

# 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<sup>[1]</sup>, 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<sup>[2]</sup>.

TDCP 由  $\text{POCl}_3$  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  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  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<sup>[3, 4]</sup>. 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 (Baker 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  $\text{AgNO}_3$  检测), 在  $100^\circ\text{C}$  下干燥 24 h,  $120^\circ\text{C}$  下干燥 3 h, 再将  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  研磨过 60 目筛。

称取一定量的  $\text{La}_2\text{O}_3$  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 ( $\text{Tl}^{4+}:\text{La}^{3+} \approx 4:1$ ), 再将  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Tl}:\text{Al} = 2:1$ ) 浸泡其中 24 h, 然后抽滤, 在  $110^\circ\text{C}$  下烘干, 于  $550^\circ\text{C}$  下活化  $3\text{ h}^{[5,6]}$ , 置干燥器中备用。

### 1.3 磷酸三(1,3-二氯丙基)酯的合成

将  $31.0\text{ g}$  ( $0.2\text{ mol}$ ) 三氯氧磷和  $0.6\text{ g}$  催化剂加入装有搅拌机、温度计、冷凝管、恒压滴液漏斗的四颈烧瓶中, 加热至  $60^\circ\text{C}$ , 滴加  $62.0\text{ g}$  ( $0.66\text{ mol}$ ) 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  $0.2\text{ mol}$  三氯氧磷、 $0.66\text{ mol}$  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  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Tl}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$  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  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{TlCl}_4$  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  $0.2\text{ mol}$  三氯氧磷、 $0.66\text{ mol}$  环氧氯丙烷, 反应时间 3 h, 分别用  $400^\circ\text{C}$ 、 $450^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 、 $550^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Tl}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$  催化剂  $0.6\text{ g}$  (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  $550^\circ\text{C}$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  就会以  $\text{SO}_x$  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  $550^\circ\text{C}$  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, 一旦反应会导致爆沸现象, 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  $0.2\text{ mol}$  三氯氧磷、 $0.66\text{ mol}$  环氧氯丙烷及  $550^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Tl}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$   $0.6\text{ g}$  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)
$\text{TlCl}_4$	2	97.2	0.40
$\text{AlCl}_3$	2	96.3	0.32
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Tl}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{3+}$	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	40~50	浑浊不透明	70.0
2	50~60	乳白浑浊	83.5
3	60~70	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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液需要一个适当的浸渍浓度.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2% 的  $\text{La}^{3+}$  溶液浸渍前体  $\text{T D}_2$ , 再于  $550^\circ\text{C}$  下焙烧 3h 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

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,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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,  $550^\circ\text{C}$  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  $550^\circ\text{C}$  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

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<sup>[7]</sup>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

项目	国外产品质量标准	产品实测值
折光率 ( $n_D^{25}$ )	1.5019	1.5029
含水量 / %	$\leq 0.1$	0.08
酸值 / (mgKOH/g)	$\leq 0.1$	0.15
色泽 (铂-钴比色)	$\leq 100$	98
密度 ( $d_4^{20}$ )	1.5129	1.5085
黏度 ( $\eta^{23}$ ) / (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,催化活性好.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. 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TlO}_2/\text{La}^{3+}$  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 butanedioyl 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 Surfactant 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]