

# 稀土固体超强酸催化合成氯乙酸十二酯的工艺

潘志权, 糜 昊, 程清蓉

(武汉工程大学化工与制药工程学院, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:**为了减少生产过程中的废液排放以及降低生产成本, 利用稀土固体超强酸催化氯乙酸和十二醇合成氯乙酸十二酯的方法替换原有的氯乙酰氯和十二醇缩合的方法, 以稀土(镧)钛系固体超强酸为催化剂, 用单因素试验法研究了催化剂用量、醇酸摩尔比、反应时间以及催化剂重复使用次数对酯化反应产率的影响, 并对合成的产品进行气相色谱分析后得到了优化工艺参数, 以加入 0.09 mol 十二醇为基准, 醇与酸物质的量之比为 1:1.15, 催化剂用量的质量分数为 2.8% (以醇的质量计), 反应温度为 135 ℃, 反应时间 3.0 h. 结果表明, 在优化工艺条件下氯乙酸十二酯产率可达 97.79%, 且该催化剂易于回收, 经过简单处理可重复使用多次, 催化效果好、操作简单、无环境污染等.

**关键词:**固体超强酸; 催化合成; 酯化反应

**中图分类号:** O69

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.06.003

## 0 引 言

氯乙酸酯是合成农药、医药和有机中间体的重要原料, 其传统的生产方法是用浓硫酸作催化剂催化醇和氯乙酸的酯化反应<sup>[1]</sup>, 或者用醇和氯乙酰氯直接合成<sup>[2]</sup>, 但前者对设备腐蚀严重且副反应多, 后者由于其原料氯乙酰氯极不稳定而且毒性巨大, 很难控制反应进程, 同时“三废”和设备腐蚀严重. 所以人们一直致力于寻找更好的催化剂来催化醇和氯乙酸的酯化反应, 如对甲苯磺酸<sup>[3]</sup>、FeCl<sub>3</sub><sup>[4]</sup>、SnCl<sub>4</sub><sup>[5]</sup>等, 对酯化反应都有良好的催化反应活性, 但收率低, 达不到工业生产的条件.

固体超强酸作为一种新型的催化剂类型已经成为了人们讨论与研究的热点<sup>[6]</sup>. 该类催化剂按组成可以分为含有卤素原子以及不含有卤素原子的两大类. 含卤素的固体超强酸催化剂常见为氟化物, 例如 SbF<sub>5</sub><sup>[7-8]</sup> 系列, 其载体多数为 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 等<sup>[9-12]</sup>. 这一类物质对各类化学反应都有较好的催化活性, 由于卤素在合成反应容易脱落或者溶解于溶剂中, 不仅会导致催化活性中心流失使其活性下降, 不利于催化剂的重复使用, 甚至可能影响反应的进行. 并且催化剂制备和处理的过程中会产生严重的“三废”污染, 限制了这一类催化剂的应用. 而日本科学家 Hino 等<sup>[13]</sup>在

1979 年首次合成出一类不含卤素的固体超强酸催化剂, 该类固体超强酸是将硫酸根吸附于金属氧化物载体表面上形成的一类负载型催化剂, 其特征是在使用过程中该类催化剂不会有卤素的析出而导致设备的腐蚀和环境污染问题, 同时该催化剂耐高温, 并且可重复使用.

本实验制备了稀土的固体超强酸催化剂 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>/La<sup>3+</sup>, 优化了催化反应的过程, 探究了催化剂合理的回收利用方式, 降低了生产成本.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

蒸馏水; 氯乙酸、十二醇、异辛醇、冰乙酸、无水乙醇、三氧化二镧、浓硫酸、甲苯(均为分析纯).

250 mL 三口烧瓶, 电动搅拌器, 恒温集热式磁力搅拌器, 101-1 型电热鼓风恒温干燥箱, SHZ-D 型循环水多用真空泵, 福利 9790 气相色谱仪.

### 1.2 稀土固体超强酸催化剂 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>/La<sup>3+</sup> 的制备

在剧烈搅拌下将一定量的钛酸四丁酯缓慢滴加到装有乙醇的三口烧瓶中, 搅拌 30 min 后得 I 液; 另将一定量无水乙醇、冰乙酸和蒸馏水混合搅拌 30 min, 得到 II 溶液. 然后将 II 溶液缓慢滴加到 I 溶液中, 保持剧烈搅拌 1 h 后得乳白色溶胶, 室温下静置 2 d 后形成凝胶. 将凝胶放入真空干燥箱设定

收稿日期: 2013-04-21

基金项目: 湖北省科技厅研究与开发项目(2011BBB029)

作者简介: 潘志权(1958-), 男, 湖北孝感人, 教授, 博士, 博士研究生导师, 研究方向: 无机化学.

60 ℃干燥后研磨,制得二氧化钛粉末。

配置 1.85 mol/L 的硫酸溶液 250 mL,按照  $\text{La}^{3+}$  浓度 0.07 mol/L 加入三氧化二镧后配置成  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液。将制备好的  $\text{TiO}_2$  粉末加入到  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中,浸泡 14 h 后抽滤,放入马弗炉中以 500~550 ℃焙烧 3 h,冷却后密封保存。

### 1.3 稀土固体超强酸催化剂催化合成氯乙酸十二酯

在三口烧瓶中,加入 0.1 mol 十二醇,一定量的氯乙酸和甲苯(除水剂),搭载蒸馏装置,并在 120~125 ℃下加热搅拌 1.5 h,待甲苯完全蒸出后,再次加入甲苯和一定量的催化剂,继续加热搅拌至 3 h 后停止加热,待反应物冷却后,用饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液洗涤至中性,分液、减压蒸馏,2 kPa 条件下收集 129~132 ℃时的馏分。

### 1.4 产率分析

产品为无色透明的液体,折光率  $n_{\text{D}20} = 1.4518$  (与文献值<sup>[14]</sup> 1.4515 相符);酯化产率的测定是在反应结束并抽滤以后,通过旋转蒸发仪除去产品中的甲苯,将剩余产品经过福利 9790 气相色谱仪检测,反应物十二醇保留时间为 4.5~5.6 min,氯乙酸十二酯保留时间为 7.8~8.2 min,对比峰面积可计算出该催化反应的产率最高可达 97.79%。

## 2 实验结果

通过试验,对影响反应的催化剂用量、反应物配比等工艺参数进行了一系列研究,旨在提高原料的转化率。原料氯乙酸、十二醇以及带水剂甲苯均含有少量水分,会对实验结果造成影响,需进行干燥处理,使游离的水分尽量除去,同时在实验中通过二次带水的操作,使得反应过程除生成的水以外无其他水分存在,保证催化剂的反应活性和回收利用的次数。

### 2.1 催化剂用量对酯化率的影响

以稀土固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$  作为酯化反应的催化剂,改变催化剂用量(醇的质量分数),在醇酸摩尔比 1 : 1.15、加入甲苯 80 mL、反应时间 3 h 的条件下,考察其对反应收率的影响,结果见图 1。

由图 1 可知,在催化剂用量小于醇质量分数的 2.8% 时,酯化率随催化剂用量增加而提高。当催化剂用量达 2.8% 时,酯化率达到最高。再增加催化剂的量酯化率开始下降。主要原因是当催化剂用量少时,随着用量的增加,提供的酸中心增加,与反应物接触更充分,反应更完全。但是催化剂过多时,副反应加剧,消耗原料,使得酯化率下

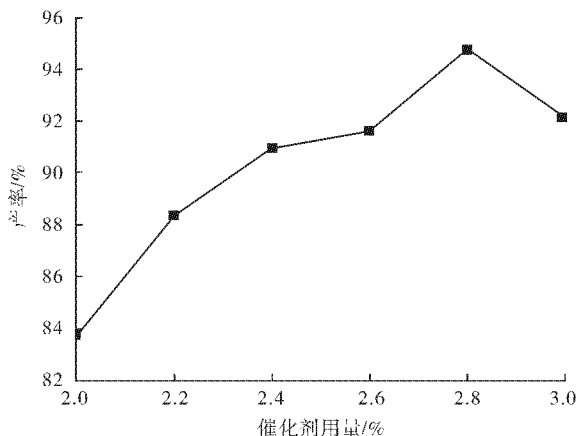


图 1 催化剂用量质量分数对产率的影响

Fig. 1 Effects of catalyst amount on esterification rate

注:  $n(\text{醇}):n(\text{酸})=1:1.15$ , 甲苯 80 mL, 反应时间 3 h.

降。因此,选择最佳催化剂用量为醇质量分数的 2.8%。

### 2.2 醇酸摩尔比对酯化率的影响

由于酯化率是通过气相色谱对比反应物中的十二醇残留和氯乙酸十二酯之间的峰面积得到的,所以投料时确定酸过量。实验取 16.77 g 十二醇、80 mL 甲苯、0.5 g 催化剂,反应时间为 3 h,改变十二醇和氯乙酸的摩尔比,结果见图 2。

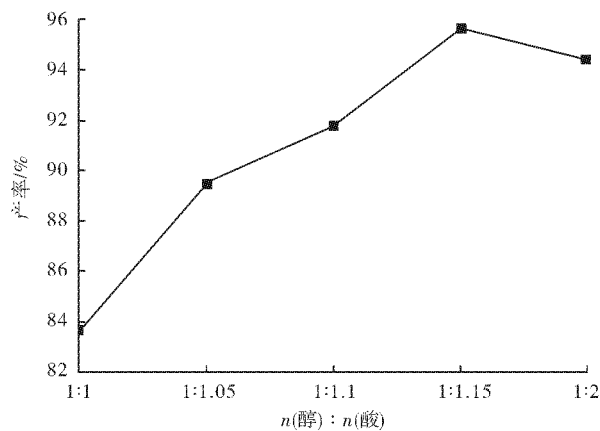


图 2 醇酸摩尔比对酯化率的影响

Fig. 2 Effects of  $n(\text{dodecanol}):n(\text{chloroacetic acid})$  on esterification rate

注: 催化剂 0.5 g, 甲苯 80 mL, 反应时间 3 h.

由图 2 可知,随着酸用量的增加,酯化率上升。当醇酸摩尔比达到 1 : 1.15 时,酯化率达到最高。再增加酸的用量,对酯化率的增加无明显影响。这是由于加入酸的量能使可逆的酯化反应方向向正反应方向移动。所以最佳醇酸摩尔比为 1 : 1.15。

### 2.3 反应时间对产率的影响

取 0.09 mol 十二醇、以  $n(\text{醇}):n(\text{酸})=1:1.15$  比加入酸,80 mL 甲苯、0.5 g 催化剂,改变催化剂加入后的反应时间,结果见图 3。

由图 3 可知随着反应时间的延长,酯化率增

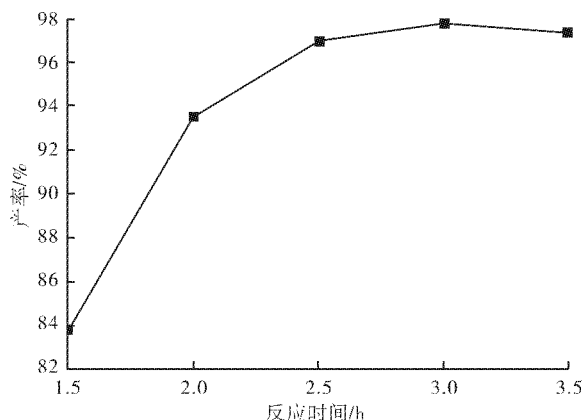


图 3 反应时间对酯化率的影响

Fig. 3 Effects of reaction time on esterification rate

注: 催化剂 0.5 g, 甲苯 80 mL, 醇酸摩尔比 1 : 1.15.

加,但当反应时间超过 3 h 以后,产率增长不明显,此时延长反应时间对酯化率的增加无多大影响.

#### 2.4 催化剂的重复使用次数对酯化率的影响

取出 0.09 mol 十二醇、 $n(\text{醇}):n(\text{酸})=1:1.15$ , 80 mL 甲苯、0.5 g 催化剂,反应结束后抽滤出催化剂,用无水乙醇反复洗涤后,真空干燥,然后重复使用,结果见图 4.

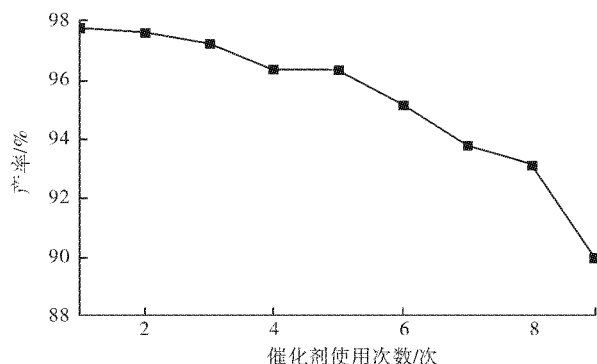


图 4 催化剂的重复使用次数对酯化率的影响

Fig. 4 Effects of catalyst reuse times on esterification rate

注: 催化剂 0.5 g, 甲苯 80 mL, 醇酸摩尔比 1 : 1.15, 反应时间 3 h.

由图 4 可知,经过简单的处理,催化剂可多次反复使用,并且活性下降较小,9 次以后,活性降低至平均标准以下,此时催化剂失活.主要原因可能由于催化剂在使用过程中,酸中心和稀土离子的流失,并且其表面被有机物分子覆盖,比表面积减少.

### 3 结 语

a.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$  催化合成氯乙酸十二酯的最佳条件和工艺流程为:采用 2 段加入甲苯的方法,1 段除去反应物中的水分,2 段在反应过程中持续带出反应生成的水分,保护催化剂的性能. $n(\text{十二醇}):n(\text{氯乙酸})=1:1.15$ ,催化剂用量为十二醇质量分数的 2.8%,总反应时间 3 h,带水剂甲苯的使用量为十二醇用量摩尔数的 8 倍,反应温度为

125~135 °C,在此条件下,酯化产率达到 97.79%.

b. 研究结果表明,在催化合成氯乙酸十二酯的过程中使用稀土固体超强酸催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ ,发现其具有较高的催化活性,并且反应温和,酯化率高.催化剂在合理的回收方式下,可多次重复利用,工艺流程简单,降低了生产成本.生产过程中“三废”排放较少,对环境友好.该催化剂是合成氯乙酸十二酯的优良催化剂,具有良好的应用前景.

### 致谢

感谢湖北省科技厅和重庆双峰化工有限公司的资助.

### 参考文献:

- [1] 樊能廷. 有机合成事典[M]. 北京:北京理工大学出版社,1992:357-375.  
FAN Neng-ting. Encyclopedia of organic synthesis [M]. Beijing: Beijing institute of technology press, 1992: 357-375. (in Chinese)
- [2] 陈国良. H- $\beta$  沸石催化氯乙酸十二醇酯的合成[J]. 齐齐哈尔大学学报:自然科学版,2007,23(3):4-6.  
CHEN Guo-liang. Synthesis of fatty alcohol chloroacetates[J]. Journal of Qi qi ha er University, 2007, 23(3):4-6. (in Chinese)
- [3] 李继忠,马荣萱.用活性炭固载酸性催化剂合成氯乙酸乙酯[J]. 精细石油化工进展,2005,6(7):8-9,12.  
LI Ji-zhong, MA Rong-xuan. Synthesis ethyl chloroacetate using acidic catalyst supported on granular active carbon [J]. Advances in fine petrochemicals, 2005, 6(7): 8-9,12. (in Chinese)
- [4] 吴东辉,罗军,李丹,等.微波照射下氯乙酸异丙酯的催化合成[J]. 南京理工大学学报,2001,25(4):428-431.  
WU Dong-hui, LUO jun, LI-dan, et al. Catalytic synthesis of isopropyl chloroacetate under microwave irradiation[J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2001, 25(4): 428-431. (in Chinese)
- [5] 张复兴.  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  催化合成氯乙酸酯的研究[J]. 衡阳师范学院学报:自然科学版,1999,20(6):45-47.  
ZHANG Fu-xing. Synthesis of Chloroacetate with  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  as catalyst [J]. Journal of Hengyang Normal University: Natural Science, 1999, 20(6): 45-47. (in Chinese)
- [6] 周治峰. 固体超强酸催化剂的研究进展[J]. 辽宁化工,2005,34(1):22-24.  
ZHOU Ye-feng. Research Development of Solid Super Acid Catalyst [J]. Liaoning Chemical

- Industry, 2005, 34(1): 22-24. (in Chinese)
- [7] 温陵生,王靖远,孙中琦,等. 杂多酸-SbF<sub>5</sub> 固体超强酸的研究[J]. 石油化工,1988,17(9):561-565.  
WEN Ling-sheng, WANG Jing-yuan, SUN Zhong-qi, et al. Study of Heteropoly Acid-SbF<sub>5</sub> Solid Superacid[J]. Petrochemical Technology, 1988, 17(9):561-565. (in Chinese)
- [8] 周国斌,陈慧宗,徐景士,等. 固体超强酸及其催化的有机化学反应[J]. 江西化工,2001(1):3-8.  
ZHOU Guo-bin, CHEN Hui-zong, XU Jing-shi, et al. Solid Superacids and the Organic Reactions over Solid Superacids Catalysts[J]. Jiang Xi Hua Gong, 2001(1):3-8. (in Chinese)
- [9] 姚瑞平,张铭金,杨俊,等. SO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体酸催化剂的制备、结构与酸性表征[J]. 化学学报,2005,63(4):269-273,255.  
YAO Rui-ping, ZHANG Ming-jin, YANG Jun, et al. Preparation of SO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Acid Catalyst and Characterization of Its Structure and Acidity[J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63(4): 269-273, 255. (in Chinese)
- [10] 张琦,常杰,王铁军,等. 固体酸催化剂 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 的制备及其催化酯化性能[J]. 催化学报,2006,27(11):1033-1038.  
ZHANG Qi, CHANG Jie, WANG Tie-jun, et al. Preparation of Solid Acid SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and Its Catalytic Activity for Esterification[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(11):1033-1038. (in Chinese)
- [11] 王君,范美青,杨飘萍,等. 磁性固体超强酸 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的制备与性能研究[J]. 无机化学学报,2007(7):1137-1142.  
WANG Jun, FAN Mei-Qing, YANG Piao-ping, et al. Preparation and Properties of Magnetic Solid Superacid SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007(7):1137-1142. (in Chinese)
- [12] 彭少洪,张渊明,钟理. TiO<sub>2</sub> 基固体超强酸的制备及光催化性能研究[J]. 无机化学学报,2006,22(12):2258-2262.  
PENG Shao-hong, ZHANG Yuan-ming, ZHONG Li. Preparation of TiO<sub>2</sub>-based Solid Superacid and Its Photocatalytic Performance[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(12):2258-2262. (in Chinese)
- [13] 刘庆辉,詹宏昌,汤敏肇. 固体酸催化剂的分类以及研究近况[J]. 广州化工,2008,36(2):14-17.  
LIU Qing-hui, ZHAN Hong-chang, TANG Min-qing. Classification and Research Development of Solid Acid Catalyst [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2008, 36(2):14-17. (in Chinese)
- [14] 贾丽华,于宏伟,翟晓东. 氯乙酸高碳脂肪醇酯的合成[J]. 化学与粘合,2002(4):161-162.  
JIA Li-hua, YU Hong-wei, ZHAI Xiao-dong. Synthesis of Fatty Alcohol Chloroacetates [J]. Chemistry and Adhesion, 2002(4):161-162. (in Chinese)

## Process for rare earth solid super acid superacid catalyst in synthesis of Dodecyl chloroacetate

PAN Zhi-quan, MI Hao, CHENG Qing-rong

(School of Chemical Engineering&Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** To reduce the effluent discharge and reduce the cost in the process of production, the rare earth solid superacid catalyze chloroacetic acid and lauryl alcohol synthesis method was used to replace the method of Chloroacetyl chloride and lauryl alcohol condensation. The four factors affecting the esterification reaction, such as the amount of catalyst, the molar ratio of acid and alcohol, the reaction time and the used times of catalyst were studied by single factor experiment method, and the products were analyzed by gas chromatography to get the optimized process parameters. the optimum reaction conditions were obtained when lauryl alcohol of 0.09 mol was added as benchmark,  $n(\text{alcohol})/n(\text{acid})$  was 1.15 : 1,  $\omega(\text{catalyst})$  was 2.8 % (based on dodecanol), reaction temperature was 135 °C, and the reaction time was 3 h. The results show that the yield can reach 97.79% under the optimized condition; the catalyst is easy to recover through simple processing, and can be reused many times. This method is excellent for the esterification reaction because of simple operation, no environment pollution, etc.

**Key words:** rare earth solid super acid; catalyzed synthesis; dodecyl chloroacetate

本文编辑:张 瑞