

030708

十八胺的植物资源筛选及其 化学合成的研制

云南省热带植物研究所（资源组）（化学组）

十八胺 $[CH_3(CH_2)_{17}NH_2]$ ，又名硬脂胺，是一种重要的工矿用剂。用于多种金属矿物的浮选剂、印染工业的表面活性剂、润滑油脂的活化剂、彩色胶片的成色剂，还用于制造树脂、橡胶工业的成型以及用作杀菌剂等。十八胺的用途非常广泛，但目前国内十八胺生产量较少，远不能满足生产的需要。制造十八胺的主要原料是硬脂酸，目前国内生产的硬脂酸完全来自食用动、植物油（如牛油、羊油、大豆油、棉子油等）。因此，进一步寻找发掘硬脂酸的新资源，是增加十八胺生产，满足工矿业需要的关键问题。

遵照毛主席“备战、备荒、为人民”的伟大教导，为解决某地矿物的浮选剂问题并为我省油脂化学工业扩大原料资源，我组于1972年开展了含十八碳脂肪酸的植物资源调查、筛选及其合成十八胺的试验研究。现将研究结果报告如下：

一、植物资源调查和筛选

以我省热带、亚热带地区为重点，调查发掘含十八碳脂肪酸的原料植物。在查阅国内外大量文献的基础上，调查搜集了82种（分别属于29个科）木本油料植物，经过实验室的筛选和化学合成，初步肯定了其中小桐子等四种可作为生产十八胺的原料。

1. 小桐子 *Jatropha curcas* L. 又名膏桐、麻疯树、桐子果、水桐子；麻哄砍（傣语）。

大戟科植物，栽培小乔木或大灌木，我省热区广泛分布，栽培简易。西双版纳广泛地作为绿篱栽培，种后2—3年即可开花结果。商业部门已普遍收购种籽。据统计，我省每年可产120万斤。〔1〕

2. 橡胶子 *Hevea brasiliensis* (HBK.) M. - A.

大戟科植物，我省热区广泛栽培，是割收橡胶的副产品。橡胶子商业部门已普遍收购。随着橡胶种植事业的发展产量还会大量增加。但橡胶子油中酶活性较高，需要专门的加工处理，否则油脂酸值将迅速升高，致使精炼油产率很低。

3. 石栗 *Aleurites moluccana* (L.) Willd. 又名铁果、马赖果；麻咬（傣语）。

大戟科的乔木，产西双版纳、红河（金平、河口）、文山（麻栗坡、广南、西畴、

富宁)、德宏(盈江、瑞丽、潞西)、临沧(耿马)、思茅地区南部(澜沧、孟连)。多栽培在村寨附近、路旁。有些地区已收购。

4. 巴巴叶 *Sumbaviopsis albicans* (Bl.) J.J.Sm.

大戟科野生小乔木,产于西双版纳勐腊、景洪等地海拔500—800m的热带林中,多生长在沟谷两侧或喀斯特坡地密林中。

另外,根据油脂成分定性分析结果,以下六种亦可作为生产十八胺的原料:

1. 熊胆果 *Cleidion spiciflorum* (Burm.f) Merr.又名克来当;麻咪咪(傣语)。

大戟科野生乔木或灌木,产于西双版纳(勐腊、景洪)、红河(金平、河口),海拔120—700m的热带林中,多生长在沟谷或阴湿的坡地林中。

2. 乌柏 *Sapium sebiferum* (L.) Roxb.又名枳椇。

大戟科乔木,栽培或半野生,产我国长江以南诸省。云南大多数县都有生产。

3. 油朴 *Celtis gigantica* Hu Sp.nov. ined.又名麻哈爬(傣语)。

榆科野生乔木,特产于西双版纳勐腊、景洪海拔500—1100m喀斯特石灰岩地区热带雨林中。

4. 河内梭子果 *Ebehardtia tonkinensis* H.Lec.又名公鸡果。

山榄科野生乔木,产红河(元阳、绿春、金平、河口、屏边)、文山(麻栗坡、马关),海拔1100—1300m亚热带林中。

5. 沙椶 *Aphanamixis polystachya* (Wall.) Parkey又名山楝。

楝科乔木,野生或栽培,我省金平、河口栽培作行道树,为一热带速生造林树种。

6. 小黑果 *Viburnum calvum* Rehd.

忍冬科野生灌木,产文山州和红河州各县,海拔600—1400m的坡地林缘灌丛中。

以上各种植物油的化学分析结果详见表1:

表1 十种植物油脂的理化常数和脂肪酸定性组成

项目 样品	种仁 含油率	酸 值	碘 值	皂化 值	比 重	折光 率	不皂 化物 %	脂 肪 酸 定 性 组 成
橡 胶 子	44.97	46.81	138.80	195.4	0.9126 ⁴⁰	1.4665 ⁴⁰	0.52	硬脂酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸
小 桐 子	39.68	3.53	99.84	195.6	0.9125 ²⁷	1.4699	1.15	硬脂酸(少)、棕榈酸、十四酸(少)、油酸
石 栗	64.15	0.36	161.10	192.2	0.9234 ²⁵	1.4760 ^{25.5}	0.32	硬脂酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸
巴 巴 叶	58.24	50.80	121.20	185.4	0.9019 ⁴⁰	1.4630 ⁴⁰	0.79	硬脂酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸
油 朴	68.11	1.70	98.77	186.2	0.8977 ²⁰	1.4644 ²⁰	0.84	硬脂酸、棕榈酸(少)、十四酸(少)
熊 胆 果	58.29	2.93	89.73	191.6	0.9143 ²³	1.4697 ^{24.4}	0.71	硬脂酸、棕榈酸、十四酸、油酸、亚油酸
沙 椶	54.60	4.58	116.80	188.2	0.9130 ⁴⁰	1.4678 ⁴⁰	1.23	硬脂酸、棕榈酸、油酸、亚油酸(少)
河内梭子果	57.88	21.38	115.30	196.5	0.9103 ⁴⁰	1.4650 ⁴⁰	0.77	硬脂酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸(少)
小 黑 果 (种子)	32.33	41.03	91.71	199.3	0.9006 ⁴⁰	1.4605 ⁴⁰	0.94	硬脂酸(少)、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸
乌 柏 (种子)	37.24	24.73	97.51	209.1	0.9145 ⁴⁰	1.4616 ⁶⁰	0.36	硬脂酸(少)、棕榈酸、十四酸(少)、十二酸(少)、油酸、亚油酸、亚麻酸

二、油 脂 加 工

由于天然的硬脂酸资源较少，而大量存在于植物油脂中的脂肪酸是不饱和酸，用于生产十八胺就必须先进行油脂硬化。供硬化的原料油，其水分必须在0.5%以下，酸值必须在0.5左右，否则会对硬化催化剂起毒化作用。因此，对原料油的精炼是硬化的首要问题。

本实验对筛选出的小桐子、橡胶子、石栗、熊胆果等四种油脂进行了精炼硬化工作，采用的方法及结果如下：

1. 油脂精炼

将压榨所得并经静置的原油（石栗因种仁数量少，采用水煮浸提法），根据其酸值，在常温下加入浓度为10—20%的 $NaOH$ 溶液，使其超碱量达到10—30%，加热升温至60—70°C，再加入饱和食盐溶液，继续加热直至沸腾，然后冷却、过滤，除去皂脚。以水洗涤至洗涤液呈中性。在140—150°C炼至油面呈平静状态以除去水分。测其酸值，符合要求即得精炼油，否则再重复以上操作直至酸值符合要求，以供硬化之用。

对于橡胶子油，据有关生产单位反映，其酸值高且容易继续上升，精炼困难而且精炼油产率太低（仅可得20%左右），没有生产价值。我们在试验中亦发现，橡胶子放置长时间后所得之油，确有上述问题存在。但是采集成熟之新鲜橡胶子并立即在50—60°C下烘烤以除去部分水分和钝化酶的活性，然后立即榨油，所得之油，酸值仅为6.93，而且容易精炼，精炼油产率可达80%。

2. 油脂硬化

经过精炼的橡胶子油、小桐子油、石栗油、熊胆果油，进行常压加氢硬化。催化剂以硅藻土为载体的铜镍碳酸盐的混合物，其配制方法及用量，参照昆明市日用化工厂的油脂硬化操作和文献〔3〕、〔4〕。

将油注入反应器（见图1），加热至160°C，加入油量的0.25%的催化剂（以Ni计），以约4升/分的流速通入 H_2 ，然后升温至220°C，保持4小时后再加入0.25%的催化剂（此时催化剂总量为0.5%），升温至240°C， H_2 流速不变，保持6小时。在硬化过程中每隔2—3小时取样一次以测定碘值。结果见表2。

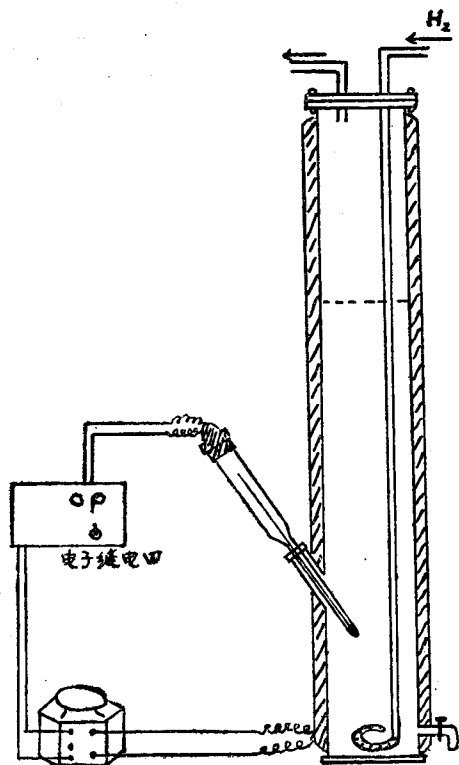


图1 硬化反应装置（反应器直径11cm，高160cm）

表2 油脂硬化结果

油样	油脂品质		反应器	投料量	催化剂用量		氢化温度 ℃	碘值变化(小时)						硬化油熔点 ℃ *	
	酸值	碘值			第一次 %	第二次 %		2	4	6	7	8	10		
橡胶子油	0.54	138.8	玻璃管	850克	0.25	0.25	160—240		1.77				1.10	1.00	69—69.5
"	"	"	"	"	"	"	"		1.44				0.86		68.5—69.5
"	"	"	"	"	"	"	"		4.30				2.20		68—69
"	"	"	"	"	"	"	"		12.64				1.45 (9小时)		69—70
"	"	"	"	"	"	"	"		5.1				1.8		68.5—69
小桐子油	0.43	99.8	"	850克	"	"	160—240		0.31				0.40	0.42	67—67.5
"	"	"	"	"	"	"	160—230	4.93	0.80	5.65					64—65
"	"	"	"	"	"	/	160—210	9.55	0.57						61—62
"	"	"	"	"	"	/	160—225		1.32 (4.5小时)						62—63
"	"	"	"	"	"	/	160—225		0.87						61—62
"	"	"	钢管	5000克	"	0.25	160—220		4.51	1.66			1.12	0.75	66—67
熊胆果油	0.24	89.73	玻璃管	800克	"	0.25	160—240		0.53				2.67	3.04	67—67.5
石栗油	0.20	161.1	"	855克	"	0.25	160—240		4.15		0.60			9.94	69—70

* 熔点测定方法系按照H.И.沙拉波夫《油料植物及油的形成过程》一书中所述的方法。

从表2.可以看出:

(1) 对于橡胶子油, 在我们所用的反应条件下(温度160—240℃, 催化剂0.5% Ni), 需要10小时左右可以达到极度氢化(碘值降到1以下), 石栗油需要7小时左右可以达到极度氢化。

(2) 对小桐子油和熊胆果油, 在我们所用反应条件下(温度160—210℃, 催化剂0.25% Ni) 只需要4小时即可达到极度氢化。

(3) 从小桐子油、熊胆果油和石栗油的氢化结果看出, 每种油脂在一定条件下, 需要一定的氢化时间即可达到极度氢化, 超过此时间后, 由于油脂热分解产生游离脂肪酸(无论氢化前述何种油脂, 达到一定时间后, 排气管内都有白色粉末状物排出甚至堵塞排气管, 经纸层析检查, 为硬脂酸和棕榈酸), 而且随着时间的增长而增多, 使催化剂逐渐中毒, 不但使氢化反应不能继续进行, 而且碘值反而不断回升。(碘值回升原因可能

是油脂热分解时有不饱和化合物生成)。

(4) 由于实验设备条件的限制, 未能对硬化条件作比较深入的研究, 因此, 上述硬化反应条件(温度、催化剂用量、氢气流速等)并不一定是最佳条件。

硬化油的产率约为投料的80%左右。

3. 脂肪酸的分离

将所得硬化油用KOH酒精溶液皂化, 然后用酸分解得到总脂肪酸, 其产率为硬化油的95%左右。经纸层析证明, 总脂肪酸的成分为硬脂酸和微量的棕榈酸。

至于巴巴叶油, 因含固体酸约23% (主要是硬脂酸, 其次是棕榈酸), 加上进行该工作时尚缺乏氢气, 未予以硬化。采用皂化法分离出总脂肪酸。将总脂肪酸溶于95%的酒精, 置于冰箱内使固体酸结晶析出, 滤出结晶, 再用90%酒精进行一次重结晶, 即得到了纯净的硬脂酸。

纸层析谱见图2。

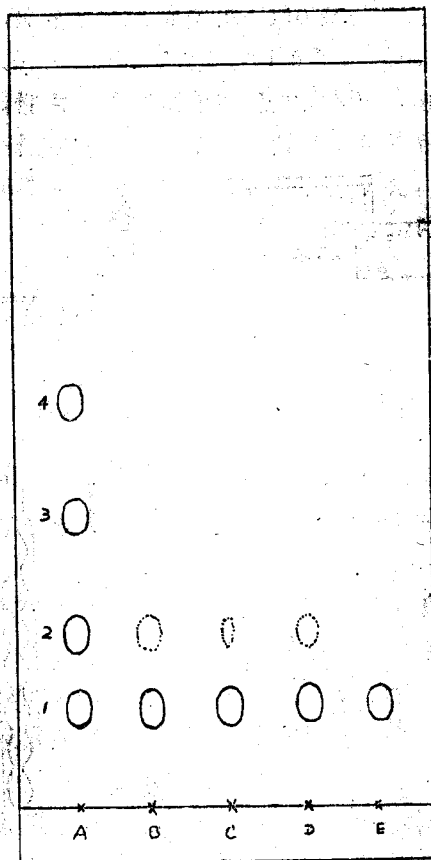


图2 脂肪酸的纸层析谱

A标准样品; B硬化橡胶子油总脂肪酸; C硬化石栗油总脂肪酸; D硬化小桐子油总脂肪酸; E巴巴叶油固体脂肪酸。

1. 硬脂酸; 2. 棕榈酸; 3. 蓖酸; 4. 月桂酸。

三、合 成

1. 十八腈的合成

参照有关文献〔6〕, 我们以工业硅胶为脱水催化剂, 用气相连续催化氧化法合成了十八腈: $CH_3(CH_2)_{16}COOH + NH_3 \xrightarrow[\text{预热}]{-H_2O} CH_3(CH_2)_{16}CONH_2 \xrightarrow[\text{硅胶}]{315-360^\circ C} CH_3(CH_2)_{16}CN$

(1) 实验设备

如图3所示, 反应器为直径5cm, 长100cm之玻璃管, 管外先绕一层石棉线, 再绕上两条1000W之电炉丝, 然后再用石棉线缠绕保温。温度计为尾长50cm的导电温度计。电炉丝用调压变压器、导电温度计和电子继电器控制加热。加料瓶为一用电炉丝加热保温

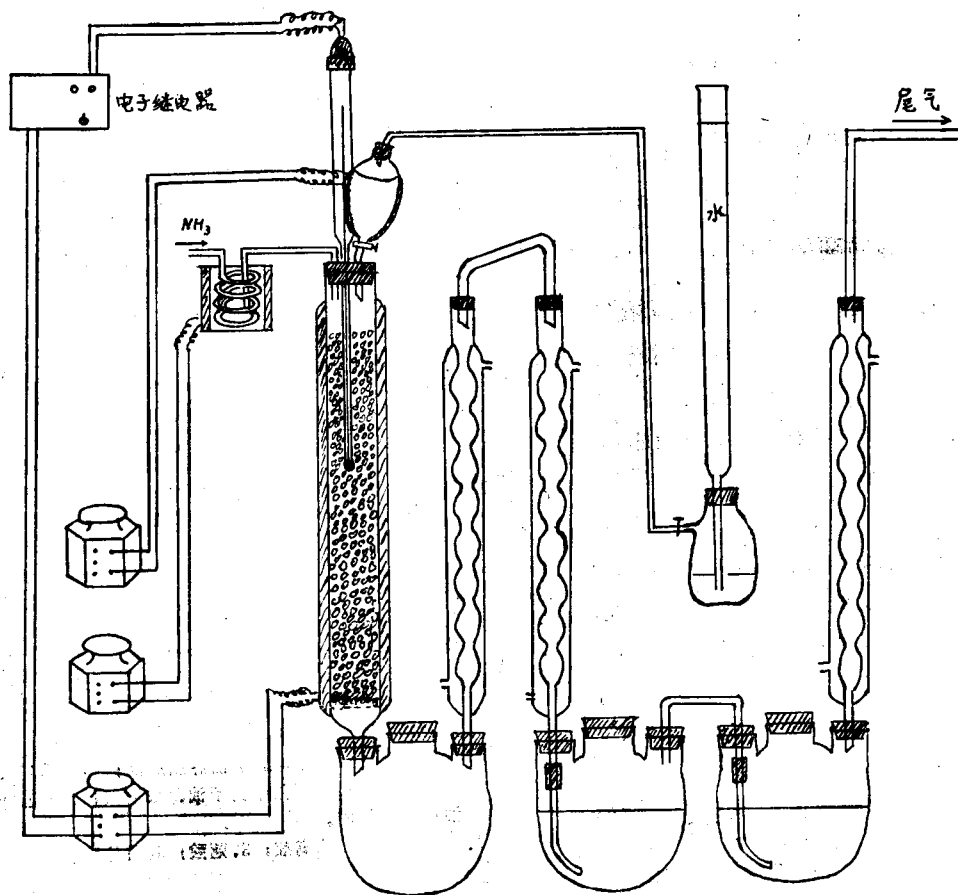


图3 氰化反应装置

的分液漏斗，加料瓶口连接加压水柱以保持一定的压力以维持一定的加料速度。产品承受器为三个2000ml的三口烧瓶，每个三口烧瓶上分别有80cm的冷凝管，冷凝管充以热水保温以使产物不至在管内凝结。第二、第三承受瓶内盛水以洗涤收集在冷凝管内未成液态的产物。第三支冷凝管上端用玻璃管接通室外。 NH_3 由液氨钢瓶通过一个缓冲瓶供给，为使反应器上部不至降温太大而使硬脂酸凝结， NH_3 在进入反应管前用装入空气浴加热的蛇形玻璃管预热。

(2) 实验操作及结果：在反应管内装入10—20目经 $120^{\circ}C$ 烘干的工业硅胶700克，全部按图3安装好后，使反应管通电加热，待温度升到 $315-360^{\circ}C$ ，通 NH_3 驱水活化硅胶1小时后，即以300克/小时的速度均匀滴入硬脂酸。加料瓶内硬脂酸的温度应保持

在130°C左右， NH_3 流速约为2升/分， NH_3 预热温度保持在90—110°C。

反应温度问题，有关文献所述为360°C及330—350°C〔5〕、〔6〕，实际上，因温度计系埋在硅胶颗粒当中，而硅胶的导热惰性大，虽然用导电温度计和电子继电器控制以及用调压变压器调节，也很难控制在某一恒定的温度之下，而且变化幅度较大。但是，根据我们的实践，温度在315—360°C之间波动，反应均能正常进行。但是，若低于315°C则反应不完全，中间产物酰胺成白色固体物在承受瓶和冷凝管内凝结，甚至还会有硬脂酸及其氨皂带出，使第二、第三承受瓶的水呈乳浊状；若温度高于360°C，产品的颜色从正常的淡黄色变成棕色甚至深棕色，并有强烈的绿色萤光，这就说明产物已有部分分解。

NH_3 流量和加料速度也是气相催化氰化反应的关键问题。 NH_3 流量不足和加料速度过快，与温度过低时所发生的情况相同。

在前述的反应条件下，以小桐子油所得的总脂肪酸为例，以300克/小时的速度共加料4859克，至最后反应仍然正常。由此可见，硅胶是可以连续使用而不受加料比例限制的。

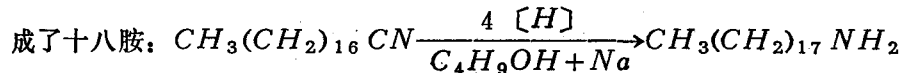
反应结束后，将第一承受瓶内之产物用氨水洗涤（至氨水不呈混浊为止）以除去少量未反应的硬脂酸及其它中间产物，然后与第二、第三承受瓶内之产物合并，用水洗至洗涤液呈中性。在105°C的烘箱中干燥脱水，即得粗产品十八腈。其产率为83—98%。

（因实验设备条件的限制，各次实验控制的反应条件不尽一致，故各次的产率差异也较大）。

氰化反应的粗产品十八腈，进行减压分馏，截取沸程202—218°C，残压8—12mmHg的馏分，即得供合成十八胺的精制十八腈。以投料硬脂酸计，产率为78—90%。

2. 十八胺的合成

根据有关文献资料，脂肪胺的合成，一般有如下三种方法：①以Raney—Ni为催化剂，将十八腈加压氢化，这是目前工业生产所用的方法；②以Raney—Ni为催化剂，将十八腈常压氢化；③醇—钠法氢化十八腈。因缺乏高压釜和镍铝合金，无法采用前两种方法。我们用醇—钠法分别将从小桐子油、橡胶子油、石栗油、巴巴叶油合成的十八腈氢化，合成了十八胺：



反应在5000 ml三口烧瓶中进行，三口烧瓶上分别装有分液漏斗（加料用）、搅拌器和120cm球形冷凝管，烧瓶用油浴加热。在120°C的1200 ml 甲苯中加入金属钠210克，强烈搅拌制成钠砂，升温至130°C，于强烈搅拌下在15—20分钟内加入溶于600 ml 正丁醇的300克十八腈。接着加入360 ml 正丁醇，半小时后再加入140 ml 正丁醇，同时升温至140°C继续强烈搅拌，至金属钠完全消失（约需1.5小时），加水1000 ml分解丁醇釜。

待反应停止，稍冷后停止搅拌，取下烧瓶，转入分液漏斗，分去浓碱液，依次以温水洗涤至洗涤液呈中性。蒸去甲苯、丁醇混合液，再根据十八胺的沸点，进行减压蒸馏，即得白色结晶状的十八胺。产率可达96%左右。

用上述四种原料油合成的十八腈和十八胺的有关数据与同类产品及文献值对照如下：

原料油 (或有关产品)	十八腈凝固点 °C	十八胺凝固点 °C	胺值 %	备 注
小 桐 子 油	37.6	50	95.74	
橡 胶 子 油	35	51	96.06	
石 栗 油	39	51.7	96.46	
巴 巴 叶 油	34	51	95	
上海吴径化工厂产品	19	33—47	88—99	引自上海吴径化工 厂《新产品十八胺研 究试验总结报告》
西德赫斯脱化工厂产品		39—42	95	
进口化学试剂		46	97	
文 献 值	41.5—42.5	53.1		引自《汉译海氏有 机化合物辞典》

四、小 结

1. 从82种油料植物中筛选出小桐子、橡胶子、石栗、巴巴叶等四种可作为生产十八胺的原料。分别从上述四种原料油在实验室进行了油脂精炼→硬化→合成十八腈→合成十八胺的实验。结果表明，四种原料油合成的产品十八胺，其凝固点、胺值均符合一般产品的标准，可供浮选矿物之用。四种油料植物中，小桐子、橡胶子分布广、产量大，完全可以作为工业生产的原料。

2. 从82种油料植物的筛选结果，除上述四种可作为十八胺的原料外，熊胆果、乌柏、油朴、河内梭子果、沙椶、小黑果等六种植物油料亦可作为合成十八胺的原料。

3. 本实验结果证明，橡胶子油在一定的加工条件下，油脂精炼的产率可以达到80%，并且可以合成符合标准的十八胺。这一点是和过去有关单位的结论截然不同的。

4. 在研究过程中，我们初步摸索了小桐子、橡胶子、石栗、熊胆果等四种植物油脂的常压加氢硬化方法。但因实验设备条件的限制，未能对反应条件作比较深入的探讨，故文中所列条件不一定是最佳条件。进一步探讨，还有可能提高硬化油产率、降低 H_2 和催化剂的耗量。

5. 采用气相连续催化氰化法合成十八腈，其催化剂仅为工业硅胶，而且可以连续使用。氰化粗产率可以达到83—98%（精产率78—90%）。若进一步严密控制反应条件，还可以使产率提高到95%以上。故此法可供小规模生产使用。

参 考 文 献

- 〔1〕 云南省植物研究所：《对我省野生油料植物开发利用的建议》1960。
- 〔2〕 化工矿山设计研究院：《云南省思茅某矿浮选剂调查报告》（内部资料）1971.1。
- 〔3〕 B.H. 楚清尼柯夫等：《油脂加工工艺学》食品工业出版社1957。
- 〔4〕 姚正华等：《硬脂酸生产新工艺试验报告》国家科委1964.9。
- 〔5〕 见百熙：利用樟子油合成阳离子捕收剂月桂胺的研究《全国浮选药剂会议论文集》中国工业出版社1964。
- 〔6〕 Kirk-Othmer, 《Encyclopedia of chemical technology》 second edition Vol. 2