

甘油法合成 1,3-二(二甲基胺基)-2-丙醇及其脱硫性能评价

汪友谊,单玉华,张元元,王桂敏,蒋志国,李明时

(江苏工业学院江苏省精细化工重点实验室,江苏常州 213164)

摘要:以生物柴油副产甘油为原料,与 HCl 反应合成 1,3-二氯-2-丙醇(DCP),DCP 与二甲胺(DMA)反应可以制得 1,3-二(二甲基胺基)-2-丙醇(BDAP),从而开发出基于生物质可再生资源的新型酸性气体脱除剂 BDAP 合成路线。在 DMA/DCP 摩尔比 5:1、80℃ 下反应 4 h 后 BDAP 的收率可达 80.6%,纯度达 99.6%。在室温、常压吸收、80℃ 解吸的操作下,BDAP 对 H₂S 气体具有很好的循环吸收与解吸性能,其对 H₂S 气体吸收能力是目前工业上所用甲基二乙醇胺(MDEA)的 4 倍。

关键词:1,3-二(二甲基胺基)-2-丙醇;合成;脱硫;甘油

中图分类号:TQ028.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)02-0048-03

Synthesis of 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanol from glycerol and evaluation of its desulfurization performance

WANG You-yi, SHAN Yu-hua, ZHANG Yuan-yuan, WANG Gui-min, JIANG Zhi-guo, LI Ming-shi

(Key Laboratory of Jiangsu Fine Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: 1,3-Bis(dimethylamino)-2-propanol (BDAP) is prepared by reaction of dimethylamine (DMA) and 1,3-dichloro-2-propanol (DCP) which is obtained from chlorination of glycerol, a byproduct in biodiesel production, with HCl. Therefore, a novel synthetic route based on renewable biomass source for the new desulfurizer, BDAP, is provided. Under the reaction conditions: 5:1 as the DMA/DCP molar ratio and 80℃ for 4 h, the yield of BDAP can reach 80.6% with a purity of 99.6%. BDAP displays excellent cyclic performance for H₂S gas absorption (operated at room temperature and normal pressure) and desorption (run at 80℃). And the H₂S gas absorption capacity of BDAP is 3 times higher than that of MDEA used in industry at present days.

Key words: 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanol; synthesis; desulfurization; glycerol

目前在天然气开采、石油炼制及化工环保中普遍使用 *N*-甲基二乙醇胺(MDEA)来脱除 H₂S、CO₂ 等有害气体^[1-6],整个操作热能消耗较低^[7-8],然而 MDEA 分子中的 2 个伯羟基使其在使用过程中易发生氧化、降解及其他不可逆转化^[9-10],还容易与金属离子络合、表面黏度高、易发泡,易对大型装置的运行带来不利影响^[11]。1,3-二(二甲基胺基)-2-丙醇(BDAP)是一种有广泛用途的化工中间体或原料^[12-15],其碱性氮含量远高于 MDEA,也不易降解和起泡。美国专利曾报道用环氧氯丙烷和二甲胺(DMA)水溶液为原料,在 DMA 大过量的情况下合成 BDAP^[16-17],反应过程不易控制,制备成本较高,废水排放量大。国内至今还没有 BDAP 的生产。笔者用甘油转化而得的 1,3-二氯-2-丙醇(DCP)^[18]与 DMA 反应制备 BDAP,操作过程安全可靠,原料成本

较低,产物纯度高,易于实现工业化。同时考察了所研制的 BDAP 对 H₂S 的循环吸收与解吸性能,其显示出较 MDEA 高得多的脱硫能力,可为气体净化领域提供一种基于生物质资源的新型脱硫、脱碳剂。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

二甲胺(DMA)水溶液(质量分数 40%),常州新亚化工有限公司;甘油(质量分数 85%~88%,来自生物柴油副产;氢氧化钠、环丁砜、硫化钠、磷酸,均为分析纯。GC-7800 气相色谱仪(山东金普分析仪器有限公司,液膜法);PROTÉGÉ 460 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);Avance III 500 MHz 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司);高压搅拌反应釜 GS-1 型(威海化工机械厂)。

收稿日期:2009-10-15

基金项目:江苏省精细石油化工重点实验室开放研究课题(200606);江苏工业学院科技资金资助项目(2005);江苏工业学院大学生创新资金资助项目(2008)

作者简介:汪友谊(1982-),男,硕士生;单玉华(1964-),男,博士,教授,主要研究方向为可再生资源利用、催化及环保技术开发,通讯联系人, yhshan@jpu.edu.cn。

1.2 1,3-二(二甲基氨基)-2-丙醇(BDAP)的合成

BDAP合成路线如图1所示。

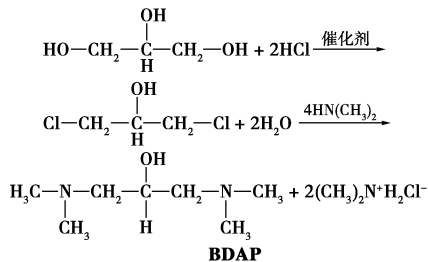


图1 BDAP的合成路线

将250 g生物柴油副产甘油(质量分数86.2%)、7.5 g琥珀酸和100 mL正丁醚加入到带HCl导气管的回流反应器中,将反应温度升至正丁醚回流脱水温度,不断通入氯化氢气体,直至再无水分分出,结束反应。对反应物料进行减压精馏,收集70~74℃(750 mmHg,即99 975 Pa)的组分,气相色谱分析含量(质量分数)98.6%,DCP收率93.4%。

在高压反应釜中,依次加入上述制备的DCP、DMA水溶液。将高压反应釜置于油浴锅中,开动搅拌,控温反应一段时间后,停止反应。冷却至室温,向反应液中缓缓加入氢氧化钠,放出的DMA气体被吸收循环使用。抽滤产物,除去反应生成的盐,然后将滤液减压蒸馏,收集58~60℃(750 mmHg,即99 975 Pa)的馏分即为BDAP,气相色谱分析纯度99.6%。

1.3 H₂S的吸收与解吸循环试验

在φ30 mm×600 mm的气体吸收柱中,加入100 g酸性气体吸收液。参照文献[19]配制吸收液:BDAP(或MDEA)/环丁砜/水质量比40:45:15。用磷酸与硫化钠反应生成H₂S通入酸性气体吸收液中,室温吸收至饱和(增重至恒重)。然后将此吸收液加热至80℃进行解吸至恒重,计算吸收与解吸量。再将H₂S通入解吸后的酸性气体吸收液中,循环进行上述操作。

2 结果与讨论

2.1 产品结构表征

2.1.1 BDAP的红外吸收光谱

实验所制备BDAP样品的红外吸收光谱见图2。3 411.1 cm⁻¹, O—H 伸缩振动; 2 972.3 ~ 2 772.3 cm⁻¹, —CH₃、—CH₂—中的 C—H 伸缩振动; 1 459.6 cm⁻¹, —CH₂—弯曲变形振动; 1 264.4 cm⁻¹, C—N 伸缩振动; 1 099.8 cm⁻¹, C—O 伸缩振动; 876.6 cm⁻¹, C—N 伸缩振动。图谱与标准图谱(NIDA15202)吻合。

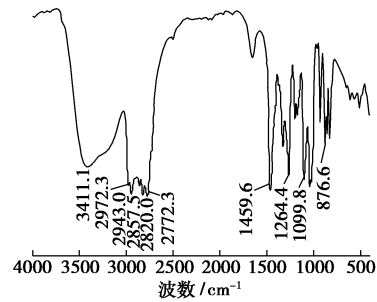


图2 BDAP的FT-IR谱图

2.1.2 BDAP的核磁共振

BDAP的核磁共振氢谱(¹H-NMR)和碳谱(¹³C-NMR)见图3。¹H-NMR, δ: 2.02 ~ 2.32 (m, 12H, CH₃), 2.33 ~ 2.35 (b, 4H, CH₂), 3.68 ~ 3.80 (m, 1H, CH), 7.3064 (s, 1H, OH)。¹³C-NMR, δ: 45.9 (CH₃), 63.94 (CH₂), 65.20 (CH), 76.85 ~ 77.36 是CDCl₃。氢谱和碳谱均与BDAP结构对应,与标准图谱吻合。

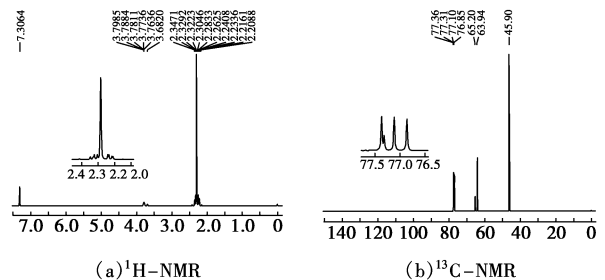


图3 BDAP的NMR谱图

2.2 BDAP制备工艺条件考察

分别考察了反应温度、反应时间及原料配比变化对BDAP收率的影响,结果见图4。

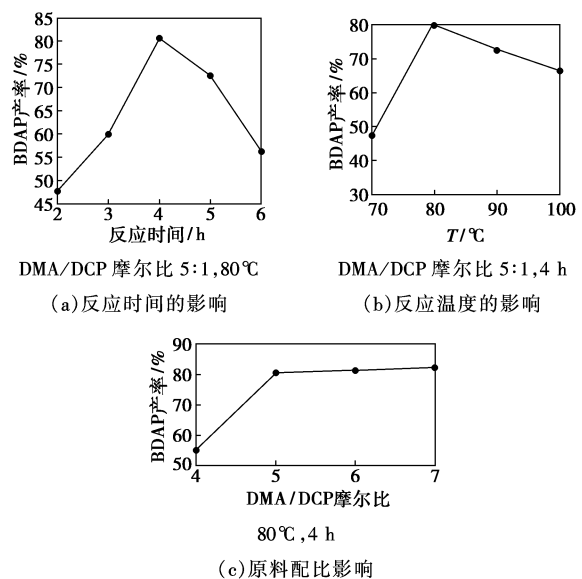


图4 反应条件对BDAP收率的影响

BDAP 收率反应在初期随反应时间的增加而迅速升高,但超过 4 h 后收率又迅速下降,因为时间的延长有利于 DCP 与 DMA 发生缩合副反应。在 80℃ 下反应 BDAP 收率最高,过高的温度会使原料 DCP 在碱性条件下发生水解生成甘油。随而 DMA 与 DCP 摩尔比增大,BDAP 收率呈增大趋势,但当摩尔比大于 5:1 后,BDAP 收率变化趋平缓。

2.3 BDAP 对硫化氢吸收与解析性能及与 MDEA 对比

将本文中制备的 BDAP 与环丁砜及水配成 H₂S 吸收液,测定其对 H₂S 的循环吸收与解吸性能,结果列于表 1。用目前工业上使用 MDEA 与环丁砜及水配成 H₂S 吸收液,测定其 H₂S 循环吸收与解吸性能,结果列于表 2。

表 1 BDAP 吸收液对 H₂S 吸收与解吸结果

| 循环次数 | 初次 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------|------|------|------|------|------|
| 吸收量/g | 8.12 | 8.41 | 8.13 | 8.22 | 8.18 |
| 解吸量/g | 9.35 | 9.71 | 8.46 | 8.30 | 8.21 |

表 2 MDEA 吸收液对 H₂S 吸收与解析结果

| 循环次数 | 初次 | 1 | 2 | 3 |
|-------|------|------|------|------|
| 吸收量/g | 2.02 | 1.84 | 1.92 | 1.86 |
| 解吸量/g | 2.64 | 1.97 | 2.03 | 1.95 |

比较表 1 与表 2,BDAP 对 H₂S 气体吸收能力是目前工业上所用 MDEA 的 4 倍(表中出现解吸量略大于吸收量是由于吸收液中的水分随解吸气体被带出)。BDAP 分子中碱性氮质量分数高达 19.2%,而 MDEA 分子中碱性氮质量分数仅为 11.7%,但 2 者吸收 H₂S 量差别远超过分子中碱性氮含量的差别,这说明醇胺类脱酸剂的脱酸能力,除了与碱性氮对 H₂S 的化学作用有关,还与吸收液对 H₂S 的溶解与络合作用有关。数据表明 BDAP 对 H₂S 气体的溶解与络合能力也远超过 MDEA。

3 结语

以生物柴油副产甘油为原料,与 HCl 反应合成 DCP。DCP 与 DMA 反应可以制得目标化合物 BDAP,从而开发出基于生物质资源的新型酸性气体脱除剂 BDAP 合成路线。反应温度、反应时间及原料配比对 DCP 与 DMA 反应合成 BDAP 的收率有明显影响,在 DMA/DCP 摩尔比 5:1、80℃ 反应 4 h 的条

件下,BDAP 的收率可达 80.6%。在室温、常压下吸收,80℃ 解吸的操作条件下,BDAP 对 H₂S 气体具有很好的循环吸收与解吸性能,且其对 H₂S 吸收能力是目前工业上所用 MDEA 的 4 倍,故 BDAP 具有较好的工业应用前景。

参考文献

- [1] 张成芳,徐国文.活化甲基二乙醇胺溶液吸收 CO₂ 的动力学[J].高校化学工程学报,1994,8(1):55-60.
- [2] 陆建刚,王连军,郑有飞,等.MDEA-TBEE 复合溶液选择性吸收 H₂S 性能评价[J].化学工程,2007,35(8):14-17.
- [3] Mandal B P,Guha M,Biswas A K, et al. Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modeling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions[J]. Chem Eng Sci, 2001, 56(21):6217-6224.
- [4] 陈庚良.醇胺法脱硫脱碳工艺的回顾与展望[J].石油与天然气化工,2003,32(3):134-142.
- [5] Kumar P S,Hogendoorn J A,Feron P H M, et al. New absorption liquids for the removal of CO₂ from dilute gas streams using membrane contactors[J]. Chemical Engineering Science,2002,57:1639-1651.
- [6] 胡天友,印敬.高含硫天然气有机硫脱除技术的研究[J].石油与天然气化工,2007,36(6):470-474.
- [7] 毛松柏.MEA 法脱碳新技术[J].气体净化,2004,4(1):10-12.
- [8] 高明.国内 MDEA 溶液的工业应用及前景[J].化学工业与工程技术,2007,28(3):27-29.
- [9] Chakma A. MDEA degradation: Mechanism and kinetics[J]. Can J Chem Eng,1997,75(5):861-871.
- [10] 颜晓琴,孙刚,叶茂昌,等.关于 MDEA 在天然气净化过程中变质特点的探讨[J].石油与天然气化工,2009,38(4):308-312.
- [11] McCarthy J,Treble M A. Experimental investigation into the foaming tendency of diethanolamine gas sweetening solutions[J]. Chem Eng Commun,1996,144(2):159-171.
- [12] ROHM & HAAS. Aminomethyloxazolidines: US,2715631[P]. 1955-08-01.
- [13] American Cyanamid Company (Stamford, CT). Polyquaternary flocculants: US,4319020[P]. 1982-03-09.
- [14] Kewanee Industries, Inc. (New York, NY). Quaternary ammonium polymeric anti-microbial agent: US,4304910[P]. 1981-12-08.
- [15] Phillips Petroleum Co. N, N', N'', N''', N'''-hexasubstituted-1,2,3-triamino-propanes: US,2987547[P]. 1961-06-06.
- [16] Kewanee Industries (Bryn Mawr, PA). Polymeric anti-microbial agent: US,4089977[P]. 1978-03-16.
- [17] Phillips Petroleum Co. Method for preparation of N, N', N'', N''', N'''-hexasubstituted-1,2,3-triamino-propanes: US,3051752[P]. 1962-08-28.
- [18] 单玉华,韩蕾蕾,徐正华,等.一种从甘油制备二氯丙醇的方法:中国,200710019466[P]. 2009-07-08.
- [19] 胡天友,何金龙,王晓东,等.环丁砜-甲基二乙醇胺溶液脱除高酸性天然气中 H₂S、CO₂ 及有机硫实验研究[J].石油天然气化工,2009,38(3):207-211. ■