

# 膜反应器中镁铝复合氧化物催化乙醇与环氧乙烷的醚化

刘秀军, 潘 兵

(天津工业大学材料科学与化学工程学院, 天津 300160)

**摘要:**采用连续式膜反应器,在镁铝复合氧化物催化剂的作用下,以乙醇和环氧乙烷为原料,合成了乙二醇乙醚。通过确定合适镁铝摩尔比的催化剂,考察不同的反应温度以及空时的影响,得到了在以 Mg/Al 摩尔比 = 3 的镁铝复合氧化物作为催化剂,在反应温度 110℃、空时为 2h 时,乙二醇乙醚的选择性可达 82.96%。

**关键词:**膜反应器;乙氧基化;镁铝复合氧化物催化剂;乙二醇乙醚

中图分类号:TQ052;TQ426.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)01-0056-02

## Ethoxylation of ethylene oxide and ethanol over MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite catalysts in membrane reactor

LIU Xiu-jun, PAN Bing

(School of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

**Abstract:** By using ethylene oxide and ethanol as reactants, 2-ethoxyethanol is prepared over MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite catalysts in a continuous membrane reactor. The effects of reaction temperature, Mg/Al molar ratios and space time on selectivity are studied. The selectivity of 2-ethoxyethanol reaches 82.96% under the condition of 2 hours of space time at 110℃ over the composite catalyst with 3 of Mg/Al molar ratios.

**Key words:** membrane reactor; ethoxylation; MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite catalyst; 2-ethoxyethanol

以乙醇和环氧乙烷作为乙氧基化的反应物合成的乙二醇乙醚是一种中沸点的优良通用性溶剂<sup>[1]</sup>,具有凝固点低、互溶性好、渗透性高、扩散力强、溶解性和稀释性好等优良性能,常用作溶剂、油漆稀释剂、脱漆剂及制造喷漆的原料、染色剂,在有机化工中也用于制造醋酸酯、乳液稳定剂等。目前的乙氧基化反应大多都在间歇釜式反应器中进行<sup>[2-3]</sup>,这使得产品与催化剂分离困难,催化剂重复利用性差,而且目标产物的选择性不高。有报道将杂多酸等催化剂用于合成乙二醇乙醚的研究<sup>[4-5]</sup>,同样基本都是间歇式操作。镁铝复合物催化剂是一种新型的固体碱催化剂,其热稳定性能好,越来越受到重视<sup>[6-8]</sup>,其在乙氧基化反应中能起到很好的催化作用<sup>[9]</sup>。笔者在连续膜反应器中合成乙二醇乙醚,以镁铝复合氧化物为催化剂,有效地克服了间歇操作的缺陷。

## 1 实验部分

### 1.1 镁铝复合氧化物催化剂的制备

将硝酸镁和硝酸铝按一定的摩尔比称取,溶于水,以氨水作为沉淀剂,在 40℃ 水浴下二者以并流

滴加的方式搅拌反应,控制 pH 在 8~10,滴加完毕,在 40~80℃ 下搅拌反应数小时,然后室温老化,再抽滤、洗涤、烘干,500℃ 下煅烧 5 h 即得催化剂,研磨过筛得 40~60 目催化剂备用。所用试剂均为分析纯。

### 1.2 乙氧基化反应及其产物评价

乙氧基化反应在连续式膜反应器中进行,反应段是一根长 12cm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷膜管,催化剂用碎瓷环稀释后装入膜管中,底部装玻璃棉,放进膜反应器,连接管路。膜反应器壳程以 20~40 mL/min 的氮气持续吹扫。乙醇通过微量柱塞泵在一侧泵入,经过预热器气化后进入反应器,环氧乙烷(工业品)在另一侧通过减压阀以气体的形式进入反应器,乙氧基化反应在气相中进行,用收集瓶在尾端收集产品。反应物和产物用 Agilent 6890N 气相色谱仪分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 确定合适 Mg/Al 摩尔比的催化剂

在相同的反应温度下,不同 Mg/Al 摩尔比所制备的催化剂对乙氧基化反应的影响如表 1 所示。可

以发现将镁铝摩尔比由1增加到3所制备的催化剂用于该乙氧基化反应时,乙二醇乙醚的选择性呈线性增加,而且副产物含量也逐渐减少,再增加镁铝摩尔比时,催化剂对乙二醇乙醚的选择性反而降低了。经BET测试发现, Mg/Al 摩尔比为3时其比表面积在4种催化剂中是最高的,达 102.58 m<sup>2</sup>/g。高的比表面积使得反应物在催化剂表面接触机会增多,有利于反应的进行,使得目标产物的选择性提高。

表1 不同镁铝摩尔比催化剂对产品分布和选择性的影响

Mg/Al 摩尔比	产品分布(选择性)/%				副产 物含 量/%
	乙二醇 乙醚	二乙二醇 乙醚	三乙二醇 乙醚	四乙二醇 乙醚	
1	5.85(74.90)	1.42(18.18)	0.38(4.87)	0.16(2.05)	1.59
2	7.12(78.16)	1.38(15.15)	0.42(4.61)	0.19(2.08)	1.38
3	8.86(82.96)	1.30(12.17)	0.35(3.28)	0.17(1.59)	1.25
4	7.88(77.71)	1.52(14.99)	0.48(4.74)	0.26(2.56)	1.98

## 2.2 反应温度的影响

以 Mg/Al 摩尔比为3的镁铝复合氧化物为催化剂,考察不同的反应温度对乙二醇乙醚选择性的影响,结果见表2。反应温度由90℃升高到110℃,乙二醇乙醚的选择性逐渐增加,再由110℃逐渐升高到170℃时,乙二醇乙醚的选择性会逐渐降低,而且副产物增多。这是因为温度过低或过高都不利于催化剂的活性发挥,在反应温度110℃能使乙二醇乙醚的选择性高于80%,而且副产物含量也较少,并且也降低了操作要求。

表2 反应温度对产品分布和选择性的影响

温度/ ℃	产品分布(选择性)/%				副产 物含 量/%
	乙二醇 乙醚	二乙二醇 乙醚	三乙二醇 乙醚	四乙二醇 乙醚	
90	6.22(79.94)	1.08(13.89)	0.35(4.50)	0.13(1.67)	1.02
110	8.86(82.96)	1.30(12.17)	0.35(3.28)	0.17(1.59)	1.25
130	9.39(72.68)	2.12(16.41)	0.95(7.35)	0.46(3.56)	1.99
150	9.67(65.92)	2.88(19.63)	1.28(8.73)	0.84(5.72)	2.55
170	10.25(63.15)	3.41(21.01)	1.49(9.18)	1.08(6.66)	3.48

## 2.3 空时的影响

在反应温度110℃、Mg/Al 摩尔比3的催化剂作用下,在空时分别为1、1.5、2、2.5、3 h的情况下进行反应,考察了空时的影响。图1显示了乙二醇乙醚的选择性随空时的变化关系曲线。可以发现空时由1 h增大到3 h 乙二醇乙醚的选择性先增大后减小。空时增加,反应物在催化剂表面停留的时间增长,生成的目标产物乙二醇乙醚会和环氧乙烷继续反应生

成二乙二醇乙醚、三乙二醇乙醚等,使得乙二醇乙醚的选择性明显降低;而空时过小,外扩散影响小,反应速率相对较快,对连串反应会加速整个反应进程,而膜外的氮气吹扫速度等保持恒定条件下,致使连串反应的二乙二醇乙醚等副产物量增多,对乙二醇乙醚的选择性也较低。综合考虑选择空时为2 h 比较适宜。

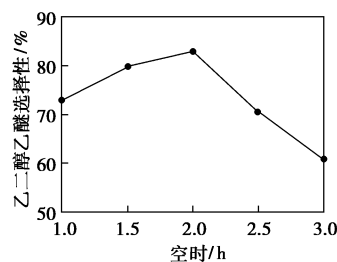


图1 空时对乙二醇乙醚选择性的影响

## 3 结语

将连续膜反应器用于乙醇与环氧乙烷的醚化反应,实现了连续化操作,使产物与催化剂能很好地分离,克服了间歇釜式反应器的缺陷。在反应温度110℃、空时2 h的条件下,以 Mg/Al 摩尔比为3的镁铝复合氧化物作为催化剂在膜反应器中合成乙二醇乙醚,其选择性可达82.96%。

## 参考文献

- [1] 程能林,胡声闻.溶剂手册:下册[M].北京:化学工业出版社,1993:271.
- [2] Serio M D, Iengo P, Gobetto R, et al. Ethoxylation of fatty alcohols promoted by an aluminum alkoxide sulphate catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1996, 112(2): 235 - 251.
- [3] Improta R, Serio M D, Santacesaria E. Aluminium alkoxide sulphate catalyst: A computational study[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 137(1/2/3): 169 - 182.
- [4] 张洪泰,叶兴凯.杂多酸催化性能的研究:乙醇与环氧乙烷的醚化[J].石油化工,1989,18(7):426 - 430.
- [5] 王永杰,刘金龙,李文钊.杂多酸催化乙醇与环氧乙烷醚化[J].石油化工,1999,28(2):95 - 99.
- [6] McKenzie A L, Fishel C T, Davis R J. Investigation of the surface structure and basic properties of calcined hydrotalcites[J]. Journal of Catalysis, 1992, 138(2): 548 - 560.
- [7] Rao K K, Gravelle M, Valente J S, et al. Activation of Mg-Al hydrotalcite catalyst for aldol condensation reaction[J]. Journal of Catalysis, 1998, 173(1): 115 - 121.
- [8] Kung H H, Ko E I. Preparation of oxide catalysts and catalyst supports: A review of recent advances[J]. The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, 1996, 64(2): 203 - 214.
- [9] Kim D W, Huang C Z, Lee H S, et al. Hydrotalcite-type catalysts for narrow-range oxyethylation of 1-dodecanol using ethyleneoxide[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 249(2): 229 - 240. ■