

精细化工与催化

催化合成脂肪酸甲酯乙氧基化物催化剂

唐安喜

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

摘要: 脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)具有良好的生物降解性和优良的抗硬水能力,低泡沫易漂洗,与醇醚类非离子表面活性剂有很好协同互补作用。以十六碳脂肪酸酯与环氧乙烷为原料,在不同类型的催化剂作用下采用一步法直接合成FMEE,对催化剂诱导期、产品转化率、多聚醇与二噁烷含量和平均分子量进行考察,确定了四氯化锡是脂肪酸甲酯乙氧基化物合成有效的催化剂,以四氯化锡为催化剂在160℃得到转化率70%的FMEE。

关键词: 精细化学工程; 脂肪酸甲酯乙氧基化物; 低泡沫; 诱导期; 二噁烷

doi: 10.3969/j.issn.1008-1143.2022.09.012

中图分类号: TQ426.94; O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-1143(2022)09-0073-04

Catalyst for synthesis of fatty acid methyl esters ethoxylates

Tang Anxi

(Shanghai Xihe Fine Chemical Co., Ltd., Shanghai 201620, China)

Abstract: Fatty acid methyl ester ethoxylates (FMEE) have properties of good biodegradation, excellent tolerance to hard water, low foaming and easy to rinse. FMEE has good synergistic effects with alcohol polyoxyethylene ether. FMEE was synthesized from long chain(C₁₆) fatty acid ester and oxirane by one-step method in the presence of several different types of catalysts. The induction of catalyst, conversion, average molecular weight, content of dioxane and poly alcohols were investigated. The optimum catalyst stannic chloride for the synthesis of FMEE was determined. The FMEE conversion of 70% can be obtained by using SnCl₄ as catalyst at 160 °C.

Key words: fine chemical engineering; FMEE; low foaming; induction; dioxane

doi: 10.3969/j.issn.1008-1143.2022.09.012

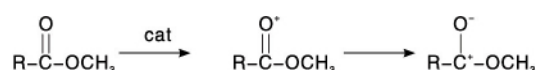
CLC number: TQ426.94; O643.36 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2022)09-0073-04

脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)的工业化合成路线是近年来研究热点,脂肪酸甲酯没有活泼氢,很难与环氧乙烷发生逐级加成反应,实际生产中脂肪酸甲酯转化率低,副产物多,因此催化剂的选择对于FMEE的合成尤为重要,为了提高产物转化率和纯度,对比了不同催化剂在脂肪酸甲酯与环氧乙烷开环聚合反应中的催化作用,并确定最佳合成FMEE的催化剂。

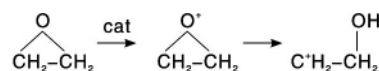
与醇类乙氧基化反应不同,脂肪酸甲酯的活性

基团是羰基,与环氧乙烷的乙氧基化反应机理为^[1]:

第一步 起始剂活化:



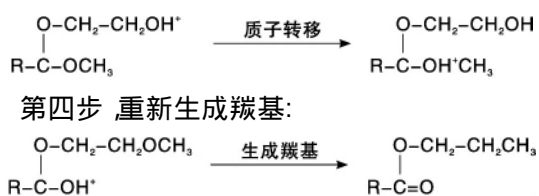
第二步 环氧乙烷活化:



第三步 环氧乙烷进攻羰基氧:

收稿日期: 2022-02-17; 修回日期: 2022-06-07

作者简介: 唐安喜, 1972年生, 男, 上海市人, 工程师, 主要从事新型表面活性剂的合成与应用。



酸和碱都可以催化脂肪酸甲酯发生乙氧基化反应。分析 SnCl_4 、 KOH 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、苄基三甲基氢氧化铵和冠醚等 5 种不同类型的催化剂对乙氧基化反应的诱导期和转化率等的影响,评价催化剂的催化效率。对催化合成 FMEE 催化剂进行研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

十六碳脂肪酸,泰国科宁油脂工业有限公司;环氧乙烷,上海高桥石油化工有限公司;氢氧化钾、氢氧化钡、四氯化锡(SnCl_4)、苄基氢氧化铵,上海清奈实业有限公司;十八-冠醚-6,华东理工大学化工学院自制;二噁烷标准品,拜耳化学(上海)有限公司。

YK-L5L 高温高压实验反应釜,郑州长征仪器制造有限公司;Agilent 7890A-5975C 型气-质联用色谱仪,安捷伦科技(中国)有限公司;ALC-GPC-150C 高温高压凝胶渗透色谱仪,沃特世科技(上海)有限公司;DB-WAX 气相色谱柱,安捷伦科技(中国)有限公司。

1.2 脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 的合成

将 1 420 g 十六碳脂肪酸和一定量催化剂(占总重量 0.5%) 加入 5 kg 的高温高压反应釜中,密

封,试漏,氮气吹扫反应釜与进料管道 3 次,搅拌均匀并升温至 110 °C,抽真空排空水分,吸入 1 540 g 环氧乙烷,冷却水循环带走反应热,保持不同的反应温度,并记录反应过程中反应釜的压力变化,熟化 240 min,保持压力 8 kPa,气提 30 min,泄压冷却, pH = 7,放料取样分析。

1.3 测试方法

随着环氧乙烷开始反应,反应釜内温度升高,压力逐渐降低,从反应开始到反应釜内压力出现明显下降定义为诱导期。

氢碘酸法测定环氧乙烷含量,氢碘酸与乙氧基生成碘乙烷,硫代硫酸钠滴定碘乙烷,并计算氢碘酸消耗量。

GC-MS 测定样品中二噁烷含量。

GPC 凝胶渗透色谱仪测定平均分子量。

GB/T7383-2007 醋酸酐-对甲苯磺酸法测定产物羟值。

采用 DB-WAX 色谱柱(30 m × 320 μm × 0.25 μm) 检测聚乙二醇和乙二醇的含量。

2 结果与讨论

2.1 SnCl_4 对乙氧基化反应的影响

SnCl_4 水解后生成一种具有配位催化作用的路易斯酸,可以作为乙氧基化的催化剂, SnCl_4 中的锡原子对乙氧基氧原子有吸引作用,并结合生成金属配合物,大大降低了聚合反应所需活化能,从而使乙氧基更容易与脂肪酸甲酯发生亲核加成反应^[2]。表 1 为不同温度 SnCl_4 对乙氧基化反应的影响。

表 1 不同温度 SnCl_4 对乙氧基化反应的影响
Table 1 Effect of SnCl_4 at different temperatures on ethoxylation

温度/°C	诱导期/min	转化率/%	羟值/ $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}$	醇含量/%	二噁烷含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	平均分子量	外观
80	>240	4.3	55.7	3.5	29.2	356	淡黄
100	85	11.6	40.4	5.6	77.4	279	淡黄
120	67	26.1	28.9	6.3	116.3	478	棕褐色
140	56	53.1	29.1	6.9	123.8	380	棕褐色
160	13	72.7	28.3	6.2	159.5	440	棕褐色

由表 1 可以看出, SnCl_4 对脂肪酸甲酯有很好的催化效果, SnCl_4 的诱导期比其他类型催化剂时间短,转化率高,160 °C 条件下,脂肪酸甲酯的乙氧基化转化率为 72.7%, SnCl_4 作为催化剂在反应过程中会产生二噁烷,其生成量随着温度的升高而增加。

2.2 氢氧化钾对乙氧基化反应的影响

OH^- 是乙氧基化有效的催化剂, OH^- 对脂肪酸甲酯的羰基电子有吸引作用,进攻羰基碳并结合生成配合物,并使羰基氧原子带有更多的负电荷,从而与环氧乙烷更容易发生亲核取代反应。在诸多氢氧

化物中, 氢氧化钾价格低廉, 用量少即可提供足够的 OH^- , 氢氧化钾作为催化剂的缺陷是在催化过程中

反应生成水, 会加速环氧乙烷水解。表 2 为不同温度氢氧化钾对乙氧基化反应的影响。

表 2 不同温度氢氧化钾对乙氧基化反应的影响
Table 2 Effect of KOH at different temperatures on ethoxylation

温度/°C	诱导期/min	转化率/%	羟值/ $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}$	醇含量/%	二噁烷含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	平均分子量	外观
80	>240	1.2	3.2	3.1	0	270	淡黄
100	>240	1.9	7.8	3.5	1.2	191	淡黄
120	>240	1.6	9.3	3.3	1.5	252	淡黄
140	160	7.5	18.8	7.2	1.1	291	乳白色
160	98	16.7	21.5	9.9	1.3	313	乳白色

2.3 氢氧化钡对乙氧基化反应的影响

氢氧化钡的催化机理类似于氢氧化钾, Ba^{2+} 的原子直径大于 K^+ , 能形成较大的空间位阻, 会有更好的吸引阴离子的亲核试剂, 降低金属离子与羰基氧原子之间的相互阻力, 更有利于加成反应进行^[3]。表 3 为不同温度氢氧化钡对乙氧基化反应的影响。由表 2 ~ 3 可见, 氢氧化钾、氢氧化

钡对脂肪酸甲酯的乙氧基化反应催化效果较差, 诱导期时间长, 温度升到 120 °C, 反应釜内压力几乎无变化, 表明催化反应进展缓慢, 在该温度下转化率小于 5%。当温度升至 160 °C, 转化率小于 30%, 表明仅有少量的环氧乙烷与脂肪酸甲酯完成乙氧基化反应, 大部分消耗的环氧乙烷发生了水解反应。

表 3 不同温度氢氧化钡对乙氧基化反应的影响
Table 3 Effect of $\text{Ba}(\text{OH})_2$ at different temperatures on ethoxylation

温度/°C	诱导期/min	转化率/%	羟值/ $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}$	醇含量/%	二噁烷含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	平均分子量	外观
80	>240	1.8	2.1	0.8	0	317	淡黄
100	>240	3.2	5.2	1.3	0	288	淡黄
120	>240	3.9	11.6	3.7	0.5	194	黄色
140	144	17.9	28.7	5.1	1.3	390	黄色
160	91	28.5	33.7	4.9	2.8	427	乳白色

2.4 苄基三甲基氢氧化铵对乙氧基化反应的影响

苄基三甲基氢氧化铵属于相转移催化剂, NH_4^+ 同时具有亲油性和亲水性, 可以将离子基团在环氧乙烷和有机相脂肪酸甲酯之间进行阴离子交换反应^[4]。表 4 为不同温度苄基三甲基

氢氧化铵对乙氧基化反应的影响。由表 4 可以看出, 苄基三甲基氢氧化铵转化率较低, 即使反应温度提高到 160 °C, 转化率仅为 4.8%, 表明阳离子型催化剂对脂肪酸甲酯几乎没有催化作用。

表 4 不同温度苄基三甲基氢氧化铵对乙氧基化反应的影响
Table 4 Effect of benzyl tri-methyl ammonium hydroxide at different temperatures on ethoxylation

温度/°C	诱导期/min	转化率/%	羟值/ $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}$	醇含量/%	二噁烷含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	平均分子量	外观
80	>240	2.2	6.9	0.5	0.9	166	黄色
100	>240	2.5	3.3	0.7	1.8	178	黄色
120	>240	2.9	8.2	1.9	2.6	159	黄色
140	>240	3.2	11.7	3.5	2.3	203	黄色
160	192	4.8	17.1	3.7	2.5	192	黄色

2.5 冠醚对乙氧基化反应的影响

冠醚两端的末端氢可以通过氢键激活脂肪酸甲酯中的亲电子端羰基,在环氧乙烷与非极性起始剂组成的两相溶剂体系中,有很好的催化开环效果,并

具有相转移作用^[5]。冠醚具有独特的分子结构和选择性配位能力,能与脂肪酸甲酯的羰基形成络合物。不同温度冠醚对乙氧基化反应的影响如表5所示。

表5 不同温度冠醚对乙氧基化反应的影响
Table 5 Effect of crown ether at different temperatures on ethoxylation

温度/℃	诱导期/min	转化率/%	羟值/ $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}$	醇含量/%	二噁烷含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	平均分子量	外观
80	>240	6.2	42.7	1.1	0	427	淡黄
100	210	13.5	51.4	5.6	0	479	淡黄
120	183	27.9	37.8	5.2	0	498	淡黄
140	142	41.5	42.3	5.4	0.3	416	淡黄
160	138	59.7	19.2	5.9	0	455	黄色

由表5可以看出,冠醚对脂肪酸甲酯有一定的催化效果,反应温度超过100℃,诱导期小于240 min,表明冠醚能够催化脂肪酸甲酯乙氧基化,催化效果优于碱性催化剂。

常用的醇醚乙氧基化催化剂氢氧化钾和氢氧化钡对脂肪酸甲酯几乎没有催化作用,从催化机理上看,碱性催化剂主要是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 双分子亲核加成反应,碱性催化剂首先活化羰基并释放烷氧基负离子,再与环氧乙烷加成反应生成酯醚,由于羰基的活化能非常低,远低于醇基,所以碱性催化剂并不适用于脂肪酸甲酯的活化反应。另一种阳离子催化剂苄基三甲基氢氧化铵,对脂肪酸甲酯几乎没有催化效果。只有酸性催化剂表现出较好的催化性能,合成FMEE产率较高。从催化机理上分析,酸性催化剂属于 $\text{S}_{\text{N}}1$ 亲核加成反应,酸性催化剂的 H^+ 首先进攻环氧乙烷中的氧原子使其 δ 键发生断裂并结合成不稳定中间体,随后开环形成阳离子活性体,活性体可再与含活泼基团的羰基发生加成反应^[6],但酸性催化剂最大的缺陷是生成了有毒的副产物二噁烷。

3 结论

(1) 脂肪酸甲酯没有活泼氢基团,末端的甲基存在导致空间阻位变大,碱性催化剂很难活化脂肪酸甲酯。

(2) 酸性催化剂活化的是环氧乙烷,受脂肪酸甲酯惰性的影响较小,是脂肪酸甲酯乙氧基化的有效催化剂,在160℃条件下,脂肪酸甲酯的乙氧基化转化率为72.7%。使用酸性催化剂完成脂肪酸甲

酯乙氧基化反应可行,但缺陷是会产生二噁烷。

参考文献:

- [1]徐铭勋. 脂肪酸甲酯乙氧基化物及其磺酸盐的生产技术与应[J]. 化学工业 2012, 30(7): 30-32.
Xu Mingxun. Production and application of fatty methyl ester's derivatives [J]. Chemical Industry 2012, 30(7): 30-32.
- [2]张亚丽. 复合金属氧化物催化剂上乙氧基化反应研究[D]. 大连: 大连理工大学 2012.
Zhang Yali. Study on ethoxylation on complex metal oxide catalysts [D]. Da lian: Dalian University of Technology 2012.
- [3]苏连建,王海楠,杨悦谦,等. 窄分布乙氧基化物的催化剂研究[J]. 广州化工 2011, 39(23): 56-58.
Su Lianjian, Wang Hainan, Yang Yueqian, et al. Investigation of ethoxylation catalyst for the preparation of polyether with narrow molecular weight distribution [J]. Guangzhou Chemical Industry and Technology 2011, 39(23): 56-58.
- [4]田庆伟. 苄基三甲基氢氧化铵相转移催化合成N,N-二乙基苯胺的研究[J]. 精细石油化工 2000, (6): 32-34.
Tian Qingwei. Synthesis of N,n-diethylaniline by Benzyl trimethyl ammonium hydroxide phase transfer catalysis [J]. Speciality Petrochemicals 2000, (6): 32-34.
- [5]李良泉. 相转移催化剂-冠醚[J]. 化学试剂, 1979, (2): 46-48.
Li liangquan. Phase-transfer catalyst-crown ether [J]. Chemical Reagent, 1979, (2): 46-48.
- [6]帅虎, 张大伟, 赵贤俊. 脂肪醇乙氧基化反应催化剂研究进展[J]. 化学工业 2012, 31(6): 41-42.
Shuai Hu, Zhang Dawei, Zhao Xianjun. The discussion of AEO catalyst research [J]. Chemical Industry 2012, 31(6): 41-42.