

# 烷氧基化法一步合成 乙二醇甲醚苯甲酸酯的研究

宋文娟, 王 燕, 赵会晶, 高中飞, 王明贺, 郭登峰\*

(常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213100)

**摘要:**采用镁铝锰固体催化剂催化环氧乙烷开环并插入苯甲酸甲酯(MB)的酯键中一步合成乙二醇甲醚苯甲酸酯(EGMB),研究了催化剂中镁铝锰金属阳离子的摩尔比、催化剂焙烧温度等对催化剂活性的影响,采用SEM分析催化剂形貌特征,经FTIR表征确认目标产物为EGMB。同时优化了烷氧基化法一步合成乙二醇甲醚苯甲酸酯的工艺条件。研究表明:在 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Mn}^{2+})=1:1:0.04$ ,焙烧温度为 $400^\circ\text{C}$ 的条件下,制备的催化剂活性最高;在苯甲酸甲酯与环氧乙烷摩尔比为 $3:1$ ,反应温度为 $120^\circ\text{C}$ ,催化剂质量为原料总质量的 $1.5\%$ 的条件下,EO转化率为 $86.40\%$ ,EGMB的产率为 $47.00\%$ ,DEGMB的产率为 $25.95\%$ ,TEGMB的产率为 $9.84\%$ 。

**关键词:**苯甲酸甲酯;环氧乙烷;一步烷氧基化反应;乙二醇甲醚苯甲酸酯

中图分类号:TQ225.24

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)12-0090-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.12.022

## One-step synthesis of ethylene glycol monomethyl ether benzoate by alkoxylation

SONG Wen-juan, WANG Yan, ZHAO Hui-jing, GAO Zhong-fei, WANG Ming-he, GUO Deng-feng\*

(Institute of Chemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213100, China)

**Abstract:** One-step ethoxylation reaction catalyzed by Al-Mg-Mn composite oxide is used to synthesize ethylene glycol monomethyl ether benzoate (EGMB) by inserting ethylene oxide (EO) into methyl benzoate (MB). The influences of catalyst preparation conditions on catalyst activity have been investigated and the process conditions have been optimized. Surface morphology of catalysts is determined by scanning electron microscope. The chemical structure of the product is characterized by FTIR. The optimal conditions are shown as follows:  $1:1:0.04$  molar ratio of  $n(\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{Mn}^{2+})$ ,  $400^\circ\text{C}$  of calcination temperature,  $3:1$  molar ratio of MB/EO,  $120^\circ\text{C}$  of reaction temperature and  $1.5\%$  of catalyst. Under the optimal condition, the conversion of is  $86.40\%$ . The yield of EGMB, DEGMB and TGMB is  $47.0\%$ ,  $25.95\%$  and  $TGMB$ , respectively.

**Key words:** methyl benzoate; EO; one-step ethoxylation; ethylene glycol monomethyl ether benzoate

乙二醇甲醚苯甲酸酯是含有不同官能团的溶剂,可以溶解较多种类的难溶物质,如纤维、树脂、橡胶等,是具有环保性能的可挥发性溶剂,广泛应用于涂料、油漆等领域<sup>[1-4]</sup>。合成醇醚羧酸酯的反应工艺主要有一步烷氧基化反应、酯交换法、直接酯化法以及酰氯酯化法等<sup>[5-8]</sup>。一步乙氧基化合成法以苯甲酸甲酯、环氧乙烷为原料,在催化剂的作用下环氧乙烷开环并嵌入酯基中合成醇醚羧酸酯,是原料全利用的原子经济性反应<sup>[9]</sup>。相较于其他合成方法,一步烷氧基化法优点在于:①不腐蚀设备,不产生醇或水且无相应地处理问题;②缩短了工艺流程,设备成本及反应能耗等降低,且环境负担小;③原料来源广泛,产物附加值高,是一条具有发展前景的绿色合成工艺<sup>[10]</sup>。目前此方法的研究工作主要包括反应条件优化、设备改良以及催化剂配方设计3个方面<sup>[11-12]</sup>。

笔者采用一步烷氧基化法,以苯甲酸甲酯、环氧乙烷为原料,利用镁铝锰固体催化剂催化反应合成乙二醇甲醚苯甲酸酯,考察镁铝锰催化剂的催化性能,通过优化催化剂制备条件提高催化剂的催化活性以及选择性,并通过优化工艺合成条件提高原料转化率以及EGMB选择性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

GC9790 气相色谱仪,温岭市福立分析仪器有限公司生产;FTIR 8400S 傅里叶红外光谱仪,日本岛津公司生产;JSM-6360LA 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社生产;QHJ756B 型强力恒速搅拌机,常州市新析仪器有限公司生产;GSH-2 型高压釜,威海化工机械有限公司生产;DF-II 集热式磁力加热搅拌器,江苏省金坛市医疗仪器厂生产。

收稿日期:2016-06-21

基金项目:江苏省绿色催化材料与技术重点实验室(BM2012110);国家自然科学基金(20671045)

作者简介:宋文娟(1992-),女,在读研究生,研究方向为精细化工,413560954@qq.com;郭登峰(1964-),男,硕士,教授,硕士生导师,研究方向为精细化工及工业分析,通讯联系人,gdf166@163.com。

## 1.2 试剂

环氧乙烷,质量分数 >99.5%,扬子石化生产;苯甲酸甲酯、九水合硝酸铝、六水合氯化镁、50%硝酸锰溶液、氢氧化钾、碳酸钾,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

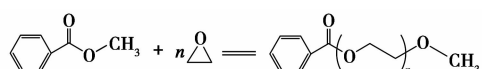
## 1.3 催化剂的制备

将一定摩尔比的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  以及  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  用去离子水配制成质量分数为 20% 的混合盐溶液,在 300 r/min 的搅拌速率下将配制好的  $\text{KOH}-\text{K}_2\text{CO}_3$  沉淀剂快速加入到混合盐溶液中,待混合盐溶液完全变为沉淀后,于 70℃ 晶化一定时间,过滤出沉淀物并用去离子水将沉淀物上附着的可溶性盐反复洗涤除去,于 100℃ 烘干直至恒重,并置于马弗炉中 400℃ 高温焙烧制得三金属复合氧化物催化剂。

## 1.4 乙二醇甲醚苯甲酸酯的合成

在 2 L 的高压反应釜中加入一定量的催化剂以及苯甲酸甲酯,用  $\text{N}_2$  置换出釜内空气,置换 3 次;反应釜温度达到设定的反应温度后,缓慢通入一定量的环氧乙烷,控制釜内压力为 0.30 ~ 0.40 MPa;环氧乙烷通料结束后,继续维持在设定温度反应,直至釜内压力在 30 min 内保持不变,开始降温出料,得到乙二醇甲醚苯甲酸酯(EGMB)粗产品。

主反应方程式如下:



式中: $n=1$  为乙二醇甲醚苯甲酸酯(EGMB); $n=2$  为二乙二醇甲醚苯甲酸酯(DEGMB); $n=3$  为三乙二醇甲醚苯甲酸酯(TEGMB)。

## 1.5 分析测试

定量分析:采用气相色谱面积归一化法测定乙二醇甲醚苯甲酸酯粗产品中各组分的含量。色谱条

件:SE-54 毛细管色谱柱( $\phi 0.32 \text{ mm} \times 30 \text{ m} \times 0.4 \mu\text{m}$ ),FID 检测器,载气为  $\text{N}_2$ ;柱温采用程序升温,初温为 150℃,升温速率为 15℃/min,终温为 260℃,保持 20 min;气化室温度为 280℃,检测器温度为 270℃,柱前压为 0.06 MPa。

定性分析:红外光谱分析采用溴化钾压片法;采用扫描电镜对催化剂进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产品及催化剂表征

乙二醇甲醚苯甲酸酯的红外谱图如图 1 所示。

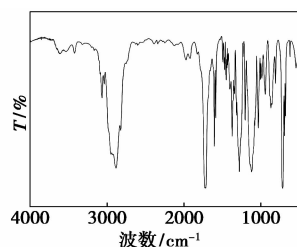


图 1 乙二醇甲醚苯甲酸酯红外谱图

由图 1 可知,3 066.4  $\text{cm}^{-1}$  为苯环 C—H 伸缩振动特征峰;1 729.2  $\text{cm}^{-1}$  为酯羰基 C=O 的伸缩振动特征峰;2 952 ~ 2 886  $\text{cm}^{-1}$  为饱和 C—H 的伸缩振动峰;1 590.3、1 490.7  $\text{cm}^{-1}$  为苯环 C=C 双键伸缩振动特征峰;1 009.5、1 136.9、1 279.0  $\text{cm}^{-1}$  为 C—O 伸缩振动特征峰;679.1、746.8  $\text{cm}^{-1}$  为单取代苯环 C—H 面外变形振动特征峰。以上结果与乙二醇甲醚苯甲酸酯的红外光谱标准谱图一致。

镁铝摩尔比为 1,不同锰摩尔比的 Mn—Mg—Al 复合氧化物的 SEM 表征图如图 2 所示。由图 2 可以看出,镁铝复合氧化物中不添加锰元素时,催化剂表面为块状结构,颗粒较大; $n(\text{Mn}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+}) = 0.04$  时,催化剂表面粒径变小,晶粒尺寸均匀、

(上接第 89 页)

- [21] Xu X R, Li X. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 72: 105 - 111.
- [22] 高焕芳. 过硫酸钠高级氧化降解水体 2,4-二甲苯酚[D]. 吉林: 吉林大学, 2013.
- [23] Hisao Hori, Misako Murayama, Naoko Inoue, et al. Efficient mineralization of hydroperfluorocarboxylic acids with persulfate in hot water[J]. Catalysis Today, 2010, 151: 131 - 136.
- [24] Huang K C, Richard A Couttenye, George E Hoag. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) [J]. Chemosphere, 2002, 49: 413 - 420.
- [25] Liang C J, Wang Z S, Bruell C J. Influence of pH on persulfate ox-

idation of TCE at ambient temperatures [J]. Chemosphere, 2007, (66): 106 - 119.

- [26] Liang C J, Huang C, Chen Y J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX Contamination [J]. Water Research, 2008, 42: 4091 - 4100.
- [27] 谢晓芳. 基于过硫酸盐活化硫酸自由基高级氧化技术降解废水中苯胺的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [28] Muller J G, Hickerson R P, Perez R J, et al. DNA damage from sulfite autoxidation catalyzed by a nickel(0) peptide [J]. J Am Chem Soc, 1997, 119(7): 1501 - 1506.
- [29] Stemmler A J, Burrows C J, Guanine V S. Deoxyribose damage in DNA oxidation mediated by vanadium(0) and vanadi(565um(0) complexes [J]. Biol Inorg Chem, 2001, (6): 100 - 106. ■

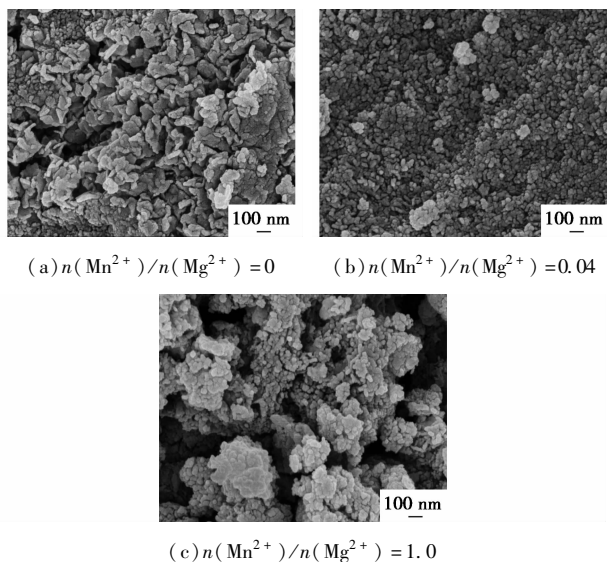


图2 不同锰镁摩尔比的 Mn-Mg-Al 复合氧化物 SEM 表征

规整、分布均匀; $n(\text{Mn}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+}) = 1$  时, 催化剂表面出现晶粒聚集现象。适量添加锰元素可以提高催化剂的催化活性, 这与工艺试验的结果是一致的。

## 2.2 催化剂制备条件的影响

以 Mn-Mg-Al 复合氧化物作为苯甲酸甲酯与环氧乙烷乙氧基化反应的催化剂, 工艺条件为  $n(\text{MB})/n(\text{EO}) = 2:1$ , 反应压力为 0.2 ~ 0.3 MPa, 反应温度为 120℃, 催化剂质量分数为 1.5%, 在此反应工艺条件下优化 Mn-Mg-Al 复合氧化物催化剂的制备条件, 提高催化剂催化活性。

### 2.2.1 锰元素摩尔比的影响

选定镁铝摩尔比为 1:1, 考察锰元素摩尔比对 Mn-Mg-Al 复合氧化物催化性能的影响, 结果如表 1 所示。

表1 不同锰摩尔比对 Mn-Mg-Al 的影响

锰元素 摩尔比	EO 转化率/%	EGMB 产率/%	DEGMB 产率/%	TEGMB 产率/%
0.00	53.37	23.52	19.98	8.10
0.04	85.23	33.83	29.92	16.20
0.06	66.89	32.72	23.25	8.28
0.09	55.78	22.38	19.48	9.63
0.24	51.53	21.27	17.12	8.03
1.00	37.72	18.41	12.30	4.96

由表 1 可知, 在不添加锰元素的镁铝复合氧化物为催化剂, 即  $n(\text{Mn}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Al}^{3+}) = 0:1:1$  时, 环氧乙烷的转化率为 53.37%, 乙二醇甲醚苯甲酸酯的产率为 23.52%, 二乙二醇甲醚苯甲酸酯的产率为 19.98%, 三乙二醇甲醚苯甲酸酯的

产率为 8.10%; 而在镁铝复合氧化物中添加一定锰氧化物之后, 环氧乙烷转化率以及乙二醇甲醚苯甲酸酯的产率出现了明显的提升。在  $n(\text{Mn}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Al}^{3+}) = 0.04:1:1$  时, Mn-Mg-Al 复合氧化物催化剂的催化活性最高, 环氧乙烷的转化率为 85.23%, 乙二醇甲醚苯甲酸酯的产率为 33.83%, 二乙二醇甲醚苯甲酸酯的产率为 29.92%, 三乙二醇甲醚苯甲酸酯的产率为 16.20%。然而随着锰氧化物在镁铝复合氧化物中摩尔比的增加, 环氧乙烷的转化率以及主要产品的产率出现明显的下降,  $n(\text{Mn}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Al}^{3+}) = 1:1:1$  时, 环氧乙烷转化率降至 37.72%。根据实验结果, 选择  $n(\text{Mn}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Al}^{3+}) = 0.04:1:1$  作为 Mn-Mg-Al 复合氧化物催化剂组分比例。

### 2.2.2 焙烧温度的影响

采用共沉淀法制备的 Mn-Mg-Al 固体催化剂在高温焙烧之前以氢氧化物、碳酸盐沉淀物形式存在, 在足够的焙烧时间内, 焙烧温度主要影响了催化剂的分解、分解后催化剂的晶体形态以及催化剂的形貌。焙烧温度对催化剂活性的影响如表 2 所示。

由表 2 可知, 焙烧温度为 400℃ 时, 环氧乙烷转化率、乙二醇甲醚苯甲酸酯的产率最高, 催化剂的催化活性最高。催化剂焙烧后形成的活性组分及其物质形态的不同, 导致了催化剂催化活性的差异。因此选择适宜的催化剂焙烧温度为 400℃。

表2 催化剂焙烧温度的影响

催化剂焙烧 温度/℃	EO 转化率/%	EGMB 产率/%	DEGMB 产率/%	TEGMB 产率/%
300	57.35	23.78	19.52	9.94
400	66.89	32.72	23.25	8.28
500	64.18	25.44	22.60	11.32
600	59.31	26.87	19.59	9.22
700	53.24	25.81	17.09	6.46

## 2.3 乙二醇甲醚苯甲酸酯合成工艺研究

### 2.3.1 原料摩尔比的影响

苯甲酸甲酯、环氧乙烷的原料摩尔比对合成乙二醇甲醚苯甲酸酯的反应影响如表 3 所示。

表3 原料摩尔比的影响

原料 摩尔比	EO 转化率/%	EGMB 产率/%	DEGMB 产率/%	TEGMB 产率/%
1	76.47	26.40	26.07	14.47
2	86.15	42.24	29.49	11.18
3	86.40	47.00	25.95	9.84
4	87.03	46.52	26.04	10.13

由表3可知,原料摩尔比  $n(\text{MB})/n(\text{EO}) = 3$  时,环氧乙烷的转化率,乙二醇甲醚苯甲酸酯、二乙二醇甲醚苯甲酸酯、三乙二醇甲醚苯甲酸酯的产率皆达最高值。继续提高 MB/EO 的摩尔比,环氧乙烷的转化率出现轻微上升,而主要产物的产率基本保持不变。为避免原料摩尔比过高造成的原料浪费等问题,根据实验结果,选择  $n(\text{MB})/n(\text{EO}) = 3:1$  为适宜的原料配比。

### 2.3.2 反应温度的影响

原料苯甲酸甲酯酯键断裂、环氧乙烷开环需要一定的能量,而2种原料的加成又会放出大量热量。此反应整体表现为放热反应,这要求反应体系具有一定的温度才能引发此反应的发生,同时较高的反应温度能够提高反应速率,但又要避免过高反应温度导致的能量浪费以及对设备性能要求的提高。

反应温度对合成乙二醇甲醚苯甲酸酯的反应的影响如表4所示。由表4可知,反应温度为120℃时,环氧乙烷的转化率,乙二醇甲醚苯甲酸酯、二乙二醇甲醚苯甲酸酯、三乙二醇甲醚苯甲酸酯的产率皆达最高值,继续提高反应温度反而导致环氧乙烷转化率的降低。根据实验结果,选择适宜的反应温度为120℃。

表4 反应温度的影响

反应温度/℃	EO 转化率/%	EGMB 产率/%	DEGMB 产率/%	TEGMB 产率/%
110	78.41	33.07	27.77	12.96
120	86.40	47.00	25.95	9.84
130	71.86	35.05	25.12	8.78
140	62.77	33.58	21.02	6.29

### 2.3.3 催化剂质量分数的影响

催化剂质量分数对合成乙二醇甲醚苯甲酸酯反应的影响表5所示。

表5 催化剂用量的影响

催化剂质量分数/%	EO 转化率/%	EGMB 产率/%	DEGMB 产率/%	TEGMB 产率/%
0.5	73.23	34.63	22.86	10.31
1.0	80.56	37.29	25.06	10.19
1.5	86.40	47.00	25.95	9.84
2.0	86.27	39.11	27.90	13.71

由表5可知,催化剂质量分数达到1.5%之后,环氧乙烷的转化率及乙二醇甲醚苯甲酸酯、二乙二醇甲醚苯甲酸酯、三乙二醇甲醚苯甲酸酯的产率皆达最高值,继续增加催化剂质量分数,原料转化率基

本保持不变,而乙二醇甲醚苯甲酸酯的产率出现略微下降,三乙二醇甲醚苯甲酸酯的产率增大,显然镁铝锰复合氧化物用量的增多引起了副产物产率的增大,对目标产物出现了不利影响。根据实验结果,选择 Mn-Mg-Al 复合氧化物催化剂适宜质量分数为1.5%。

## 3 结论

采用 Mn-Mg-Al 复合氧化物固体催化剂催化环氧乙烷开环插入苯甲酸甲酯的酯基中合成乙二醇甲醚苯甲酸酯。研究探索了 Mn-Mg-Al 复合氧化物固体催化剂的制备条件对催化剂活性的影响,优化了乙二醇甲醚苯甲酸酯的合成工艺条件:

在  $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Al}^{3+})/n(\text{Mn}^{2+}) = 1:1:0.04$ , 焙烧温度为400℃的条件下,制备的催化剂活性最高;在苯甲酸甲酯与环氧乙烷摩尔比为3:1,反应温度为120℃,催化剂质量为原料总质量1.5%的条件下,EO 转化率为86.40%,EGMB 的产率为47.00%,DEGMB 的产率为25.95%,TEGMB 的产率为9.84%。

## 参考文献

- [1] 刘玲娜,张强. 乙二醇醚生产技术及市场应用[J]. 化工中间体,2012,5:24-27.
- [2] Ranu B C, Dey S S, Hajra A. Highly efficient acylation of alcohols, amines and thiols[J]. Green Chem,2003,5(1):44-46.
- [3] Jackson A W, Stakes C, Fulton D A. The formation of core cross-linked star polymer and nanogel assemblies facilitated by the formation of dynamic covalent imine bonds[J]. Polym Chem,2011,2(1):2500-2511.
- [4] 吉峙润. 环醚的催化酰解反应制备双酯的研究[D]. 无锡:江南大学,2007.
- [5] 闫瑞晶,张德亮,赵鹏,等. 聚羧酸酯类高效减水剂大分子单体研究进展[J]. 化工生产与技术,2011,2:29-32.
- [6] 雷海琴,曹惠庆,朱新宝. 甲基丙烯酸聚氧乙烯酯合成的研究进展[J]. 江苏化工,2008,1:9-12.
- [7] 王庆军,刘福胜,于涛涛,等. 酯交换法制备甲基丙烯酸类酯催化剂研究进展[J]. 精细石油化工进展,2006,7(4):19-21.
- [8] 吴雄岗. 钛酸酯催化剂催化合成顺丁烯二酸双烷基酯及在其他酯化反应中的应用研究[D]. 西安:西北大学,2006.
- [9] 杨斌,赵彩霞,邱宇星,等. (甲基)丙烯酸高级醇酯的合成及其应用[J]. 广州化学,2005,30(4):53-57.
- [10] Xia Y M, Shen Y A, Ji S R, et al. One-step production of alkoxylated ethyl acetate with narrow adduct distribution[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology,2007,82(1):47-50.
- [11] 田金强. 聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯大分子单体的一步法合成新途径[D]. 无锡:江南大学,2008.
- [12] 胡学一. 羧酸酯插入式乙氧基化反应研究[D]. 无锡:江南大学,2013. ■