

## 二元催化剂在脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE合成中的应用

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具有良好的生物降解性和优秀的抗硬水能力，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，在几种不同类型的催化剂作用下采用一步法直接合成FMEE，对催化剂的诱导期、产品的转化率、多聚醇与二噁烷含量、平均分子量进行了考察，最终确定了四氯化锡和冠醚是脂肪酸甲酯乙氧基化物合成有效的催化剂，以四氯化锡和冠醚组成二元催化剂在140℃温度下能得到转化率70%的FMEE。

**关键词：**FMEE；低泡沫；催化剂；诱导期；二噁烷

**中图分类号：**TQ423 **文献标识码：**A **文章编号：**1672-2701(2022)02-34-06

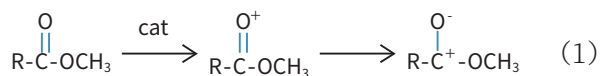
DOI:10.16054/j.cnki.cci.2022.02.014

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的热点，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，在实际的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，为了提高产物的转

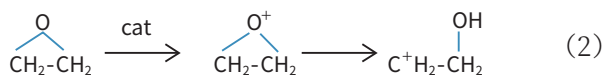
化率和纯度，对比了几种催化剂在脂肪酸甲酯与环氧乙烷开环聚合反应中的催化作用，并确定最佳合成FMEE的催化剂。

和醇类的乙氧基化不同，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制如下<sup>[1]</sup>。

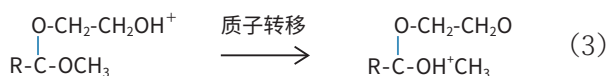
第一步, 起始剂活化(式1)。



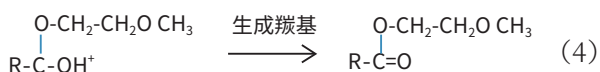
第二步, 环氧乙烷活化(式2)。



第三步, 环氧乙烷进攻羰基氧(式3)。



第四步, 重新生成羰基(式4)。



酸和碱都可以催化脂肪酸甲酯发生乙氧基化反应, 通过分析四氯化锌、氢氧化钾、氢氧化钡、苄基三甲基氢氧化铵、冠醚等5种不同类型的催化剂对乙氧基化反应的诱导期、转化率等数据的影响, 评价几种催化剂的催化效率。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

试剂与材料: 十六碳脂肪酸(泰国科宁油脂工业有限公司), 环氧乙烷(上海石化公司), 氢氧化钾、氢氧化钡、四氯化锌、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(德国拜耳)。

仪器: 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(美国安捷伦公司), ALC-GPC-150C高温高压凝胶渗透色谱仪(美国WATERS), DB-WAX气相色谱柱(美国安捷伦公司)。

### 1.2 脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE的合成

将1420 g十六碳脂肪酸和一定数量的催化剂(占总重量的0.5%), 加入5 kg高温高压反应釜, 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℃, 抽真空排空水分, 吸入1540 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控制为7, 放料取样分析。

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 诱导期

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

#### 1.3.2 乙氧基化物产率

氢碘酸法测定乙氧基化物含量, 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。

#### 1.3.3 二噁烷含量

GC-MS测定样品中的二噁烷含量。

#### 1.3.4 平均分子量

GPC凝胶渗透色谱仪测定平均分子量。

#### 1.3.5 羟值

GB/T 7383—2007醋酸酐-对甲苯磺酸法测定产物的羟值。

#### 1.3.6 醇含量

采用DB-WAX色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm), 检测聚乙二醇和乙二醇的含量。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 温度对四氯化锡催化活性的影响

四氯化锡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, 四氯化锡中

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<sup>[2]</sup>。表1为四氯化锡在不同温度条件下催化脂肪酸甲酯乙氧化反应的实验数据。

## 2.2 温度对氢氧化钾催化活性的影响

OH<sup>-</sup>是乙氧化有效的催化剂,OH<sup>-</sup>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<sup>-</sup>,氢氧化钾作为催化剂的缺陷是在催化过程中会反应生成水,会加速环氧乙烷水解,表2为氢氧化钾在不同温度条件下催化脂肪酸甲酯乙氧化反应的实验数据。

## 2.3 温度对氢氧化钡催化活性的影响

氢氧化钡的催化机制类似于氢氧化钾,Ba<sup>2+</sup>的原子直径大于Na<sup>+</sup>,能形成较大的空间位阻,这种空间阻碍会有更好地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<sup>[3]</sup>。表3为氢氧化钡在不同温度条件下催化脂肪酸甲酯乙氧化反应的实验数据。

表1 四氯化锡在不同温度条件下催化乙氧化反应的数据

温度/°C	诱导期/min	乙氧化产物产率/%	羟值/mgKOH·g <sup>-1</sup>	醇含量/%	二噁烷含量/μg·g <sup>-1</sup>	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

表2 氢氧化钾在不同温度条件下催化乙氧化反应的数据

温度/°C	诱导期/min	乙氧化产物产率/%	羟值/mgKOH·g <sup>-1</sup>	醇含量/%	二噁烷含量/μg·g <sup>-1</sup>	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

表3 氢氧化钡在不同温度条件下催化乙氧化反应的数据

温度/°C	诱导期/min	乙氧化产物产率/%	羟值/mgKOH·g <sup>-1</sup>	醇含量/%	二噁烷含量/μg·g <sup>-1</sup>	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 温度对苄基三甲基氢氧化铵催化活性的影响

苄基三甲基氢氧化铵属于相转移催化剂,  $\text{NH}_4^+$  同时具有亲油性和亲水性, 可以将离子基团从环氧乙烷和有机相脂肪酸甲酯之间进行阴离子交换反应<sup>[4]</sup>, 表4为苄基三甲基氢氧化铵在不同温度条件下催化乙氧化反应的数据。

## 2.5 温度对冠醚催化活性的影响

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<sup>[5]</sup>, 冠醚具有独特的分子结构和选择性的配位能力, 能与脂肪酸甲酯的羰基形成络合物。

通过表1分析, 四氯化锌对脂肪酸甲酯很好的催化效果, 四氯化锌的诱导期比其他类型催化剂时间短, 转化率较高, 在160℃的温度下, 脂肪酸甲酯的转化率达到72%, 四氯化锌作为催化剂在反应过程中会产生二噁烷, 二噁烷的生成量随着温度的

升高而增加。由表2、表3可知, 氢氧化钾、氢氧化钡对脂肪酸甲酯的乙氧化反应催化效果很差, 诱导期时间久, 温度即便升到120℃, 反应釜内压力几乎无变化, 说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℃, 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化反应, 大部分消耗的环氧乙烷都是发生了水解反应。通过表4分析, 苄基三甲基氢氧化铵的转化率也较低, 即使反应温度提高到160℃, 转化率仅为4.8%, 说明阳离子型催化剂对脂肪酸甲酯几乎没有催化作用。通过表5可知, 18-碳冠醚对脂肪酸甲酯也有一定的催化效果, 反应温度超过100℃后, 诱导期小于240 min, 说明冠醚能够催化脂肪酸甲酯乙氧化, 催化效果好于碱性催化剂。

常用的醇醚乙氧化催化剂氢氧化钾、氢氧化钡对脂肪酸甲酯几乎没有催化作用, 从催化机制上看, 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出烷氧基负离子,

表4 苄基三甲基氢氧化铵在不同温度条件下催化乙氧化反应的数据

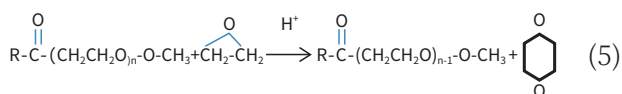
温度/℃	诱导期/min	乙氧化产物产率/%	羟值/mgKOH·g <sup>-1</sup>	醇含量/%	二噁烷含量/μg·g <sup>-1</sup>	平均分子量	外观
80	>240	2.2	6.9	0.5	0.9	166	黄色
100	>240	2.5	3.3	0.7	1.8	178	黄色
120	>240	2.9	8.2	1.9	2.6	159	黄色
140	>240	3.2	11.7	3.5	2.3	203	黄色
160	192	4.8	17.1	3.7	2.5	192	黄色

表5 冠醚在不同温度条件下催化乙氧化反应的数据

温度/℃	诱导期/min	乙氧化产物产率/%	羟值/mgKOH·g <sup>-1</sup>	醇含量/%	二噁烷含量/μg·g <sup>-1</sup>	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

再与环氧乙烷加成反应成酯醚，由于羰基的活化能非常低，远远低于醇基，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的产率较高。从催化机制上分析，酸性催化剂属于SN1亲核加成反应，酸性催化剂的H<sup>+</sup>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，活性体再与含活泼基团的羰基发生加成反应<sup>[6]</sup>。

通过表1~5，酸性催化剂和阳离子催化剂能有效地催化脂肪酸甲酯乙氧基化反应，其中酸性催化剂具有诱导期短，反应转化率高的特点，但是需要较高的反应温度，并有副产物二噁烷生成，二噁烷最大的危害是可以在体内蓄积，特别对孕妇和婴儿影响很大，二噁烷的生成机制见式5。



冠醚催化剂活化的是环氧乙烷诱导期长，优点是反应温度降低，因此，将酸性催化剂与酸性催化剂的用量和温度是二噁烷生成的主要影响因素，可以通过减少酸性催化剂的用量和降低反应温度减少二噁烷的生成。由表5可知，冠醚虽然转化率不及四氯化锡，

冠醚能降低乙氧基化反应的温度，利用冠醚和四氯化锡组成的二元催化剂，同时活化脂肪酸甲酯的羰基与环氧乙烷，既能降低反应温度，也能减少酸性催化剂的用量，减少副产物二噁烷的生成。

通过表6可知，两种催化剂组成的二元体系有协同催化的效果，四氯化锡能有效消除诱导期，冠醚能降低反应温度，二元催化剂在120℃的反应转化率接近70%，由于减少了酸性催化剂的用量，所产生的二噁烷的量也降低。从理论上分析，两种催化剂的催化机制不同，酸性催化剂活化的是环氧乙烷，冠醚催化剂活化的是羰基，两种催化剂共同作用，同时活化起始剂脂肪酸甲酯与环氧乙烷，使不活泼的脂肪酸甲酯在较低温度条件下完成乙氧基化反应。

### 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，是脂肪酸甲酯乙氧基化的有效催化剂，在160℃高温条件下，反应转化率超过70%。

(3) 酸性催化剂存在的缺陷是会产生二噁烷，将冠醚与酸性催化剂组成二元催化剂体系，同

表6 二元催化剂在不同温度条件下催化反应的数据

温度/℃	诱导期/min	乙氧基化物产率/%	羟值/mgKOH·g <sup>-1</sup>	醇含量/%	二噁烷含量/μg·g <sup>-1</sup>	平均分子量	外观
80	183	6.2	42	28	0	427	淡黄
100	82	43.5	51	36	0	479	淡黄
120	69	67.9	37	43	0	498	淡黄
140	63	61.5	42	22	0.3	416	淡黄
160	54	69.7	19	19	0	455	黄色

时催化起始剂和环氧乙烷,降低反应温度,减少二噁烷的生成,是脂肪酸甲酯乙氧基化物有效的反应催化剂。

### 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用[J]. 化学工业, 2012(30): 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.
- [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(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.
- [5] 李良泉. 相转移催化剂-冠醚[J]. 化学试剂, 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(6): 41-42.



## Application of Binary Catalyst in Synthesis of Fatty Acid Methyl Ester Ethoxylates (FMEE)

TANG Anxi

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

**Abstract:** Fatty acid methyl ester ethoxylates have good biodegradability, excellent hard water resistance, low foam and easy rinsing, and good synergistic and complementary effects with alcohol-ether non-ionic surfactants. FMEE was synthesized directly in one step using hexadecane fatty acid ester and ethylene oxide as raw materials and several different types of catalysts. The induction period of the catalyst, the product conversion rate, the content of polyols and dioxanes, and the catalyst's average molecular weight were all investigated. Finally, it was discovered that stannic chloride and crown ether were effective catalysts for the synthesis of FMEE, and that using stannic chloride and crown ether as binary catalysts at 140°C resulted in a conversion rate of 70% FMEE.

**Keywords:** FMEE; low foaming; catalyst; induction; dioxane