247.19	—
I/4	56.94	58.51	61.15	61.08	—
II/4	67.15	61.59	60.51	60.02	—
III/4	58.82	62.81	61.25	61.80	—
R	10.21	4.3	0.74	1.78	—

注:催化剂质量分数为催化剂占所用棉籽油的质量分数。

脂肪酸甲酯化反应是吸热反应,反应产率随温度的升高而升高。但是,温度的升高加速了甲醇的挥发,导致反应系统中大量的甲醇挥发到气相中,从而使液相中甲醇的浓度降低,导致反应产率降低,但由于甲醇是过量的,对反应的影响不是很大。实验中认为最佳的酯交换反应温度为 40℃。

反应时间取其最佳条件 40 min。催化剂的投加量对反应的影响不大,为降低生物柴油中碱性催化剂含量,减少皂化反应,催化剂的量定为 0.8%。

在甲醇与棉籽油摩尔比为 6:1,反应时间 40 min,反应温度 40℃,催化剂量为棉籽油质量的 0.8% 条件下合成生物柴油。将反应产物倒入分液漏斗中静置分层 8 h,取分层后上层液进行精制,用于烷醇酰胺的合成。

3 烷醇酰胺合成工艺条件

本实验中合成生物柴油与二乙醇胺总摩尔比为 1:1.1 的烷醇酰胺。

生物柴油与二乙醇胺发生反应,除生成烷醇酰胺外,还生成酰胺酯和氨基酯。实验采用两步法合成烷醇酰胺:第一步是二乙醇胺与过量的脂肪酸甲酯反应,生成烷醇酰胺、酰胺酯和氨基酯;第二步是在碱性催化剂作用下,使第一步的副产物酰胺酯和氨基酯发生胺解反应,生成产物烷醇酰胺。

在实验过程中,第二步反应时间以胺值不再变

化为反应终点^[7-8]。

3.1 投料比对反应的影响

在不改变其他条件的情况下,改变第一步反应中生物柴油(脂肪酸甲酯)与二乙醇胺的投料比,考察第二步中胺值随反应时间的变化趋势,结果见图1。

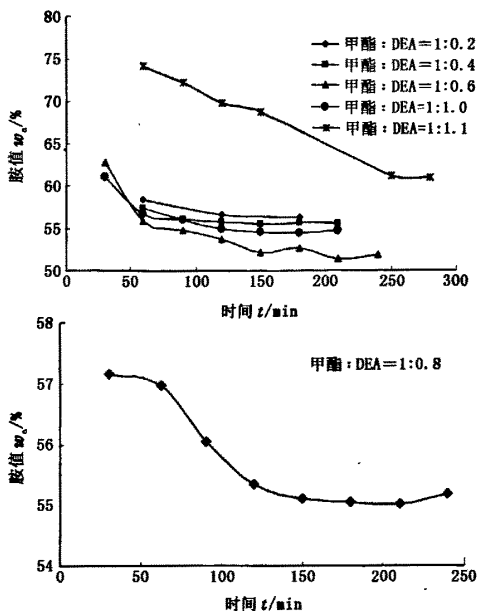


图1 甲酯与DEA不同配比时胺值随时间的变化曲线
Fig.1 Effect of reaction time on amine-value with the different molar ratio of methyl ester and DEA

由于酰胺化反应是可逆反应,在接近脂肪酸甲酯与二乙醇胺理论反应比例下,反应不完全^[9]。醇胺投加量过高,则会生成在第二步难以胺解的胺基酯,导致在长时间仍然保持相当高的胺值,从而使得最终的产物中活性组分酰胺含量减少。由图1可以看出,在甲酯与二乙醇胺不同配比的情况下,基本都能在3 h内达到平衡,胺值不再变化,所以确定第二步的反应时间为3 h。还可以看出,当二者的配比为1:0.6时,最终反应产物的胺值最低,达到52.0。

3.2 反应温度的影响

在其他条件不变的情况下,改变第一步反应的温度,最终产物的酰胺值如图2所示。

图2表明,当第一步反应温度在110~170℃变化时,最终反应产物的酰胺值是先增大后减小,在130~140℃时可以达到较高值95.6%。但是从整个温度范围内看来,温度的变化,对酰胺含量的影响并不是很大。所以,第一步反应温度不是影响活性物含量的主要因素,取110~170℃皆可^[10]。

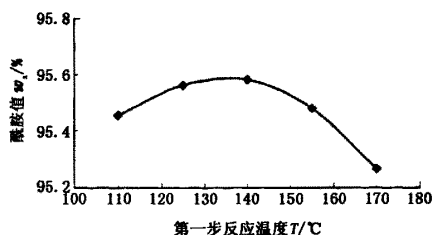


图2 反应温度对酰胺值的影响
Fig.2 Effect of the reaction temperature on amide-value

3.3 加入催化剂量对反应的影响

在其他条件不变,改变催化剂含量(0.4%~1.4%)的情况下,考察酰胺值随所催化剂含量的变化情况,结果见图3。

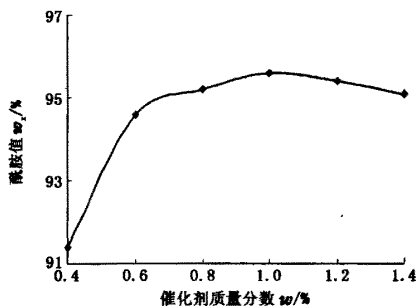


图3 催化剂量对产物酰胺值的影响
Fig.3 Effect of the concentration of catalyst on amide-value

由图3可以看出,催化剂含量变化使得酰胺值在91.8%~95.7%波动,且酰胺值随催化剂含量的增加先增大,当催化剂为1.0%左右时,达到最大值。此时若再增大催化剂的量,酰胺值基本不变,甚至有减小倾向。增加催化剂的量会导致最终产物的pH值增大,影响表面活性剂的性质。以催化剂含量为甲酯质量的1.0%较为合适。

3.4 优化条件下的实验

采用两步法,在优化条件:第一步反应时间为3 h,反应温度为130℃,生物柴油与二乙醇胺的摩尔比为1:0.6,催化剂含量为1.0%,并在70℃下保温3 h,制备烷醇酰胺。得到产物的酰胺值可以达到95%~96%,产物的红外谱图见图4。

由图可见,3500 cm⁻¹左右有中等强度的峰,说明有N—H键,表明是酰胺。2900 cm⁻¹左右有两个峰,为脂肪族饱和烃的CH伸缩振动吸收峰;1630 cm⁻¹的峰为酰胺键—CON—中C=O强吸收峰;1470 cm⁻¹为CH₃、CH₂中C—H弯曲振动吸

收峰; 650 cm^{-1} 为含有氢键的脂肪醇的 O—H 面外弯曲振动吸收峰。其中 1730 cm^{-1} 峰不大, 表明产物中氨基酯等副产物含量很低, 1630 cm^{-1} 峰大, 产品纯度较高, 与化学分析吻合。

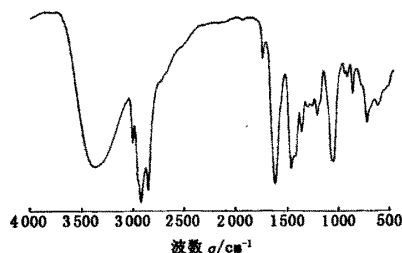


图4 烷醇酰胺的红外光谱图

Fig.4 IR spectrum of alkanolamide

4 结论

(1) 以 NaOH 为催化剂, 由棉籽油制备生物柴油的最佳条件是, 甲醇与棉籽油摩尔比为 6:1, 反应时间 40 min, 反应温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 催化剂量为棉籽油质量的 0.8%。

(2) 反应产物经除甲醇、酸洗水洗、除水后, 可直接用于制备表面活性剂烷醇酰胺。

(3) 采用两步法, 由生物柴油与乙二醇反应, 以 NaOH 为催化剂, 制备烷醇酰胺的最佳条件是, 第一步反应时间为 3 h, 反应温度为 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 催化剂量为 1.0%, 并在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温 3 h。制得烷醇酰胺的活性物含量可以达 95% ~ 96%。

参考文献:

- [1] 马少波. 生物柴油概述及前景[J]. 山东化工, 2007, 36(12): 25-29.
MA Shao-bo. Bio-diesel summarization and prospect[J]. Shandong Chemical Industry, 2007, 36(12): 25-29.
- [2] 惠泉, 曹雪莲. 生物柴油合成催化剂的研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2007, 28(6): 19-22.
HUI Quan, CAO Xue-lian. Research progress on catalysts for synthesizing biodiesel[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2007, 28(6): 19-22.
- [3] 夏惠芬, 王海峰, 王刚, 等. 聚合物/甜菜碱表面活性剂提高水驱后残余油采收率研究[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2007, 31(6): 74-77.
XIA Hui-fen, WANG Hai-feng, WANG Gang, et al. Enhanced residual oil recovery by using polymer/betaine surfactant system after water flooding[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2007, 31(6): 74-77.
- [4] 盛梅, 邹国英, 徐鸽, 等. 生物柴油的制备[J]. 高校化学工程学报, 2004, 14(2): 231-236.
SHENG Mei, WU Guo-ying, XU Ge, et al. Preparation of biodiesel from rapeseed oil[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2004, 14(2): 231-236.
- [5] 李谦定, 王佩华, 李莲明, 等. 花椒籽油烷醇酰胺的合成及产物性能评价[J]. 西安石油学院学报, 2002, 17(6): 43-45.
LI Qian-ding, WANG Pei-hua, LI Lian-ming, et al. Synthesis of pepper-oil alkylalcoholamide and evaluation of its properties[J]. Journal of Xi'an Shiyu University, 2002, 17(6): 43-45.
- [6] 单玉华, 邹爱群, 纪艳芬, 等. 棉籽油酸二乙醇胺的合成及应用研究[J]. 精细化工, 1998, 15(4): 6-9.
SHAN Yu-hua, ZOU Ai-qun, JI Yan-fen, et al. Study on the synthesis and application of cottonseed fatty acid diethanolamid[J]. Fine Chemicals, 1998, 15(4): 6-9.
- [7] 李振泉, 侯健, 曹绪龙, 等. ASP 复合驱注采参数优化设计[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2001, 25(2): 50-54.
LI Zhen-quan, HOU Jian, CAO Xu-long, et al. Optimizing design of injection production parameters of ASP flooding[J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2001, 25(2): 50-54.
- [8] 宋昭昭, 张贵才, 葛际江. 丙烯酸十八酯的合成[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2000, 24(6): 49-52.
SONG Zhao-zheng, ZHANG Gui-cai, GE Ji-jiang. Synthesis of octadecyl acrylate[J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2000, 24(6): 49-52.
- [9] 杨春霞, 刘思全, 王秋芬. 棉籽油合成烷醇酰胺[J]. 化学工程师, 2000(5): 20-21.
YANG Chun-xia, LIU Si-quan, WANG Qiu-fen. Synthesis of cotton-seed oil by alcohol amide[J]. Chemical Engineer, 2000(5): 20-21.
- [10] 卿宁, 田禾, 张晓儒, 等. 两步法合成硬脂酸二乙醇酰胺[J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(6): 650-653.
QING Ning, TIAN He, ZHANG Xiao-lei, et al. Two-step synthesis method of stearic acid diethanolamide[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2000, 26(6): 650-653.

(编辑 刘为清)