

稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$ 催化合成磷酸三(1,3-二氯丙基)酯

于春红, 张 叶, 杨智中, 杨锦飞

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以三氯氧磷和环氧氯丙烷为原料, 在自制催化剂固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$ 作用下合成了磷酸三(1,3-二氯丙基)酯, 研究了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$ 对合成反应的影响. 结果表明: 在 $n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{三氯氧磷})=3.3:1$, 催化剂用量为三氯氧磷的 2%、反应时间为 3h 时, 酯化率达 98.5%. 该催化剂易于回收且可重复使用.

[关键词] 稀土固体超强酸, 催化, 磷酸三(1,3-二氯丙基)酯

[中图分类号] TQ225.24 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2009)01-0057-04

Catalytic Synthesis of TDCP by $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$ Rare-earth Solid Super Acid

Yu Chunhong Zhang Ye Yang Zhizhong Yang Jinfei

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract The synthesis of TDCP was studied with phosphorous oxychloride and epichlorohydrin as reactants and rare-earth solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$ as catalyst. The effects of reaction conditions on the product yield were examined, and the optimum reaction conditions were obtained as follows: $n(\text{phosphorous oxychloride}):n(\text{epichlorohydrin})=3.3:1$, the mass of catalyst is 2% of phosphorous oxychloride, reaction time is 3 h. The yield of TDCP was about 98.5%. The catalyst can be easily recovered and reused to give almost the same yield of the esterified product as that give by fresh $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$.

Key words rare-earth solid superacid, catalysis, TDCP

磷酸三(1,3-二氯丙基)酯(简称 TDCP)是一种添加型的通用含氯含磷阻燃剂^[1], 广泛应用于不饱和聚酯、硬质和软质聚氨酯泡沫塑料、环氧树脂、酚醛树脂、软质聚氯乙烯等^[2].

TDCP 由 POCl_3 和环氧氯丙烷一步反应合成, 合成过程简单, 但催化剂的选择对整个反应十分重要. 目前的生产工艺大都采用 AlCl_3 、 TiCl_4 等 Lewis 酸作为催化剂, 这些催化剂存在明显的缺点, 如催化剂本身不稳定、在空气中极易分解、反应后分离困难、催化剂无法回收再使用、污染环境等.

固体超强酸能催化酯化反应, 文献多有报道^[3,4]. 本文采用稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$ 催化剂代替传统的 Lewis 酸催化剂合成了磷酸三(1,3-二氯丙基)酯, 研究了影响反应的因素, 探索了最佳工艺条件.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

三氯氧磷、环氧氯丙烷、四氯化钛、氨水均为化学纯; 氧化镧纯度为 99.99%. VERTEX 70 红外光谱仪 (Bunker 公司).

1.2 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$ 的制备

取一定量的四氯化钛溶液, 用质量百分比含量为 12% 的氨水滴加呈碱性 ($\text{pH}=9\sim 11$). 沉淀完全, 静

收稿日期: 2007-10-30

基金项目: 江苏省科技攻关 (2006103SB90083) 资助项目.

通讯联系人: 杨锦飞, 教授, 研究方向: 有机合成与阻燃剂. E-mail: yangjinfei@njnu.edu.cn

置 24 h 后抽滤, 滤饼用蒸馏水洗至无氯离子 (用 AgNO_3 检测), 在 100°C 下干燥 24 h, 120°C 下干燥 3 h, 再将 TiO_2 研磨过 60 目筛.

称取一定量的 La_2O_3 溶于 $0.8\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中配成 $0.069\text{ mol/L La}^{3+}$ 的溶液 ($\text{Ti}^{4+}:\text{La}^{3+}\approx 4:1$), 再将 TiO_2 和 Al_2O_3 ($\text{Ti}:\text{Al}=2:1$) 浸泡其中 24 h, 然后抽滤, 在 110°C 下烘干, 于 550°C 下活化 $3\text{ h}^{[5,6]}$, 置于干燥器中备用.

1.3 磷酸三 (1, 3-二氯丙基) 酯的合成

将 31.0 g (0.2 mol) 三氯氧磷和 0.6 g 催化剂加入装有搅拌器、温度计、冷凝管、恒压滴液漏斗的四颈烧瓶中, 加热至 60°C , 滴加 62.0 g (0.66 mol) 环氧氯丙烷, 大约 3 h 滴完. 滴加结束后保温反应 3 h , 抽去多余的环氧氯丙烷, 过滤得无色透明的粘稠液体, 回收催化剂, 取样测定反应液酸值, 计算酯化率 (酯化率 = $(1 - \text{反应前某时刻的酸值} / \text{反应液初始酸值}) \times 100\%$). 产品的红外谱图与标准谱图一致.

2 结果与讨论

2.1 选择不同催化剂对产品酯化率和酸值的影响

采用 0.2 mol 三氯氧磷、 0.66 mol 环氧氯丙烷, 反应时间 3 h , 选择不同的催化剂进行实验, 结果见表 1.

由表 1 可见, 加入同样量的催化剂, 无论产品的酯化率还是酸值, 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$ 催化剂的催化效果都较好. 这是因为稀土固体超强酸的比表面积最大, 表面酸浓度高, 且固体超强酸在空气中稳定. 而 AlCl_3 、 TiCl_4 本身不稳定, 在空气中极易分解, 使得产品酸值偏高.

2.2 焙烧温度对酯化率的影响

取 0.2 mol 三氯氧磷、 0.66 mol 环氧氯丙烷, 反应时间 3 h , 分别用 400°C 、 450°C 、 500°C 、 550°C 、 600°C 焙烧的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$ 催化剂 0.6 g (用量为反应物三氯氧磷的 2%) 进行实验, 结果见表 2.

由表 2 可见, 焙烧温度对催化剂的活性影响较大. 随着焙烧温度的升高, 催化剂的活性增强, 酯化率随之增加, 但焙烧温度超过 550°C 时, 酯化率降低. 这是由于焙烧温度过低, 超强酸中心的数目就少, 酸强度低则催化剂活性低; 若焙烧温度过高, 催化剂表面的 SO_4^{2-} 就会以 SO_x 形式流失, 导致硫含量降低, 超强酸结构受到破坏, 催化活性降低. 所以本反应体系中催化剂焙烧温度采用 550°C 最为合适.

2.3 反应温度对产品外观和酯化率的影响

三氯氧磷与环氧氯丙烷的反应是一个放热反应, 有一个起始反应温度, 如果起始温度过低, 此时加入环氧丙烷会使得未反应的原料积聚, 一旦反应会导致爆炸现象, 温度难以控制, 很不安全. 反应温度低, 反应不完全, 产品浑浊不透明, 外观差, 收率低; 反应温度过高, 产物颜色变黄, 粘度大. 通过实验表明适宜温度在 $60\sim 70^\circ\text{C}$, 见表 3.

2.4 反应时间对酯化率的影响

取 0.2 mol 三氯氧磷、 0.66 mol 环氧氯丙烷及 550°C 焙烧的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$ 0.6 g 反应, 测定不同反应时间的酯化率, 结果见表 4.

由表 4 可知, 随着反应时间延长, 酯化率提高. 但反应超过 3 h , 酯化率提高幅度很小, 能耗损失大, 生产成本低. 故选择最佳反应时间为 3 h .

表 1 几种不同催化剂对产品酯化率和酸值的影响

Table 1 Influence of different catalysts on product esterification rate and acid value			
催化剂名称	用量 /%	酯化率 /%	产品酸值 / (mgKOH / g)
TiCl_4	2	97.2	0.40
AlCl_3	2	96.3	0.32
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$	2	98.5	0.15

表 2 焙烧温度对酯化率的影响

Table 2 Influence of roasting temperature on product esterification rate					
焙烧温度 / $^\circ\text{C}$	400	450	500	550	600
酯化率 /%	75.3	81.6	90.5	98.5	93.7

表 3 反应温度对产品外观、酸值和酯化率的影响

Table 3 Influence of reaction temperature on product outward appearance, acid value and esterification rate			
序号	反应温度 / $^\circ\text{C}$	产品外观	酯化率 /%
1	$40\sim 50$	浑浊不透明	70.0
2	$50\sim 60$	乳白浑浊	83.5
3	$60\sim 70$	无色透明	98.5
4	70 以上	黄色透明	

表 4 反应时间对酯化率的影响

Table 4 Influence of reaction time on esterification rate							
反应时间 /h	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
酯化率 /%	63.2	74.6	80.2	87.6	98.5	98.6	98.4

2. 5 硫酸浓度对催化剂反应活性的影响

在固体超强酸的制备中, 作为处理液的 H_2SO_4 溶液需要一个适当的浸渍浓度. H_2SO_4 溶液浓度对超强酸的酸强度、酸种类分布及催化活性影响很大: 浓度太低时, 氧化物表面结合的 SO_4^{2-} 太少, 酸性弱, 酸活性中心数目少, 催化活性低; 浓度太高时, 易使表面金属氧化, 导致生成硫酸盐, 得不到超强酸.

分别用 0. 4 0. 6 0. 8 1. 0 1. 2 mol / L 的 H_2SO_4 , 2% 的 La^{3+} 溶液浸渍前体 T D_2 , 再于 550°C 下焙烧 3 h 所制得的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{T D}_2/\text{La}^{3+}$ 固体超强酸催化剂对合成的 TDCP 反应, 其影响规律如表 5 所示.

表 5 硫酸浓度对酯化率的影响

Table 5 Influence of sulfuric acid concentration on esterification rate					
硫酸浓度 /(mol / L)	0. 4	0. 6	0. 8	1. 0	1. 2
酯化率 /%	58. 5	67. 3	98. 5	83. 2	46. 7

由表 5 可知, 在相同焙烧条件下, H_2SO_4 溶液的浸渍浓度为 0. 8 mol / L 时, 催化剂对合成 TDCP 的反应的反应活性最高.

2. 6 催化剂重复使用对酯化率的影响

取 0. 2 mol 三氯氧磷、0. 66 mol 环氧氯丙烷, 550°C 下焙烧的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{T D}_2\text{-A l}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$ 催化剂 0. 6 g 反应时间 3 h, 考察催化剂重复使用效果. 待第一次反应结束后, 过滤, 分离出催化剂, 于 550°C 下活化 3 h, 再加入同样量比的反应物, 按上述方法继续反应, 其结果见表 6.

表 6 催化剂重复使用对酯化率的影响

Table 6 Influence of catalyst repetition using on esterification rate								
重复使用次数	1	2	3	4	5	6	7	8
酯化率 /%	98. 5	97. 6	97. 2	96. 6	95. 9	95. 5	95. 2	95. 0

由表 6 可知, 催化剂经洗涤、活化处理后使用对酯化率影响不大, 所以催化剂经再生可重复使用, 这样减少了环境的污染, 大大降低了生产成本, 在工业上有较大的应用价值.

2. 7 产品分析

对产品的物性进行相应的分析: 水分按卡尔·费歇尔法 (GB / T 6283—1986) 测定; 酸值用滴定法测定; 外观色泽用铂-钴比色法 (GB 1664—81) 测定; 密度用 GB 1667—81 所示方法测定; 折光率用 GB 1657—81 所示方法测定; 磷含量用氧瓶燃烧法测定; 氯含量用 GB 1679—81 所示方法测定.

产品的质量分析测试结果与国外产品质量标准^[7]进行比较, 结果如表 7 所示, 二者基本一致.

表 7 所得产品与国外产品质量标准比较

Table 7 Quality standard comparison of obtained products with products abroad		
项目	国外产品质量标准	产品实测值
折光率 (n_D^{25})	1. 501 9	1. 502 9
含水量 /%	$\leq 0. 1$	0. 08
酸值 /(mgKOH / g)	$\leq 0. 1$	0. 15
色泽 (铂-钴比色)	≤ 100	98
密度 (d_4^{20})	1. 512 9	1. 508 5
黏度 (η^{23}) /(mPa· s)	1 850	1 700
磷含量 /%	7. 2	7. 0
氯含量 /%	49. 1	48. 7

3 结 论

稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{T D}_2\text{-A l}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$ 是催化合成磷酸三 (1, 3-二氯丙基) 酯的良好催化剂, 催化性好. 产品酯化率高 (98. 5%), 酸值低 (0. 15 mgKOH / g), 催化剂可重复使用, 后处理方便, 在工业上有较大的应用价值.

稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{T D}_2\text{-A l}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$ 催化合成磷酸三 (1, 3-二氯丙基) 酯的最佳反应条件为: 反应时间 3 h, 催化剂用量为三氯氧磷用量的 2% , 环氧氯丙烷与三氯氧磷物质质量的比为 3. 3: 1.

[参考文献] (References)

- [1] 裘雪阳, 黄英, 陈向红, 等. 阻燃增塑剂磷酸三(1,3-二氯丙基)酯的研制与应用[J]. 浙江化工, 1989, 20(1): 9-15
Qiu Xueyang, Huang Ying, Chen Xianghong, et al. Study and application on synthesis of tris(1,3-dichloropropyl) phosphate as flame retardant and plasticizer[J]. Zhejiang Chemical Industry, 1989, 20(1): 9-15. (in Chinese)
- [2] 孔祥文, 张静, 刘玉石. 磷酸三(2,3-二氯丙基)酯(TDCP)阻燃增塑剂的合成研究[J]. 沈阳化工学院学报, 1996, 10(4): 280-286
Kong Xiangwen, Zhang Jing, Liu Yushi. Study on synthesis of tris(2,3-dichloropropyl) phosphate as flame retardant and plasticizer[J]. Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology, 1996, 10(4): 280-286. (in Chinese)
- [3] 周海峰, 朱光明, 秦瑞丰. 固体强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TlO}_2/\text{La}^{3+}$ 催化合成甲基丙烯酸丁二醇酯[J]. 工业催化, 2004, 12(11): 29-32
Zhou Haifeng, Zhu Guangming, Qin Ruifeng. Synthesis of butanediole dimethylacrylate catalyzed by solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TlO}_2/\text{La}^{3+}$ [J]. Industrial Catalysis, 2004, 12(11): 29-32. (in Chinese)
- [4] 周海峰, 朱光明. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TlO}_2/\text{La}^{3+}$ 催化合成季戊四醇三丙烯酸酯[J]. 日用化学工业, 2005, 35(1): 19-22
Zhou Haifeng, Zhu Guangming. Preparation of pentaerythritol triacrylate using $\text{SO}_4^{2-}/\text{TlO}_2/\text{La}^{3+}$ as catalyst[J]. China Surface-tant Detergent and Cosmetics, 2005, 35(1): 19-22. (in Chinese)
- [5] 曲济方, 顾宏邦, 张瑞凤. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TlO}_2$ 催化合成肉桂酸异戊酯的研究[J]. 化学世界, 1995(3): 140-141.
Qu Jifang, Gu Hongbang, Zhang Ruifeng. Study on catalysis and synthesis of cinnamic isovalerate by solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TlO}_2$ [J]. Chemical World, 1995(3): 140-141. (in Chinese)
- [6] 王存德, 冯学兵. 稀土固体超强酸催化合成酯的研究[J]. 石油化工, 1994, 23(3): 166-169
Wang Cunde, Feng Xuebing. The study of rare earth solid superacids for catalytic esterification[J]. Petrochemical Technology, 1994, 23(3): 166-169. (in Chinese)
- [7] 《合成材料助剂手册》编写组编. 合成材料助剂手册[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 1985.
Editorial Board of Handbook of Synthetic Materials' Adjuvant. Handbook of Synthetic Materials' Adjuvant[M]. 2nd ed. Beijing: Chemistry Industry Press, 1985. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]