

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 12 月 3 日 (03.12.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/238388 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 23/04 (2006.01) *C07C 233/20* (2006.01)
C07C 231/02 (2006.01) *B01F 17/22* (2006.01)
C07C 233/18 (2006.01) *B01F 17/38* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/082079

(22) 国际申请日: 2020 年 3 月 30 日 (30.03.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910469860.2 2019 年 5 月 31 日 (31.05.2019) CN

(71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道
1800 号, Jiangsu 214122 (CN)。

(72) 发明人: 方云(FANG, Yun); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。
胡学一(HU, Xueyi); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。 夏咏梅(XIA, Yongmei); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司(HARBIN SHINEIP INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国黑龙江省哈尔滨市松北区科技一街99号18栋E区501张勇, Heilongjiang 150028 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,

(54) Title: CALCIUM-BASED CATALYST AND METHOD FOR CATALYTICALLY SYNTHESIZING ALKANOLAMIDE SURFACTANT THEREBY

(54) 发明名称: 一种钙基催化剂及其催化合成烷醇酰胺表面活性剂的方法

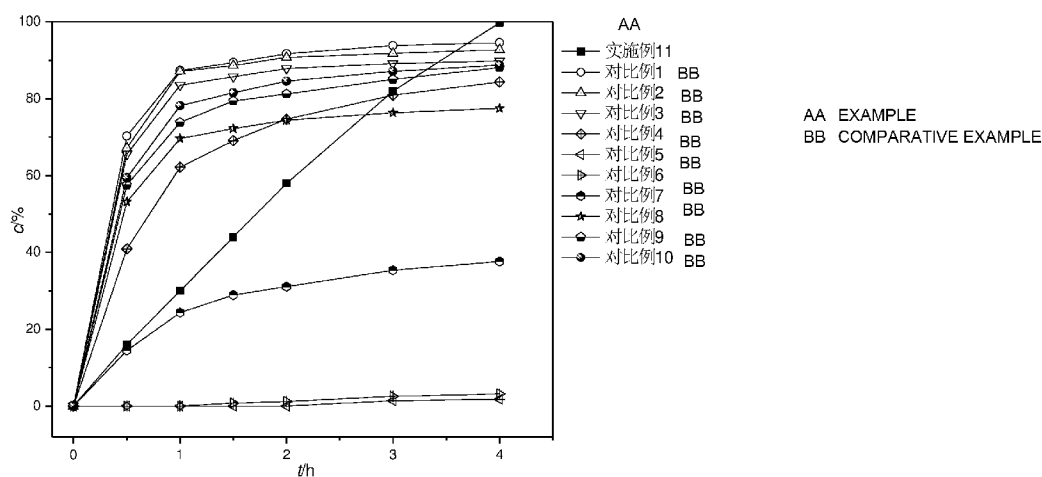


图 1

(57) Abstract: Disclosed are a calcium-based catalyst and a method for catalytically synthesizing an alkanolamide surfactant thereby, which belong to the technical field of surfactant synthesis. The present invention prepares a compounded calcium-based catalyst. The calcium-based catalyst is used for catalyzing the reaction of grease or a fatty ester and an alkanol amine amine to synthesize an alkanolamide surfactant having low color and low free alkanolamine, and facilitates use in household chemicals. The calcium-based catalyst of the present invention has the characteristic of slow release, and can maintain high catalytic reaction activity during the later stage of reactions, ensuring the conversion of an alkanol amine amine into an alkanolamine surfactant with a high conversion rate. The alkanol amine has a high conversion rate, and the residual amount of the alkanol amine in the product is low, thereby greatly reducing the risk of nitrosamines caused by the nitrosamines residue in the product. At the same time, the rate during the early stage of the reaction is greatly reduced under the control of slow release of the catalyst, thereby effectively avoiding the product darkening caused by poor heat transfer during the synthesis due to the early reaction being too fast.

JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种钙基催化剂及其催化合成烷醇酰胺表面活性剂的方法, 属于表面活性剂合成技术领域。本发明制备了一种复配型的钙基催化剂, 利用该钙基催化剂催化油脂或脂肪酯与烷基醇胺反应合成色泽浅、游离烷基醇胺少的烷醇酰胺表面活性剂, 有利于在日用化学品中应用。本发明钙基催化剂具有缓慢释放的特性, 能够使反应后期保持较高的催化反应活性, 保障了烷基醇胺高转化率转化为烷醇酰胺表面活性剂, 烷基醇胺转化率高, 产品中烷基醇胺的残留量低, 大大降低了产品因烷基醇胺残留引起的亚硝胺风险。同时反应初期的速率受催化剂缓慢释放的控制而大大减缓, 有效避免了初期反应过快导致合成过程中传热不佳而引起产品色泽加深。

一种钙基催化剂及其催化合成烷醇酰胺表面活性剂的方法

技术领域

本发明涉及一种钙基催化剂及其催化合成烷醇酰胺表面活性剂的方法，属于表面活性剂合成技术领域。

背景技术

烷醇酰胺是具有增稠、稳泡和乳化等优异性能的非离子表面活性剂，常作为增稠稳泡助剂用于液体洗护产品，也作为加脂助剂用于纺织产品、作为防锈助剂用于金属表面的清洁防腐和作为润滑剂用于机械加工过程等。

根据长链酰基供体的原料来源区分，合成烷醇酰胺表面活性剂的方法主要有脂肪酸法、脂肪酸低碳醇酯法和油脂法。1937年，Wolf Kritchevsky最早开发了脂肪酸与二乙醇胺反应合成烷醇酰胺，但产品品质相对较差，其活性物含量仅有60%；上世纪七十年代末八十年代初，日本国的小山基雄发明了脂肪酸稍过量和先加入氢氧化钠和氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化钡、甲醇钠、乙醇钠、碳酸钠、碳酸钾或烷基醇胺的碱金属醇化物等碱性催化剂的方法合成烷醇酰胺，获得了胺值介于50~60mgKOH/g的烷醇酰胺产品。此后，国内外业者在此基础上通过优化投料比、催化剂的种类、反应温度和氮气保护等获得了脂肪酸转化率高达98%的烷醇酰胺产品。由于脂肪酸与烷基醇胺在低于150℃温度条件下几乎不发生反应，因此不得不在更高的温度下进行，由此获得的产品色泽深、品质差；采用脂肪酸低碳醇酯尤其是脂肪酸甲酯与烷基醇胺反应合成烷醇酰胺的温度显著低于脂肪酸法，且通过蒸除生成的低碳醇推进反应向烷醇酰胺产品的方向进行，因此产品色泽相对较浅、品质相对较高；而采用油脂与烷基醇胺反应合成烷醇酰胺的温度更低，反应中生成的甘油副产物还常常是后继配方中重要的保湿成分而无需分离。

脂肪酸低碳醇酯法和油脂法合成的烷醇酰胺表面活性剂较脂肪酸法的色泽浅、品质高，因此脂肪酸短链醇酯法和油脂法是当前用于日用化学品的合成烷醇酰胺主要的方法。近年来，烷醇酰胺表面活性剂的安全性问题引起广泛关注，影响应用的主要原因是其中游离的烷基醇胺尤其是二乙醇胺具有生成致癌性亚硝胺的可能；而烷醇酰胺产品中的烷基醇胺残留量一方面源于如1:2型或1:1.5型产品采用过量的烷基醇胺推动反应向烷醇酰胺表面活性剂方向进行，另一方面源于一次性加入催化剂工艺中，反应后期催化剂活性下降导致的转化率降低。降低烷醇酰胺产品中残留烷基醇胺的方法途径主要通过淘汰1:2型和1:1.5型的烷醇酰胺产品，以及采用流加催化剂或分多批次间歇加入催化剂的方法提高催化反应活性。对于1:1型的烷醇

酰胺产品，虽然采用流加催化剂或分多批次间歇加入催化剂的工艺可以维持反应后期较高的酰胺化反应活性，进而大幅度降低产品中烷基醇胺的残留量，但是该工艺获得的产品中烷基醇胺残留量仍旧相对较高，以及产生的工艺控制难度增加和工艺过程操作繁琐的新问题。本发明公开一种在反应全程保持良好催化活性的钙基催化剂，以及催化接近化学计量比的油脂或脂肪酸低碳醇酯与烷基醇胺反应合成低游离胺含量的烷醇酰胺。

发明内容

本发明拟解决的问题：

为了解决上述问题，降低烷醇酰胺表面活性剂中游离胺生成亚硝胺化合物的风险，提高其安全性。本发明提供一种在反应全过程均维持较高催化活性的钙基催化剂，并将其应用于油脂或脂肪酸酯与烷基醇胺合成烷醇酰胺中，提高反应效率，降低游离胺残留的烷醇酰胺，且所得产物色泽浅，质量较高。

本发明技术方案：

本发明第一个目的是提供一种钙基催化剂，所述催化剂的组分按照重量份数配比，由 1-20 份 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、20-500 份 KOH 和 20-500 份 NaOH 组成。

本发明第二个目的是提供一种制备上述钙基催化剂的方法，所述方法包括如下步骤：

按照上述的重量份数，将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 KOH 、 NaOH 混合均匀，干燥，即得钙基催化剂。

在本发明的一种实施方式中，所得钙基催化剂是颗粒状或类球状多孔钙基催化剂。

在本发明的一种实施方式中，所述方法中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是通过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液进行混合，所述过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液是将 CaO 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分散于水中形成 1wt%~20wt% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液。

在本发明的一种实施方式中，所述方法中 KOH 是通过 KOH 溶液进行混合，所述 KOH 溶液是将固体 KOH 溶于水或 KOH 浓溶液稀释至 20~50wt% 的 KOH 溶液。

在本发明的一种实施方式中，所述方法中 NaOH 是通过 NaOH 溶液进行混合，所述 NaOH 溶液是将固体 NaOH 溶于水或 NaOH 浓溶液稀释至 20~50wt% 的 NaOH 溶液。

在本发明的一种实施方式中，所述干燥是在 80℃~150℃ 温度下进行蒸发干燥，或者在 150℃~280℃ 温度下进行喷雾干燥。

在本发明的一种实施方式中，所述蒸发干燥的温度优选为 90℃~120℃。

在本发明的一种实施方式中，所喷雾干燥的温度优选为 150℃~210℃。

本发明的第三个目的是提供一种制备酰胺化合物的方法，所述方法是利用上述的钙基催化剂作为催化剂，催化酯类化合物与胺类化合物发生酰胺化反应。

本发明的第四个目的是提供一种制备烷醇酰胺表面活性剂的方法，所述方法是利用上述

的钙基催化剂作为催化剂，催化酯类化合物与烷基醇胺发生酰胺化反应，所述酯类化合物包括油脂和/或脂肪酸酯。

在本发明的一种实施方式中，当酯类化合物为油脂时，酯类化合物与烷基醇胺的物质的量之比为(1~1.05):3。

在本发明的一种实施方式中，当酯类化合物为脂肪酸酯时，酯类化合物与烷基醇胺的物质的量之比为(1~1.05):1。

在本发明的一种实施方式中，钙基催化剂的添加量为相对酯类化合物和烷基醇胺总质量的 0.05wt%~2wt%。

在本发明的一种实施方式中，所述酰胺化反应中的反应温度为 35~120℃。

在本发明的一种实施方式中，所述的油脂包括植物油脂和动物油脂。植物油脂包括椰子油、棕榈仁油、棕榈油、大豆油、油菜籽油、亚麻籽油、妥尔油；动物油脂包括猪油、牛油以及羊油等。

在本发明的一种实施方式中，所述的脂肪酸酯包括癸酸甲酯、月桂酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯，9-羟基硬脂酸甲酯，油酸甲酯、亚油酸甲酯、芥酸甲酯、癸酸乙基、月桂酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯、棕榈酸乙酯、硬脂酸乙酯，9-羟基硬脂酸乙酯，油酸乙酯、亚油酸乙酯、芥酸乙酯，或上述酯的混合物，或由天然油脂经水解酯化反应获得的混合脂肪酸甲酯或混合脂肪酸乙酯，或由天然脂肪酸经酯交换反应获得的混合脂肪酸甲酯或混合脂肪酸乙酯。

在本发明的一种实施方式中，所述的烷基醇胺包括二乙醇胺、单乙醇胺和甲基单乙醇胺等。

在本发明的一种实施方式中，当酰胺化反应是以油脂和烷基醇胺为底物时，所述方法包括：油脂和烷基醇胺按照物质的量比为(1~1.05):3 的比例混合均匀后加入钙基催化剂，然后将反应混合物升温至 35~120℃反应 4-48h 得低色泽、低气味和低游离胺含量的高品质烷醇酰胺表面活性剂。

在本发明的一种实施方式中，当酰胺化反应是以脂肪酸酯和烷基醇胺为底物时，所述方法包括：脂肪酸酯和烷基醇胺按照物质量比为(1~1.05):1 的比例混合均匀后加入钙基催化剂，然后在 35~120℃和-0.01~-0.1MPa 真空下反应 2-12h 得低色泽、低气味和低游离胺含量的高品质烷醇酰胺表面活性剂。

有益效果：

(1)本发明采用钙基催化剂，即以氢氧化钙、氢氧化钠和氢氧化钾的复合催化剂，催化化

学计量比的油脂或脂肪酸短链醇酯与烷基醇胺反应合成烷醇酰胺表面活性剂，反应过程中催化剂缓慢释放的特性使反应后期仍旧具有较高的催化反应活性，保障烷基醇胺高转化率转化为烷醇酰胺表面活性剂。

(2) 本发明中烷基醇胺转化率高，均在 99% 以上，产品中烷基醇胺的残留量低，不超过 1%，产品因烷基醇胺残留引起的亚硝胺风险大大降低。

(3) 本发明采用钙基催化剂，即以氢氧化钙、氢氧化钠和氢氧化钾的复合催化剂，催化化学计量比左右的油脂或脂肪酸短链醇酯与烷基醇胺反应合成烷醇酰胺表面活性剂，反应过程中催化剂缓慢释放的特性使反应初期的反应速度大大减缓，有效避免了初期反应过快导致合成过程中传热不佳而引起产品色泽加深。

(4) 本发明采用化学计量比左右的油脂或脂肪酸短链醇酯与烷基醇胺反应高产率合成烷醇酰胺表面活性剂，原子利用率高。

附图说明

图 1 实施例 11 和对比例 1~10 中二乙醇胺转化率随时间变化关系图。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步说明，但不以任何方式对本发明加以限制，基于本发明教导所作的任何变换或替换，均属于本发明的保护范围。

实施例 1

将 100g8wt%Ca(OH)₂ 悬浮液、600g40wt%KOH 溶液和 200g20wt%NaOH 溶液同时迅速加入到带有剧烈搅拌装置的 2L 反应釜中，剧烈搅拌 30 分钟后在 130℃ 下蒸发水分得 290g 块状白色固体，将块状固体粉碎后用于催化合成烷醇酰胺表面活性剂。

实施例 2

将 100g1wt%Ca(OH)₂ 悬浮液、900g40wt%KOH 溶液和 200g20wt%NaOH 溶液同时迅速加入到带有剧烈搅拌装置的 2L 反应釜中，剧烈搅拌 30 分钟后在 140℃ 下蒸发水分得 410g 块状白色固体，将块状固体粉碎后用于催化合成烷醇酰胺表面活性剂。

实施例 3

将 100g10wt%Ca(OH)₂ 悬浮液、1000g20wt%KOH 溶液和 200g30wt%NaOH 溶液同时迅速加入到带有剧烈搅拌装置的 2L 反应釜中，剧烈搅拌 30 分钟后在 140℃ 下蒸发水分得 275g 块状白色固体，将块状固体粉碎后用于催化合成烷醇酰胺表面活性剂。

实施例 4

将 100g1wt%Ca(OH)₂ 悬浮液、1000g50wt%KOH 溶液和 200g30wt%NaOH 溶液同时迅速

加入到带有剧烈搅拌装置的 2L 反应釜中, 剧烈搅拌 30 分钟后在 90℃ 下蒸发水分并干燥得 580g 块状白色固体, 将块状固体粉碎后用于催化合成烷醇酰胺表面活性剂。

实施例 5

将 100g4wt%Ca(OH)₂ 悬浮液、500g30wt%KOH 溶液和 600g50wt%NaOH 溶液同时迅速加入到带有剧烈搅拌装置的 2L 反应釜中, 剧烈搅拌 30 分钟后在 140℃ 下蒸发水分并干燥得 454g 块状白色固体, 将块状固体粉碎后用于催化合成烷醇酰胺表面活性剂。

实施例 6

将 1000g7wt%Ca(OH)₂ 悬浮液、5000g50wt%KOH 溶液和 6000g50wt%NaOH 溶液经计量泵在 30min 内按比例泵入直径为 2cm 长度为 60cm 的静态混合器中混合均匀, 混合后的悬浮液在热空气温度为 200℃ 的小型喷雾干燥器中干燥, 得 5.5kg 蓬松的催化剂, 可直接用于催化合成烷醇酰胺表面活性剂。

实施例 7

将 1000g3wt%Ca(OH)₂ 悬浮液、8000g40wt%KOH 溶液和 4000g30wt%NaOH 溶液经计量泵在 30min 内按比例泵入直径为 2cm 长度为 60cm 的静态混合器中混合均匀, 混合后的悬浮液在热空气温度为 210℃ 的小型喷雾干燥器中干燥, 得 4.5kg 蓬松的催化剂, 可直接用于催化合成烷醇酰胺表面活性剂。

实施例 8

将 100g2wt%Ca(OH)₂ 悬浮液、900g30wt%KOH 溶液和 300g30wt%NaOH 溶液经计量泵在 10min 内按比例泵入直径为 2cm 长度为 60cm 的静态混合器中混合均匀, 混合后的悬浮液在 140℃ 下蒸发水分并干燥得 370g 块状白色固体, 将块状固体粉碎后用于催化合成烷醇酰胺表面活性剂。

实施例 9

将 100g9wt%Ca(OH)₂ 悬浮液、200g20wt%KOH 溶液和 300g30wt%NaOH 溶液经计量泵在 10min 内按比例泵入直径为 2cm 长度为 60cm 的静态混合器中混合均匀, 混合后的悬浮液在 140℃ 下蒸发水分并干燥得 195g 块状白色固体, 将块状固体粉碎后用于催化合成烷醇酰胺表面活性剂。

实施例 10

将 100g 6wt%Ca(OH)₂ 悬浮液、100g 50wt%KOH 溶液和 500g 35wt%NaOH 溶液经计量泵在 10min 内按比例泵入直径为 2cm 长度为 60cm 的静态混合器中混合均匀, 混合后的悬浮液在 120℃ 下蒸发水分并干燥得 242g 块状白色固体, 将块状固体粉碎后用于催化合成烷醇酰胺

表面活性剂。

实施例 11

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 2.67kg 皂化价为 251.6mgKOH/g 的精炼椰子油和 1.24kg 二乙醇胺，混合均匀后加入实施例 3 的催化剂 19.7g，然后在 80℃下反应 4 h 得到色泽较原料精炼椰子油浅的淡黄色透明液体。在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而反应后二乙醇胺的转化率高达 99.8%，产品中二乙醇胺残留量小于 0.016%。

实施例 12

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 1.34kg 皂化价为 251.6mgKOH/g 精炼椰子油和 1.34kg 甲基单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 4 的催化剂 8.92g，然后在 35℃下反应 8h 得到色泽较原料精炼椰子油浅的淡黄色透明液体。在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而反应后甲基单乙醇胺的转化率为 99.5%，产品中甲基单乙醇胺的残留量小于 0.1%wt。

实施例 13

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 2.12kg 皂化价为 238.8 mgKOH/g 的棕榈仁油和 0.65kg 甲基单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 6 的催化剂 13.85 g，然后在 55℃下反应 7h 得到色泽较原料精炼棕榈仁油更浅的淡黄色透明液体。在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中甲基单乙醇胺的转化率为 99.8%，产品中甲基单乙醇胺的残留量小于 0.05%。

实施例 14

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 0.86kg 皂化价为 195.7 mgKOH/g 的精炼棉籽油和 0.18kg 单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 1 的催化剂 5.20g，然后在 120℃下反应 9 h 得到色泽较原料棉籽油更浅淡黄色透明液体，冷却后得奶白色固体。在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中单乙醇胺的转化率为 99.6%，产品中单乙醇胺残留量低于 0.07%。

实施例 15

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 1.85kg 皂化价为 181.8 mgKOH/g 的花生油和 0.35kg 单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 2 的催化剂 11.02g，然后在氮气气氛中 100℃下反应 5h 得到色泽较原料花生油更黄色透明液体，冷却后得乳黄色固体。在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中单乙醇胺的转化率为 99.55%，产品中单乙醇胺残留量低于 0.07%。

实施例 16

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 0.84kg 皂化价为 201.4 mgKOH/g 精炼棕榈油和 0.31kg 二乙醇胺，混合均匀后加入实施例 1 的催化剂 5.20g，然后在 120℃下反应 8h 得到色泽较原料精炼棕榈油更浅的黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中二乙醇胺的转化率为 99.60%，产品中二乙醇胺的残留量小于 0.05%。

实施例 17

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 0.87kg 皂化价为 193.1 mgKOH/g 的脱色红花籽油和 0.22 kg 甲基单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 10 的催化剂 1.96 g，然后在氮气气氛中 70℃下反应 16 h 得到色泽较原料脱色红花籽油更浅的淡黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中甲基单乙醇胺的转化率为 99.7%，反应中甲基单乙醇胺的残留量低于 0.06%。

实施例 18

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 0.86 kg 皂化价为 196.5 mgKOH/g 的玉米油和 0.17 kg 单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 6 的催化剂 10.43 g，然后在 90℃下反应 8 h 得到色泽较原料玉米油更浅的淡黄色透明液体，冷却后得到奶白色的固体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中单乙醇胺的转化率为 99.8%，产物中单乙醇胺残留量低于 0.04%。

实施例 19

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 0.89 kg 皂化价为 175.4 mgKOH/g 的菜籽油和 0.18 kg 单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 7 的催化剂 10.52 g，然后在 100℃下反应 4 h 得到色泽较菜籽油更浅得黄色透明液体，冷却后得到微黄色固体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而

该反应中单乙醇胺的转化率为 99.6%，产物中单乙醇胺残留量低于 0.07 %。

实施例 20

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 2.63kg 皂化价为 191.7 mgKOH/g 的葵花籽油和 0.94 kg 二乙醇胺，混合均匀后加入实施例 9 的催化剂 15.09g，然后在 35℃ 下反应 6h 得到色泽较葵花籽油更浅得黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中二乙醇胺的转化率为 99.8%，产品中二乙醇胺残留量低于 0.05%。

实施例 21

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 2.68kg 皂化价为 252.0 mgKOH/g 的精炼椰子油和 0.72kg 单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 8 的催化剂 16.90 g，然后在 90℃ 下反应 6 h 得到色泽较精炼椰子油更浅的淡黄色透明液体，冷却后得到乳白色固体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中单乙醇胺的转化率为 99.7%，产品中单乙醇胺残留量低于 0.05%。

实施例 22

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 2.68kg 皂化价为 252.0 mgKOH/g 的精炼椰子油和 1.20 kg 二乙醇胺，混合均匀后加入实施例 5 的催化剂 19.93 g，然后在 60℃ 下反应 8 h 得到色泽较精炼椰子油更浅的淡黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中二乙醇胺的转化率为 99.9%，产品中二乙醇胺的残留量低于 0.02 %。

实施例 23

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 2.68kg 皂化价为 252.0 mgKOH/g 的精炼椰子油和 0.89 kg 甲基单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 10 的催化剂 17.84 g，然后在 120℃ 下反应 3 h 得到色泽较原料精炼椰子油更浅的淡黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中甲基单乙醇胺的转化率为 99.9%，产品中甲基单乙醇胺残留量低于 0.03%。

实施例 24

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 4.3kg 皂化价为 195.7 mgKOH/g 的大豆油和 1.50 kg 二乙醇胺，混合均匀后加入实施例 5 的催化剂 9.63 g，然后在 60℃ 下反应 9 h 得到色泽较大豆油更浅的淡黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中二乙醇胺的转化率

为 99.7%，产品中二乙醇胺残留量低于 0.06%。

实施例 25

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 0.70kg 皂化价为 238.7 mgKOH/g 的精炼棕榈仁油和 0.22kg 甲基单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 4 的催化剂 4.66g，然后在 30℃下反应 12h 得到色泽较精炼棕榈油浅的淡黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中甲基单乙醇胺的转化率为 99.6%，产品中甲基单乙醇胺残留量低于 0.1%。

实施例 26

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 1.41kg 皂化价为 238.7 mgKOH/g 的精炼棕榈仁油和 0.37 kg 单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 6 的催化剂 8.95g，然后在 100℃下反应 3h 得到色泽较原料精炼棕榈仁油更浅的淡黄色透明液体，冷却后得到白色快状固体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中单乙醇胺的转化率为 99.8%，产品中单乙醇胺的残留量低于 0.05%。

实施例 27

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 2.82kg 皂化价为 238.7 mgKOH/g 的精炼棕榈仁油和 0.69 kg 单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 6 的催化剂 17.65 g，然后在 90℃下反应 7 h 得到色泽较原料精炼棕榈仁油的浅黄色透明液体，冷却后得白色固体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中单乙醇胺的转化率为 99.7%，产物中单乙醇胺的残留量低于 0.06%。

实施例 28

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.93kg 癸酸甲酯和 0.36 kg 甲基单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 6 的催化剂 10.33 g，然后在 40℃和表压为-0.07MPa 的真空度下反应 4h 得到无色透明液体，冷却后得白色固体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中甲基单乙醇胺的转化率为 99.7%，产品中甲基单乙醇胺残留量低于 0.05%。

实施例 29

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.428kg 月桂酸甲酯和 0.148 kg 甲基单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 3 的催化剂 4.41g，然后在 50℃和表压为-0.05MPa 真空度下反应 3 h 得到无色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中甲基单乙醇胺的

转化率为 99.8%，产品中甲基单乙醇胺的残留量低于 0.06%。

实施例 30

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.242kg 肉豆蔻酸甲酯和 0.058kg 单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 5 的催化剂 2.13g，然后在 80℃和表压为 -0.07MPa 真空度下反应 3 h 得到无色透明液体，冷却后得白色固体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中单乙醇胺的转化率为 99.8%，产品中单乙醇胺残留量低于 0.03%。

实施例 31

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.540kg 棕榈酸甲酯和 0.119kg 单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 2 的催化剂 4.55g，然后在 80℃和表压为 -0.06MPa 真空度下反应 3 h 得到无色透明液体，冷却后得白色固体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中单乙醇胺的转化率为 99.5%，产品中单乙醇胺残留量低于 0.1 %。

实施例 32

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.298kg 硬脂酸甲酯和 0.059kg 单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 7 的催化剂 2.42g，然后在 75℃和表压为 -0.05MPa 真空度下反应 4 h 得到无色透明液体，冷却后得白色固体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中单乙醇胺的转化率为 99.5%，产品中单乙醇胺含量低于 0.09%。

实施例 33

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 1.18kg 油酸甲酯和 0.411kg 二乙醇胺，混合均匀后加入实施例 3 的催化剂 12.22g，然后在 70℃和表压为 -0.05MPa 真空度下反应 6h 得到浅黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中二乙醇胺的转化率为 99.9%，产品中二乙醇胺残留量低于 0.03%。

实施例 34

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.588kg 亚油酸甲酯和 0.148kg 甲基单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 8 的催化剂 5.24g，然后在 105℃和表压为 -0.05MPa 真空度下反应 7 h 得到浅黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中甲基单乙醇胺

的转化率为 99.8%，产品中甲基单乙醇胺残留量低于 0.04%。

实施例 35

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 1.76kg 芥酸甲酯和 0.36kg 甲基单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 2 的催化剂 10.68 g，然后在 60℃和表压为-0.06MPa 真空度下反应 6 h 得到浅黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中甲基单乙醇胺的转化率为 99.9%，产品中甲基单乙醇胺残留量低于 0.03%。

实施例 36

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.80kg 癸酸乙酯和 0.24kg 单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 9 的催化剂 5.23 g，然后在 80℃和表压为-0.04MPa 真空度下反应 8h 得到无色透明液体，冷却后得乳白色固体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中单乙醇胺的转化率为 99.9%，产品中单乙醇胺残留量低于 0.02%。

实施例 37

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.684kg 月桂酸乙酯和 0.183kg 单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 3 的催化剂 11.56g，然后在 90℃和表压为-0.05MPa 真空度下反应 5h 得到无色透明液体，冷却后得乳白色固体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中单乙醇胺的转化率为 99.8%，产品中单乙醇胺残留量低于 0.02%。

实施例 38

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.768kg 肉豆蔻酸乙酯和 0.299kg 二乙醇胺，混合均匀后加入实施例 2 的催化剂 20.75g，然后在 40℃和表压为-0.05MPa 真空度下反应 7h 得到浅黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中二乙醇胺的转化率为 99.6%，产品中二乙醇胺残留量低于 0.02。

实施例 39

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.852kg 棕榈酸酸乙酯和 0.311kg 二乙醇胺，混合均匀后加入实施例 10 的催化剂 9.00g，然后在 50℃和表压为-0.08MPa 真空度下反应 6h 得到浅黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中二乙醇胺的转

化率为 99.6%，产品中二乙醇胺残留量低于 0.1%。

实施例 40

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.312kg 硬脂酸乙酯和 0.075kg 甲基单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 4 的催化剂 7.55g，然后在 70℃和表压为 -0.05MPa 真空度下反应 8h 得到浅黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中甲基单乙醇胺的转化率为 99.8%，产品中甲基单乙醇胺残留量低于 0.06%。

实施例 41

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.62kg 油酸乙酯和 0.15kg 甲基单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 7 的催化剂 4.49g，然后在 60℃和表压为 -0.05MPa 真空度下反应 4h 得到浅黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中甲基单乙醇胺的转化率为 99.7%，产品中甲基单乙醇胺残留量低于 0.05%。

实施例 42

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 1.23kg 亚油酸乙酯和 0.23kg 单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 3 的催化剂 7.38g，然后在 100℃和表压为 -0.05MPa 真空度下反应 6h 得到浅黄色透明液体，冷却后得白色固体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中单乙醇胺的转化率为 99.9%，产品中单乙醇胺残留量低于 0.02%。

实施例 43

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 1.05kg 芥酸乙酯和 0.17kg 单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 10 的催化剂 6.18g，然后在 120℃和表压为 -0.03MPa 真空度下反应 6h 得到浅黄色透明液体，冷却后得白色固体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中单乙醇胺的转化率为 99.8%，产品中单乙醇胺残留量低于 0.03%。

实施例 44

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.21kg 月桂酸甲酯、0.24kg 肉豆蔻酸甲酯和 0.12kg 单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 5 的催化剂 2.90g，然后在 100℃和表压为 -0.04MPa 真空度下反应 6h 得到浅黄色透明液体，冷却后得白色固体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应

活性，因而该反应中单乙醇胺的转化率为 99.9%，产品中单乙醇胺残留量低于 0.02%。

实施例 45

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.675kg 棕榈酸甲酯、0.78kg 硬脂酸甲酯和 0.51kg 二乙醇胺，混合均匀后加入实施例 10 的催化剂 9.7g，然后在 56℃ 和表压为 -0.06MPa 真空度下反应 4h 得到浅黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中二乙醇胺的转化率为 99.6%，产品中二乙醇胺残留量低于 0.1%。

实施例 46

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.448kg 椰子油酸甲酯和 0.145kg 甲基单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 6 的催化剂 3.0g，然后在 80℃ 和表压为 -0.06MPa 真空度下反应 8h 得到浅黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中甲基单乙醇胺的转化率为 99.7%，产品中甲基单乙醇胺残留量低于 0.07%。

实施例 47

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.472kg 棕榈仁油酸甲酯和 0.15kg 甲基单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 5 的催化剂 3.11g，然后在 64℃ 和表压为 -0.05MPa 真空度下反应 10h 得到浅黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中甲基单乙醇胺的转化率为 99.9%，产品中甲基单乙醇胺残留量低于 0.02%。

实施例 48

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.867kg 大豆油酸甲酯和 0.308kg 二乙醇胺，混合均匀后加入实施例 10 的催化剂 5.93g，然后在 70℃ 和表压为 -0.05MPa 真空度下反应 2h 得到浅黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中二乙醇胺的转化率为 99.6%，产品中二乙醇胺残留量低于 0.09%。

实施例 49

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.952kg 椰子油酸乙酯和 0.234kg 甲基单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 8 的催化剂 6.00g，然后在 75℃ 和表压为 -0.05MPa 真空度下反应 8h 得到浅黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中甲基单乙醇胺

的转化率为 99.7%，产品中甲基单乙醇胺残留量低于 0.1%。

实施例 50

在带有加热、冷凝、回流、温控、搅拌和真空装置的反应器中加入 0.223kg 椰子油、0.446kg 棕榈仁油和 0.668kg 甲基单乙醇胺，混合均匀后加入实施例 3 的催化剂 12.80g，然后在 40℃ 下反应 12h 得到浅黄色透明液体。在反应前期不发生快速的剧烈反应，因而产品的色泽较浅；在反应全过程中催化剂保持良好的反应活性，因而该反应中甲基单乙醇胺的转化率为 99.6%，产品中甲基单乙醇胺残留量低于 0.08%。

对比例 1

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 2.67kg 皂化价为 251.6mgKOH/g 的精炼椰子油和 1.24kg 二乙醇胺，混合均匀后加入 20.0 g 甲醇钠，然后在 80℃ 下反应 4 h 得较深的黄色透明液体，二乙醇胺的转化率为 94.6%；产品中二乙醇胺的残留量大于 1%。

对比例 2

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 267 g 皂化价为 251.6mgKOH/g 的精炼椰子油和 124 g 二乙醇胺，混合均匀后加入 2.0 g 甲醇钾，然后在 80℃ 下反应 4 h 得较深的黄色透明液体，二乙醇胺的转化率为 92.8%；产品中二乙醇胺的残留量大于 1%。

对比例 3

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 267 g 皂化价为 251.6mgKOH/g 的精炼椰子油和 124 g 二乙醇胺，混合均匀后加入 2.0 g 氢氧化钾，然后在 80℃ 下反应 4 h 得淡黄色透明液体，二乙醇胺的转化率为 89.8 %；产品中二乙醇胺的残留量大于 1%。

对比例 4

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 267 g 皂化价为 251.6mgKOH/g 的精炼椰子油和 124 g 二乙醇胺，混合均匀后加入 2.0 g 氢氧化钠，然后在 80℃ 下反应 4 h 得淡黄色透明液体，二乙醇胺的转化率为 84.4 %；产品中二乙醇胺的残留量大于 1%。

对比例 5

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 267 g 皂化价为 251.6mgKOH/g 的精炼椰子油和 124 g 二乙醇胺，混合均匀后加入 2.0 g 氢氧化钙，然后在 80℃ 下反应 4 h 得淡黄色透明液体，冷却至室温后分层，二乙醇胺的转化率为 1.8 %。

对比例 6

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 267 g 皂化价为 251.6mgKOH/g 的精炼椰子油和 124 g 二乙醇胺，混合均匀后加入 2.0 g 氧化钙，然后在 80℃ 下反应 4 h 得淡

黄色透明液体，冷却至室温后分层，二乙醇胺的转化率为 3.7 %。

对比例 7

将 100g8wt%Ca(OH)₂ 悬浮液和 200g20wt%NaOH 溶液同时迅速加入到带有剧烈搅拌装置的 2L 反应釜中，剧烈搅拌 30 分钟后在 130℃下蒸发水分块状白色固体，将块状固体粉碎后用于催化合成烷醇酰胺表面活性剂。

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 267 g 皂化价为 251.6mgKOH/g 的精炼椰子油和 124 g 二乙醇胺，混合均匀后加入 2.0 g Ca(OH)₂ 和 NaOH 复合催化剂，然后在 80℃下反应 4 h 得淡黄色透明液体，冷却至室温后分层，二乙醇胺的转化率为 37.66 %。

对比例 8

将 100g 8wt%Ca(OH)₂ 悬浮液、600g 40wt% KOH 溶液同时迅速加入到带有剧烈搅拌装置的 2L 反应釜中，剧烈搅拌 30 分钟后在 130℃下蒸发水分得块状白色固体，将块状固体粉碎后用于催化合成烷醇酰胺表面活性剂。

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 267 g 皂化价为 251.6mgKOH/g 的精炼椰子油和 124 g 二乙醇胺，混合均匀后加入 2.0 g Ca(OH)₂ 和 KOH 复合催化剂，然后在 80℃下反应 4 h 得淡黄色透明液体，冷却至室温后分层，二乙醇胺的转化率为 77.52 %。

对比例 9

将 600g 40wt%KOH 溶液和 200g 20wt%NaOH 溶液同时迅速加入到带有剧烈搅拌装置的 2L 反应釜中，剧烈搅拌 30 分钟后在 130℃下蒸发水分得块状白色固体，将块状固体粉碎后用于催化合成烷醇酰胺表面活性剂。

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 267 g 皂化价为 251.6mgKOH/g 的精炼椰子油和 124 g 二乙醇胺，混合均匀后加入 2.0 g NaOH 和 KOH 的复合催化剂，然后在 80℃下反应 4 h 得淡黄色透明液体，冷却至室温后分层，二乙醇胺的转化率为 88.12 %。

对比例 10

将 240 g KOH 和 40 g NaOH 研磨混合均匀，然后将研磨后的 KOH 和 NaOH 混合固体在氮气气氛中 130℃下蒸除水分得白色固体，该白色固体用于催化合成烷醇酰胺表面活性剂。

在带有加热、冷凝、回流、温控和搅拌的反应器中加入 267 g 皂化价为 251.6mgKOH/g 的精炼椰子油和 124 g 二乙醇胺，混合均匀后加入 2.0 g NaOH 和 KOH 的复合催化剂，然后在 80℃下反应 4 h 得淡黄色透明液体，冷却至室温后分层，二乙醇胺的转化率为 88.75 %。

实施例 11 和对比例 1~10 中二乙醇胺转化率随时间变化关系如图 1 所示。由图 1 可知，对比例 1、2 中的二乙醇胺的转化率虽然可达 90%，但是开始是反应速率较快，催化剂活性维

持时间短，产品的质量较好，色泽较深，且最终的产率不超过 95%，体系中烷基醇胺的残留量较高，均超过 3%。本发明中烷基醇胺的残留量=反应完全后烷基醇胺的剩余量/反应前烷基醇胺的总量。对比例 3-10 中的催化剂活性维持时间也约在 1h 左右，最终反应的转化率都较低，烷基醇胺的残留量更高。实施例 11 所得的钙基催化剂具有缓慢释放的特性，能够使反应后期保持较高的催化反应活性，保障了烷基醇胺高转化率转化为烷醇酰胺表面活性剂，烷基醇胺转化率高，产品中烷基醇胺的残留量低，大大降低了产品因烷基醇胺残留引起的亚硝胺风险。同时反应初期的速率受催化剂缓慢释放的控制而大大减缓，有效避免了初期反应过快导致合成过程中传热不佳而引起产品色泽加深。

权 利 要 求 书

1. 一种制备烷醇酰胺表面活性剂的方法，其特征在于，所述方法是利用钙基催化剂催化酯类化合物与烷基醇胺的酰胺化反应，所述酯类化合物包括油脂和/或脂肪酸酯；所述钙基催化剂，按照重量份数配比，由 1-20 份 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、20-500 份 KOH 和 20-500 份 NaOH 组成。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的烷基醇胺为乙醇胺、二乙醇胺、甲基单乙醇胺中任意一种或者多种。
3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，当酯类化合物为油脂时，酯类化合物与烷基醇胺的物质的量之比为(1~1.05):3。
4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，当酯类化合物为脂肪酸酯时，酯类化合物与烷基醇胺的物质的量之比为(1~1.05):1。
5. 根据权利要求 1-4 任一所述的方法，其特征在于，钙基催化剂的添加量为相对酯类化合物和烷基醇胺总质量的 0.05wt%~2wt%。
6. 根据权利要求 1-4 任一所述的方法，其特征在于，所述酰胺化反应的反应温度为 35~120℃。
7. 权利要求 1 所述钙基催化剂的制备方法，其特征在于，按照权利要求 1 中的各组分的重量份数，将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、KOH 和 NaOH 混合均匀，干燥，即得钙基催化剂。
8. 根据权利要求 1 或 7 所述的方法，其特征在于，所述方法中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是通过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液进行混合，所述的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液是将 CaO 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分散于水中形成 1wt%~20wt% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液。
9. 根据权利要求 1 或 7 所述的方法，其特征在于，所述方法中 KOH 是通过 KOH 溶液进行混合，所述 KOH 溶液是将固体 KOH 溶于水或 KOH 浓溶液稀释至 20~50wt% 的 KOH 溶液。
10. 根据权利要求 1 或 7 所述的方法，其特征在于，所述方法中 NaOH 是通过 NaOH 溶液进行混合，所述 NaOH 溶液是将固体 NaOH 溶于水或 NaOH 浓溶液稀释至 20~50wt% 的 NaOH 溶液。

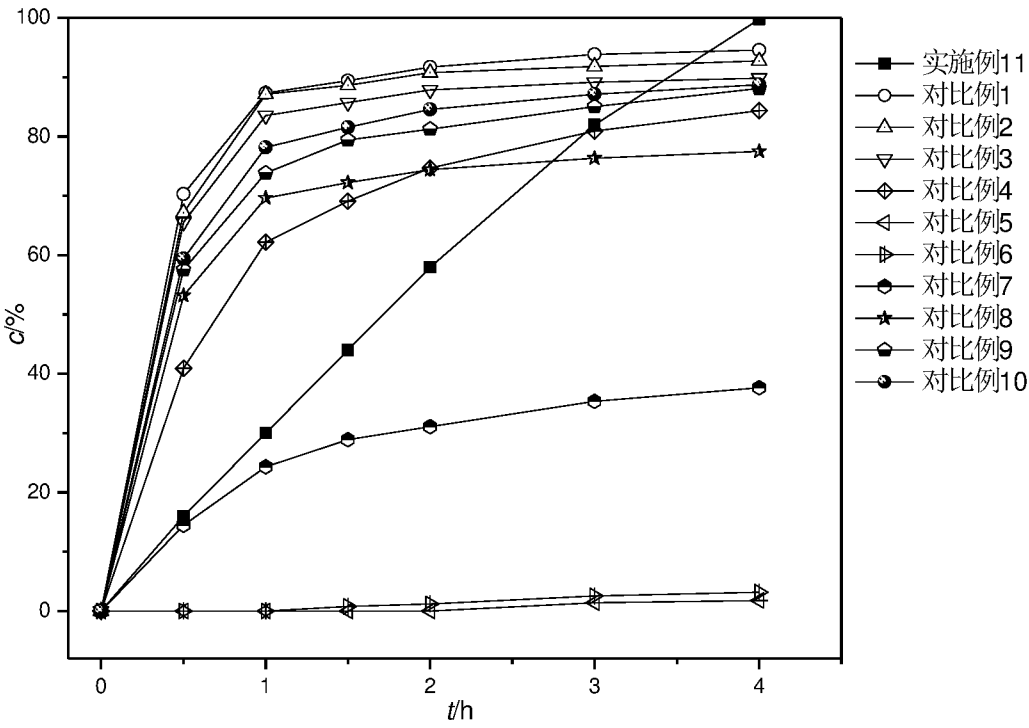


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/082079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 23/04(2006.01)i; C07C 231/02(2006.01)i; C07C 233/18(2006.01)i; C07C 233/20(2006.01)i; B01F 17/22(2006.01)i; B01F 17/38(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J23/-; C07C231/-; C07C233/-; B01F17/- Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science: 醇酰胺, 催化, 钙, 钠, 钾, alkanolamide?, alkanol amide?, alkylolamide?, alkylol amide?, nionl?, catal+, calcium, Ca, Na, sodium, K, potassium		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110152645 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 23 August 2019 (2019-08-23) claims 1-11	1-10
A	CN 101774936 A (CHINA RESEARCH INSTITUTE OF DAILY CHEMICAL INDUSTRY) 14 July 2010 (2010-07-14) entire document	1-10
A	CN 107556208 A (CHEVRON ORONITE COMPANY) 09 January 2018 (2018-01-09) entire document	1-10
A	CN 1427816 A (OTHO-MCNEIL PHARMACEUTICAL, INC.) 02 July 2003 (2003-07-02) entire document	1-10
A	CN 105439881 A (FENGYI FINE CHEMICAL (LIANYUNGANG) CO., LTD.) 30 March 2016 (2016-03-30) entire document	1-10
A	JP 2013199438 A (MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU K.K.) 03 October 2013 (2013-10-03) entire document	1-10
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 April 2020		Date of mailing of the international search report 15 May 2020
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/082079

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KUMAR, D. et al. "One Step Synthesis of Fatty Acid Diethanolamides and Methyl Esters from Triglycerides Using Sodium Doped Calcium Hydroxide as a Nanocrystalline Heterogeneous Catalyst" <i>New Journal of Chemistry</i> , Vol. 39, No. 9, 01 July 2015 (2015-07-01), pp. 7097-7104	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/082079

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110152645	A	23 August 2019	None			
CN	101774936	A	14 July 2010	CN	101774936	B	15 May 2013
CN	107556208	A	09 January 2018	KR	20140143353	A	16 December 2014
				EP	2836480	A1	18 February 2015
				CA	2863655	A1	17 October 2013
				CN	104114529	A	22 October 2014
				WO	2013154689	A1	17 October 2013
				EP	2836480	A4	11 November 2015
				US	8901328	B2	02 December 2014
				KR	102067652	B1	20 January 2020
				EP	2836480	B1	28 March 2018
				SG	11201404204W	A	28 August 2014
				CA	2863655	C	24 December 2019
				SG	10201704044X	A	29 June 2017
				US	2013274491	A1	17 October 2013
CN	1427816	A	02 July 2003	WO	0170669	A2	27 September 2001
				WO	0170669	A3	23 January 2003
				NO	20024467	L	18 September 2002
				AR	029899	A1	23 July 2003
				BR	0109441	A	13 January 2004
				NO	20024467	D0	18 September 2002
				NO	20024467	A	18 September 2002
				HU	0300847	A3	28 January 2005
				HU	0300847	A2	28 August 2003
				KR	20020087091	A	21 November 2002
				US	2001037011	A1	01 November 2001
				YU	71302	A	03 March 2006
				EP	1299346	A2	09 April 2003
				RU	2002125447	A	27 July 2004
				PL	359413	A1	23 August 2004
				CA	2404094	A1	27 September 2001
				NZ	521474	A	26 March 2004
				AU	4350401	A	03 October 2001
				MX	PA02009303	A	06 September 2004
				CZ	20023165	A3	16 April 2003
				JP	2004500400	A	08 January 2004
CN	105439881	A	30 March 2016	CN	105439881	B	21 September 2018
JP	2013199438	A	03 October 2013	JP	5925001	B2	25 May 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/082079

A. 主题的分类 B01J 23/04(2006.01)i; C07C 231/02(2006.01)i; C07C 233/18(2006.01)i; C07C 233/20(2006.01)i; B01F 17/22(2006.01)i; B01F 17/38(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01J23/-; C07C231/-; C07C233/-; B01F17/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science: 醇酰胺, 催化, 钙, 钠, 钾, alkanolamide?, alkanol amide?, alkylolamide?, alkylol amide?, nionl?, catal+, calcium, Ca, Na, sodium, K, potassium		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 110152645 A (江南大学) 2019年 8月 23日 (2019 - 08 - 23) 权利要求1-11	1-10
A	CN 101774936 A (中国日用化学工业研究院) 2010年 7月 14日 (2010 - 07 - 14) 全文	1-10
A	CN 107556208 A (雪佛龙奥伦耐有限责任公司) 2018年 1月 9日 (2018 - 01 - 09) 全文	1-10
A	CN 1427816 A (奥索-麦克尼尔药品公司) 2003年 7月 2日 (2003 - 07 - 02) 全文	1-10
A	CN 105439881 A (丰益精细化学连云港有限公司) 2016年 3月 30日 (2016 - 03 - 30) 全文	1-10
A	JP 2013199438 A (MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU KK) 2013年 10月 3日 (2013 - 10 - 03) 全文	1-10
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2020年 4月 29日		国际检索报告邮寄日期 2020年 5月 15日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 杨秀娟 电话号码 86-010-62085013

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	Dinesh Kumar等. "One step synthesis of fatty acid diethanolamides and methyl esters from triglycerides using sodium doped calcium hydroxide as a nanocrystalline heterogeneous catalyst" New Journal of Chemistry, 第39卷, 第9期, 2015年 7月 1日 (2015 - 07 - 01), 第7097-7104页	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/082079

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	110152645	A	2019年 8月 23日	无	
CN	101774936	A	2010年 7月 14日	CN	101774936 B 2013年 5月 15日
CN	107556208	A	2018年 1月 9日	KR	20140143353 A 2014年 12月 16日
				EP	2836480 A1 2015年 2月 18日
				CA	2863655 A1 2013年 10月 17日
				CN	104114529 A 2014年 10月 22日
				WO	2013154689 A1 2013年 10月 17日
				EP	2836480 A4 2015年 11月 11日
				US	8901328 B2 2014年 12月 2日
				KR	102067652 B1 2020年 1月 20日
				EP	2836480 B1 2018年 3月 28日
				SG	11201404204W A 2014年 8月 28日
				CA	2863655 C 2019年 12月 24日
				SG	10201704044X A 2017年 6月 29日
				US	2013274491 A1 2013年 10月 17日
CN	1427816	A	2003年 7月 2日	WO	0170669 A2 2001年 9月 27日
				WO	0170669 A3 2003年 1月 23日
				NO	20024467 L 2002年 9月 18日
				AR	029899 A1 2003年 7月 23日
				BR	0109441 A 2004年 1月 13日
				NO	20024467 D0 2002年 9月 18日
				NO	20024467 A 2002年 9月 18日
				HU	0300847 A3 2005年 1月 28日
				HU	0300847 A2 2003年 8月 28日
				KR	20020087091 A 2002年 11月 21日
				US	2001037011 A1 2001年 11月 1日
				YU	71302 A 2006年 3月 3日
				EP	1299346 A2 2003年 4月 9日
				RU	2002125447 A 2004年 7月 27日
				PL	359413 A1 2004年 8月 23日
				CA	2404094 A1 2001年 9月 27日
				NZ	521474 A 2004年 3月 26日
				AU	4350401 A 2001年 10月 3日
				MX	PA02009303 A 2004年 9月 6日
				CZ	20023165 A3 2003年 4月 16日
				JP	2004500400 A 2004年 1月 8日
CN	105439881	A	2016年 3月 30日	CN	105439881 B 2018年 9月 21日
JP	2013199438	A	2013年 10月 3日	JP	5925001 B2 2016年 5月 25日