

乙二醇苯基醚丙烯酸酯的连续合成工艺研究

李佳欣^{1,2,3}, 谭伟^{1,2,3*}, 张维刚¹, 蔡晓兰¹, 方岩雄^{1,2,3}

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006;
2. 化学与精细化工广东省实验室揭阳分中心, 广东 揭阳 522000;
3. 广东省植物资源生物炼制重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要:针对传统工业化合乙二醇苯基醚丙烯酸酯(PHEA)存在效率低、能耗高和三废量大等问题,以丙烯酸与苯氧乙醇为原料,在固体酸催化作用下利用反应精馏技术进行连续酯化反应得到目标产物 PHEA。在固定催化剂质量为 34 g 的条件下,考察反应温度、原料醇酸摩尔比、进料速度及空气流速对 PHEA 收率的影响。结果表明,在反应温度为 110℃、原料醇酸摩尔比为 1.0:3.0、进料速度为 120 g/h、空气流速为 500 mL/min 时,PHEA 收率可达 87.55%。对固体酸催化剂进行稳定性考察,该固体酸表现出良好的稳定性。

关键词:乙二醇苯基醚丙烯酸酯;丙烯酸;苯氧乙醇;反应精馏;稳定性

中图分类号:TQ638

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)11-0190-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.035

Continuous synthesis process for ethylene glycol phenyl ether acrylate

LI Jia-xin^{1,2,3}, TAN Wei^{1,2,3*}, ZHANG Wei-gang¹, CAI Xiao-lan¹, FANG Yan-xiong^{1,2,3}

(1.School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2.Jieyang Branch, Center Guangdong Provincial Laboratory of Chemistry and Fine Chemical Industry, Jieyang 522000, China; 3.Guangdong Provincial Key Laboratory of Plant Resources Biorefinery, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Traditional industrial synthesis process for ethylene glycol phenyl ether acrylate (PHEA) has the problems such as low efficiency, high energy consumption and many wastes. Therefore, a continuous synthesis process is developed. With acrylic acid and phenoxyethanol as raw materials, the target product PHEA is obtained through continuous esterification by using reactive distillation technology under the catalysis of solid acid. As catalyst dosage is fixed at 34 g, the effects of synthesis process parameters, such as reaction temperature, molar ratio of raw alcohol to acid, feed rate and air flow rate, on the yield of PHEA are investigated. The better synthesis process conditions are obtained as follows: reaction temperature is 110℃, the molar ratio of raw alcohol to acid is 1.0:3.0, the feed rate is 120 g·h⁻¹ and the air flow rate is 500 mL·min⁻¹. Under these conditions, the yield of PHEA reaches 87.55%. It is found from investigation that the solid acid catalyst shows good stability.

Key words: ethylene glycol phenyl ether acrylate; acrylic acid; phenoxyethanol; reactive distillation; stability

乙二醇苯基醚丙烯酸酯(ethylene glycol phenyl ether acrylate, PHEA)广泛应用于锂电池行业^[1-4]、涂料^[5-8]以及医疗等行业^[9-10]。目前,PHEA 主要工业化合方式是以苯氧乙醇(phenoxyethanol, PHE)与丙烯酸(acrylic acid, AA)为原料,在对甲苯磺酸、磷钨酸等催化作用下于反应釜中发生酯化反应,批量得到产物 PHEA。该方法具有原料转化率高、反应条件温和等优点,但不能将反应生成的水及时排出,不仅使 PHEA 收率偏低,还会增加后续分离能耗。此外,所用催化剂也会溶解于体系物料中,致使催化剂利用率低、三废量大^[11-12]。因此 PHEA 合成方法有待进一步改进。

反应精馏技术适用于多种类型的反应,如水解反应、酯化反应等^[13-16]。该技术不仅能将反应过程中生成的轻组分及时从塔顶排出,打破反应平衡,提高原料转化率、减小后续分离能耗,还能缩短反应时间^[17-21]。因此,利用反应精馏技术能有效提高生产效率、缓解能源及三废污染问题。

笔者对 PHEA 的连续合成进行研究,将原料 AA、PHE 和阻聚剂四甲氧基苯酚(4-Methoxyphenol, MEHQ)的混合溶液连续泵入反应精馏塔,在自制固体酸催化作用下进行酯化反应,连续出料得到目标产物 PHEA,并考察合成工艺参数反应温度、原料醇酸摩尔比、进料速度及空气流速对连续化合

收稿日期:2023-02-20;修回日期:2023-09-11

基金项目:广东省档案局档案科研项目(YDK-100-2014;YDK-153-2016);广东省植物资源生物炼制重点实验室开放基金项目(2021GDKLPRB10)

作者简介:李佳欣(1998-),女,硕士生,研究方向为精细化学品的合成,1392819639@qq.com;谭伟(1974-),男,博士,副教授,研究方向为精细化学品开发技术研究,通讯联系人,tanwei@gdut.edu.cn。

PHEA 的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:苯氧乙醇(PHE),99%,汇品源科技有限公司生产;丙烯酸(AA),99.5%,澳辰化工有限公司;固体酸催化剂,95%,实验室自制;散堆填料,3 mm θ 环 316L,江西环保化工填料厂生产;MEHQ,AR,麦克林生产。

仪器:反应精馏塔,天合科技生产。

1.2 合成方法

在固体酸的催化作用下,AA 与 PHE 发生直接酯化反应生成 PHEA,反应方程式见图 1。

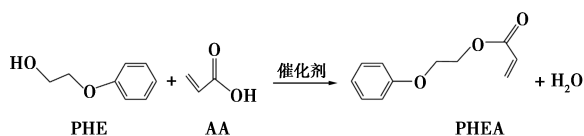


图 1 PHEA 合成反应方程式

PHEA 合成工艺流程如下:

(1) 催化剂及填料按照一定的比例以混装的方式装填在反应精馏塔反应段中。反应精馏塔直径为 20 mm,塔高为 1 500 mm,反应段为 1 100 mm。

(2) 按照一定的配比配制 AA、PHE 和 MEHQ 的混合溶液,将混合溶液置于反应精馏塔进料储罐中。

(3) 打开总电源,启动系统上电按钮,开启上塔加热环、下塔加热环对精馏柱加热等。

(4) 当反应精馏塔反应段温度达到反应温度时,开启蠕动泵将进料储罐中的混合溶液连续泵入反应精馏塔中,进料速度为 100~360 g/h,反应温度为 80~120℃。

(5) 进料开始后,在反应精馏塔塔釜连续得到 PHEA 粗酯,用气相色谱对塔釜得到的 PHEA 粗酯进行定量分析,以 PHE 为基准计算 PHEA 收率。

PHEA 合成工艺流程见图 2。

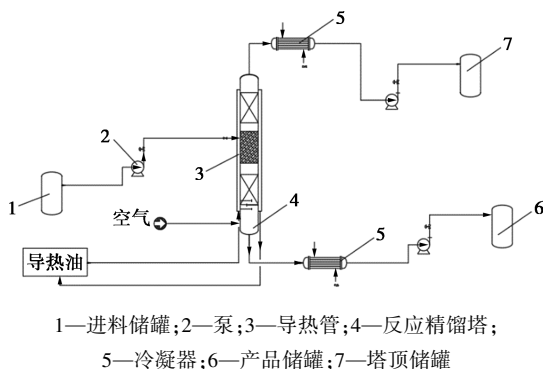


图 2 PHEA 合成工艺流程

2 结果与讨论

2.1 影响 PHEA 合成的工艺参数

2.1.1 反应温度对 PHEA 收率的影响

在原料醇酸摩尔比为 1.0:3.0、MEHQ 质量为原料总质量的 3‰、进料速度为 180 g/h、空气流速为 200 mL/min、催化剂质量为 34 g 及反应精馏塔反应段催化剂与填料的体积装填比为 1.0:9.0 的条件下,通过改变反应精馏塔精馏柱反应段温度进行系列实验,考察精馏塔精馏柱反应段反应温度(90、95、100、105、110、115℃)对 PHEA 收率的影响,结果如图 3 所示。

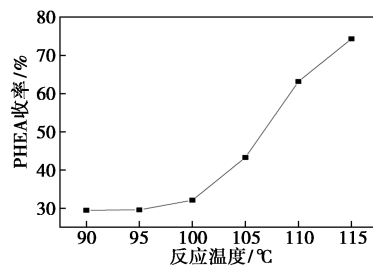


图 3 反应温度对反应的影响

从图 3 中可以看出,PHEA 收率随反应温度的增大而增大。当反应温度低于 100℃时,反应温度对反应影响不明显;当反应温度高于 100℃时,提高反应温度,PHEA 收率迅速上升。原因是当温度高于 100℃时,反应过程中生成的水能及时从反应精馏塔塔顶排出,从而破坏了体系的平衡,增大了 PHEA 收率。但原料 AA 属于热敏性物质,在高温条件下易聚合,反应所用固体酸催化剂最高耐温为 125℃,反应液色度随反应温度的升高而增大,综合考虑后续将反应温度定为 110℃。

2.1.2 原料醇酸摩尔比对 PHEA 收率的影响

反应温度为 110℃、MEHQ 质量为原料总质量的 3‰、进料速度为 180 g/h、空气流速为 200 mL/min、催化剂质量为 34 g、反应精馏塔反应段催化剂与填料的体积装填比为 1.0:9.0 时,考察原料醇酸摩尔比(1.0:2.0、1.0:2.5、1.0:3.0、1.0:3.5、1.0:4.0)对 PHEA 收率的影响,结果如图 4 所示。

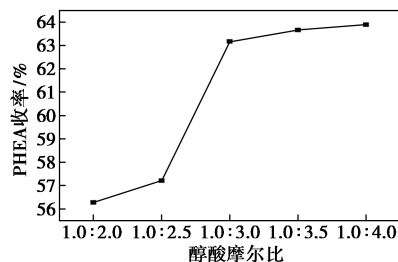


图 4 原料醇酸摩尔比对反应的影响

由图 4 中可以看出, PHEA 收率随原料醇酸摩尔比的增大而增大, 当醇酸摩尔比达到 1.0:3.0 时, 醇酸摩尔比对反应影响趋于平缓, 其收率基本稳定在 63% 左右。这是由于醇酸摩尔比小于 1.0:3.0 时, 醇酸摩尔比的增加增大了原料 PHE 和 AA 的接触; 醇酸摩尔比大于 1.0:3.0 时, 体系中原料 PHE 含量较低。此外高醇酸摩尔比不仅会损耗大量的原料, 还会增加塔釜组成中 AA 的含量, 从而增大后续分离能耗。综合考虑后续将原料醇酸摩尔比定为 1.0:3.0。

2.1.3 进料速度对 PHEA 收率的影响

在反应温度为 110℃、原料醇酸摩尔比为 1.0:3.0、MEHQ 质量为原料总质量的 3‰、空气流速为 200 mL/min、催化剂质量为 34 g 及反应精馏塔反应段催化剂与填料的体积装填比为 1.0:9.0 的条件下, 考察进料速度 (120、180、240、300、360 g/h) 对 PHEA 收率的影响, 结果如图 5 所示。

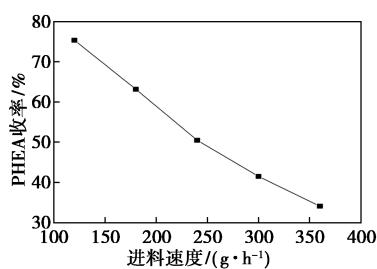


图 5 进料速度对反应的影响

从图 5 中可以看出, PHEA 收率随进料速度的增加而急剧减小。当进料速度为 120 g/h 时, PHEA 收率约为 75%; 当进料速度为 360 g/h 时, PHEA 收率仅为 35% 左右。这是由于进料速度越小, 物料在反应精馏塔的停留时间越长, 酯化反应的程度越深, 原料转化率越高, PHEA 收率越大。但进料速度降低至 120 g/h 以下会出现聚合的情况, 故后续将进料速度定为 120 g/h。

2.1.4 空气流速对 PHEA 收率的影响

向反应精馏塔通入空气不仅能有效保证阻聚剂氧化从而起到阻聚作用, 预防体系物料聚合, 还能促进体系中水的排出, 提高目标产物收率。在反应温度为 110℃、原料醇酸摩尔比为 1.0:3.0、进料速度为 180 g/h、MEHQ 质量为原料总质量的 3‰、催化剂质量为 34 g 及反应精馏塔反应段催化剂与填料的体积装填比为 1.0:9.0 的条件下, 考察空气流速 (100、200、300、400、500、1 000 mL/min) 对 PHEA 收率的影响, 结果如图 6 所示。

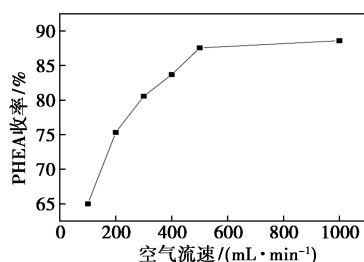


图 6 空气流速对反应的影响

从图 6 中可以看出, PHEA 收率随着空气流速的增大而增大, 当空气流速为 500 mL/min 时, PHEA 收率为 87.55%; 继续增大空气流速, PHEA 收率无明显变化。故将空气流速定为 500 mL/min。

2.2 催化剂稳定性

催化剂稳定性是该方法能否实现工业化应用的关键。为研究固体酸催化剂的稳定性, 在反应温度为 110℃、原料醇酸摩尔比为 1.0:3.0、MEHQ 质量为原料总质量的 3‰、进料速度为 120 g/h、空气流速为 500 mL/min、催化剂质量为 34 g 及反应精馏塔反应段催化剂与填料的体积装填比为 1.0:9.0 的条件下进行 PHEA 的连续合成, 结果如图 7 所示。

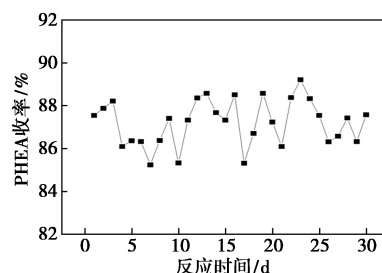


图 7 催化剂稳定性实验

从图 7 中可以看出, 在实验所测试的 1 个月内, PHEA 收率基本保持在 87% 左右, 催化剂没有明显失活的迹象, 可见该催化剂对于利用反应精馏连续化合成 PHEA 过程具有稳定的催化作用。

3 结论

以 PHE 和 AA 为原料, 利用反应精馏技术生产 PHEA 的较优反应条件为: 反应温度为 110℃、原料醇酸摩尔比为 1.0:3.0、进料速度为 120 g/h、空气流速为 500 mL/min, 此条件下, PHEA 收率为 87.55%。采用自制固体酸为催化剂并利用反应精馏技术, 不仅实现了 PHEA 的连续合成, 极大地提高了催化剂利用率及 PHEA 收率, 还有效解决了因催化剂分离所带来的能耗及三废问题。此外, 该催化剂还表现出良好的稳定性, 在测试的 1 个月内, 催

化剂无明显失活迹象。该研究结果可为 PHEA 合成进一步放大提供借鉴作用,以期实现 PHEA 的连续、高效、绿色生产。

参考文献

- [1] 牛超群.高弹性聚 2-苯氧基乙基丙烯酸酯聚合物电解质用于锂离子电池[D].海南:海南大学,2019.
- [2] Bergman M, Bergfelt A, Sun B, *et al.* Graft copolymer electrolytes for high temperature Li-battery applications, using poly (methyl methacrylate) grafted poly (ethylene glycol) methyl ether methacrylate and lithium bis (trifluoromethanesulfonimide) [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 175: 96-103.
- [3] Chiappone A, Nair J R, Gerbaldi C, *et al.* Cellulose/acrylate membranes for flexible lithium batteries electrolytes: Balancing improved interfacial integrity and ionic conductivity [J]. *European Polymer Journal*, 2014, 57: 22-29.
- [4] Amici J, Romanin S, Alidoost M, *et al.* UV-cured methacrylate based polymer composite electrolyte for metallic lithium batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 837: 103-107.
- [5] 夏晓健, 万芯媛, 陈云翔, 等. 一种涂料用非离子型水性聚氨酯的制备和表征[J]. *化学试剂*, 2021, 43(10): 1443-1447.
- [6] 贾仕奎, 齐锦辉, 赵兴越, 等. 丙烯酸酯光固化改性树脂及其应用研究进展[J]. *塑料工业*, 2022, 50(11): 1-6, 51.
- [7] 罗青宏, 吴淑芳, 张羽舒, 等. 新型扩链剂及其改性水性聚氨酯丙烯酸酯的制备与性能研究[J]. *中国胶粘剂*, 2022, 31(10): 8-16.
- [8] Gavande V, Im D, Lee W K. Development of highly transparent UV-curable nylon 6 nanofiber-reinforced polyurethane acrylate nanocomposite coatings for pre-coated metals [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(26): 50614.
- [9] 徐新. 负载血红蛋白的纳米载药系统的制备及其在光动力治疗中的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [10] 杨桂秋, 于春睿, 仇兴华. 丙烯酸酯衍生物的设计、合成及生物活性[J]. *农药*, 2023, 62(2): 89-92, 96.
- [11] Wu Y M, Zhu C C, Zheng Y C, *et al.* A type of silicone modified styrene-acrylate latex for weatherable coatings with improved mechanical strength and anticorrosive properties [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 148: 104484.
- [12] 杜梨, 李娜, 刘美琨, 等. 聚[2-(丙烯酸氧基)乙基]三甲基氯化铵-乙二醇二甲基丙烯酸酯整体柱固相萃取结合高效液相色谱法测定尿液中 3 种苯二氮草类药物[J]. *色谱*, 2019, 37(12): 1343-1348.
- [13] 李瑜, 高中良, 谢柳丽, 等. 反应精馏法合成氯甲基二甲基氯硅烷[J]. *化学试剂*, 2012, 34(8): 761-762.
- [14] 史高峰, 陈英赞, 罗凯, 等. 高纯度甲缩醛的制备方法[J]. *精细化工*, 2012, 29(2): 178-181.
- [15] Kaur J, Kaur K, Toor A P. Sulfated iron oxide-catalyzed esterification of acetic acid with *n*-butanol by reactive distillation [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2018, 41(11): 2196-2202.
- [16] Wang H, Liu W, Gao L, *et al.* Synthesis of *n*-butyl acetate via reactive distillation column using *Candida Antarctica* lipase as catalyst [J]. *Bioprocess and biosystems engineering*, 2020, 43(4): 593-604.
- [17] Koguchi R, Jankova K, Tanabe N, *et al.* Controlling the hydration structure with a small amount of fluorine to produce blood compatible fluorinated poly (2-methoxyethyl acrylate) [J]. *Biomacromolecules*, 2019, 20(6): 2265-2275.
- [18] 蔡鑫磊, 黄益平, 孙玉玉, 等. 反应精馏合成丙二醇甲醚乙酸酯的研究与模拟优化[J]. *现代化工*, 2022, 42(7): 224-227.
- [19] Gao X, Lu K, Yang Y, *et al.* A novel economical reactive distillation with two reaction sections for separating isobutene in C_4 to save energy and reduce CO_2 emissions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 306(PB): 122723.
- [20] 宋明亮. 甲基丙烯酸羟乙酯的制备[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- [21] 湖北长海新能源科技有限公司, 中国船舶重工集团公司第七一二研究所. 一种 2-苯基乙基丙烯酸酯的制备方法; CN202011003333.1 [P]. 2020-12-15. ■

赢创与陶氏宣布全新“过氧化氢制丙二醇”(HPPG)工艺试验工厂启动

近日,赢创工业集团和陶氏公司共同宣布,双方合作开发的“过氧化氢制丙二醇”(HPPG)创新工艺试验工厂已成功在赢创德国哈瑙基地启动,并投入运营。该工厂采用独特的 HYPROSYN[®]工艺,可实现过氧化氢和丙烯直接合成丙二醇。赢创是全球领先的过氧化氢生产商,而陶氏是全球最大的丙二醇生产商。

陶氏碱碱、乙烯基塑料、环氧丙烷和丙二醇全球业务总监 Andrew Jones 表示:“在陶氏,我们与客户及相关伙伴紧密合作,通过创新为重大挑战寻求解决方案。我很高兴看到这座试验工厂投入运营。凭借这项创新技术和灵活的业务模式,我们将更好地满足客户的需求,服务不断增长的市场。”

赢创活性氧化物业务线负责人 Michael Träxler 表示:“可持续发展是赢创活性氧化物业务未来发展的核心。这不仅关乎开发创新技术,还要具备工艺放大及商业化的能

力。建立卓越的战略合作伙伴关系在其中发挥着重要作用。哈瑙试验工厂的启动,不仅是推动行业可持续发展的重要技术里程碑,也展现了我们与包括陶氏在内的企业建立合作关系、开发可持续解决方案的重要性。”

哈瑙试验工厂展示了 HYPROSYN[®]工艺的优势。与传统先合成环氧丙烷、再水解生成丙二醇的工艺不同,该工艺直接以丙烯和过氧化氢为原料,通过新型催化剂合成丙二醇,简化了工艺路线,并降低了资本投入。与传统工艺相比,该工艺耗水量也降低超过 95%。此外,现有丙二醇生产线可应用该项新技术进行升级改造。

丙二醇是一种重要的添加剂、中间体或引发剂,在工业、食品和动物饲料、医药和化妆品的生产过程中应用广泛。在未来几年里,赢创和陶氏团队将持续评估这座工厂的运营和扩大生产的能力,以满足日益增长的市场需求。

(杨惠莹)