

文章编号:1671-6833(2010)03-0001-04

固体超强酸催化合成氯乙酸高碳脂肪醇酯的研究

周彩荣, 石晓华, 葛成波, 王海峰

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:从节能、绿色、环保的角度出发,采用固体超强酸($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$)作为催化剂制备氯乙酸高碳脂肪醇酯,采用正交试验法,以酯化率作为考察指标,考察了5个因素对反应的影响,其影响大小的顺序为:反应时间>带水剂用量>物料比>催化剂用量>反应温度,得出了较优的反应条件为:反应温度110℃,反应时间5.5 h,物料比1:1.157($n_{\text{H}}:n_{\text{A}}$),催化剂用量4%,带水剂用量30 mL,酯化率达到87.4%。对固体超强酸催化剂的活性和再生性进行了考察,结果表明:用此固体超强酸催化合成氯乙酸高碳脂肪醇酯的活性和再生性良好。

关键词:高碳脂肪醇;氯乙酸高碳脂肪醇酯;固体超强酸;酯化反应

中图分类号: TQ223.2 **文献标识码:** A

0 引言

氯乙酸高碳脂肪醇酯是重要的有机合成中间体,是合成农药、医药、染料和表面活性剂等精细化学品的重要原料^[1],按其碳原子数的不同,性质用途各异,广泛被应用于有机合成工业中。目前合成氯乙酸高碳脂肪醇酯的方法主要有:用氯乙酰氯与醇进行反应^[2],该方法原料价格高、原料含水时易发生副反应,而且反应中还需要使用大量缚酸剂。虽然该方法产率高达94%~100%,但反应时间长达16 h以上,并且采用毒性较大的氯乙酰氯作反应试剂,氯仿作溶剂,成本高,不利于工业化生产;另一种是氯乙酸和醇在催化剂的作用下进行酯化反应^[3-4],该合成方法步骤简单,反应转化率较高,安全性好,因此具有较好的可行性。用来催化合成有机酸脂肪醇酯的催化剂有浓硫酸、固体氯化物、对甲苯磺酸、无水硫酸铜作催化剂加微波催化等^[5-7]。由于目前国内对高碳脂肪醇(特别是混合高碳脂肪醇)的开发利用还较为欠缺,笔者从节能、绿色、环保的角度出发,采用固体超强酸作为催化剂^[8-10],探讨制备氯乙酸高碳脂肪醇酯的工艺路线和工艺条件,从而指导生产,更好更有效地综合利用高碳脂肪醇。

1 实验部分

1.1 化学试剂及实验过程

碳酸钾;一氯乙酸;苯;无水乙醇,皆为市售分析纯,高碳脂肪醇(混合醇)来自于商丘工厂。

在装有温度计、搅拌器、分水器以及冷凝管的三口烧瓶中加入一定量的高碳脂肪醇、氯乙酸、固体超强酸和带水剂苯,先升温至60℃使高碳脂肪醇和氯乙酸溶解于苯液中。取出一定量样品,用标定了的0.1 mol/L左右的NaOH测定其酸值,平行测定3次,取其平均值。升温至反应温度,反应至一定时间后,停止加热和搅拌,冷却至80.1℃后,倒出反应液,称重,取出一定量样品,测定其酸值,方法同上,并按式(1)计算酯化率。用旋转蒸发器蒸出带水剂苯。加入适量的蒸馏水,用质量分数为10%的碳酸钾中和剩下多余的氯乙酸。随后用布氏漏斗进行热过滤,并对固体超强酸进行热水洗涤数次。冷却,使滤液中的有机层凝固。过滤,并对固体进行洗涤。固体产物用无水乙醇重结晶2次,然后在室温下减压干燥得到产品。测定氯乙酸酯的熔点以及红外光谱图,对反应产物进行鉴定。

酯化率 $=[(A \times m_1 - B \times m_2) \times M \times 100\%]/m$ (1)
式中: A 、 B 分别为反应前后的酸值, mol/g; m_1 为

收稿日期:2009-12-23;修订日期:2010-03-12

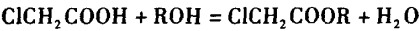
基金项目:河南省科技攻关计划资助项目(092102210177)

作者简介:周彩荣(1958-),女,江苏沐阳人,郑州大学教授,博士,主要研究方向是精细化工和基础工程数据。E-mail:zhoucairong@zzu.edu.cn.

反应前反应液质量, g; m_2 为反应后反应液质量, g; M 为高碳脂肪醇的摩尔质量, g/mol; m 为反应前加入高碳脂肪醇的质量, g.

1.2 反应原理及高碳脂肪醇的平均分子量测定

高碳脂肪醇和氯乙酸反应式为:



由凝胶色谱分析法得到, 实验所用的反应原料高碳脂肪醇由 3 种脂肪醇构成, 其摩尔分数的分布由分子量从大到小排列为: 21.03%, 77.014%, 1.955%. 由热分析法得到反应原料高碳脂肪醇混合物中的 3 种醇类的融程峰温分别为: 28.82, 39.84, 45.68 °C. 如图 1 所示.

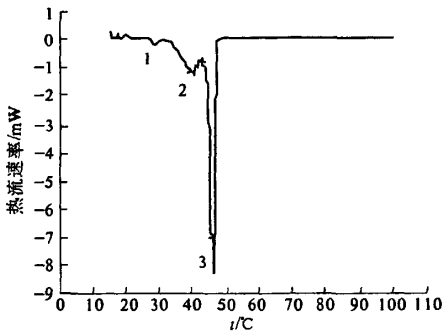


图 1 高碳脂肪醇的热分析法图
Fig. 1 The DSC curve of high-carbon alcohol

查阅相关手册^[11], 高碳脂肪醇的熔点温度伴随相对分子质量的增大而增大, 反应原料中的 3 种醇分别为 13 醇、14 醇和 16 醇. 从而可以计算得到:

高碳脂肪醇平均相对分子质量 = $200 \times 0.2103 + 214 \times 0.77014 + 242 \times 0.01955 = 212.$

1.3 实验及结果讨论

1.3.1 固体超强酸的制备^[12-14]

将一定量的 TiCl_4 (AR) 缓慢加入到一定量的约 0 °C 的水中, 出现乳白色溶液, 配制成质量分数 10% 的溶液, 将该溶液静置 12 h 以上, TiCl_4 溶液变澄清 (底部稍有白色沉淀), 取出澄清的 TiCl_4 溶液, 在室温下, 边搅拌边缓慢滴加氨水, 同时用 pH 试纸检测, 直到溶液 pH 达到 8 左右, 停止滴加和搅拌. 室温下, 老化 24 h, 用蒸馏水洗涤至无 Cl^- (用 AgNO_3 溶液检测), 过滤, 100 °C 干燥, 研细, 即得 $\text{Ti}(\text{OH})_4$. 配制一定浓度的硫酸溶液, 取一定的量放入烧杯内, 按 10 mL 酸液体/1 g 固体的比例加入上述制备的氧化物或氢氧化物, 浸渍一定的时间 (0.5 h), 并搅拌多次, 清除多余的酸液 (采用自然过滤的方法), 100 °C 干燥 12 h 后, 即得酸根/氧化物或氢氧化物. 将上述制备好的酸根/氧化物或氢氧化物, 在设定温度 470 °C 下高温焙烧 2 h, 得到 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸催化剂.

表 1 正交试验设计表及实验结果

Tab. 1 The results of the orthogonal experiment design

实验号	反应温度 /°C	反应时间 /h	物料比 ($n_{\text{酸}}:n_{\text{固}}$)	催化剂用量 /%	带水剂用量 /mL	酯化率
1	110	1.0	1:0.909	1	20	0.622
2	110	2.5	1:0.992	2	30	0.754
3	110	4.0	1:1.074	3	40	0.753
4	110	5.5	1:1.157	4	50	0.849
5	120	1.0	1:0.992	3	50	0.511
6	120	2.5	1:0.909	4	40	0.709
7	120	4.0	1:1.157	1	30	0.860
8	120	5.5	1:1.074	2	20	0.848
9	130	1.0	1:1.074	4	30	0.687
10	130	2.5	1:1.157	3	20	0.796
11	130	4.0	1:0.909	2	50	0.637
12	130	5.5	1:0.992	1	40	0.756
13	140	1.0	1:1.157	2	40	0.685
14	140	2.5	1:1.074	1	50	0.671
15	140	4.0	1:0.992	4	20	0.820
16	140	5.5	1:0.909	3	30	0.796
均值 1	0.744	0.626	0.691	0.727	0.771	
均值 2	0.732	0.733	0.710	0.731	0.774	
均值 3	0.719	0.767	0.740	0.714	0.726	
均值 4	0.743	0.812	0.797	0.766	0.667	
极差	0.025	0.186	0.106	0.052	0.107	

1.3.2 正交试验

笔者采用 5 因素 4 水平的正交试验法,对固体超强酸催化合成氯乙酸高碳脂肪醇酯的反应工艺进行筛选,确定本实验的考察因素有:反应温度、反应时间、物料比、催化剂用量、带水剂用量。正交试验设计表及结果见表 1。选择得信度 $\alpha = 0.05$,得到的方差分析见表 2。

对正交试验数据进行分析,由极差值的大小可以看出,5 个因素对实验的影响大小为:反应时间 > 带水剂用量 > 物料比 > 催化剂用量 > 反应温度;当选择信度为 $\alpha = 0.05$ 进行方差分析时,各因素的影响程度与极差分析结果相一致。由 4 个均值可以得出,5 个因素的较优条件分别是:反应温度为 110 ℃,反应时间为 5.5 h,物料醇酸摩尔比为 1:1.157,催化剂用量为 4%,带水剂用量为 30 mL。在按此条件进行了 3 组平行实验,得出其平均酯化率为 87.4%。

表 2 正交试验方差分析表

Tab.2 The variance analyse results of the orthogonal experiment

因素	偏差平方	自由度	F 比	F 临界值	显著性
温度	0.002	3	0.058	3.860	不显著
时间	0.075	3	2.184	3.860	显著
物料比	0.026	3	0.757	3.860	较显著
催化剂用量	0.006	3	0.175	3.860	不显著
带水剂用量	0.030	3	0.874	3.860	显著
误差	0.10	9			

1.3.3 催化剂的重复使用和再生考察

当反应条件为:温度 120 ℃,反应时间 2.5 h,物料醇酸摩尔比 1:0.909,催化剂用量 4%,带水剂用量 40 mL,对催化剂的重复使用^[13]进行考察。结果见表 3。

表 3 催化剂的使用寿命

Tab.3 Life of catalyzer

催化剂重复使用次数	1	2	3	4	5	6	7
酯化率/%	61.1	60.3	59	57.1	56.4	55.6	54.1

从表 3 可以看出,催化剂重复使用 7 次仍具有一定的催化活性,但其酯化率逐渐降低,催化剂活性逐渐下降。原因在于催化剂在使用过程中其表面吸附的 SO_4^{2-} 逐渐有脱附现象,同时在反应体系中的有机物会渐渐地吸附在催化剂表面上,导致其有效面积逐渐减小,尤其是覆盖在固体表面上的强酸点处,导致催化剂活性中心总数逐渐

减少,催化活性逐渐降低。

采用高温焙烧,失活催化剂上吸附的有机物会烧掉,从而又露出强酸点或活性中心,催化剂得以再生。本实验将失活的催化剂取出,进行洗涤,然后置于 500 ℃ 的高温箱式电阻炉里焙烧 3 h。取再生后的催化剂在与表 3 相同的工艺条件下进行酯化反应,其结果见表 4。

表 4 催化剂的活性比较

Tab.4 Compare of the catalytic activity

催化剂类型	新鲜催化剂	失活催化剂	再生催化剂
酯化率/%	70.9	54.1	69.7

由表 4 可知,经过高温焙烧后,催化剂基本上能恢复原有的活性。但高温也会引起催化剂上活性元素的流失,其活性不可能完全达到新鲜催化剂的活性水平。

1.4 反应产物的鉴定

取相同质量反应物高碳脂肪醇和反应产物氯乙酸高碳脂肪醇酯分别置于两个大小相同的烧杯中,取同体积的无水乙醇进行溶解,在相同的温度下进行重结晶。24 h 后,高碳脂肪醇溶液仍处于溶解状态,无固体析出,而氯乙酸高碳脂肪醇酯已有大量固体析出。

将酯化反应结束后得到的固体产品,用熔点仪测定其熔点,其反应产物的融程为:20.4 ~ 22.7 ℃,与文献报道的基本一致^[3]。进行红外光谱分析,得到氯乙酸高级脂肪醇酯的红外光谱如图 2。与文献报道的红外光谱图反应的数据一致^[3]。

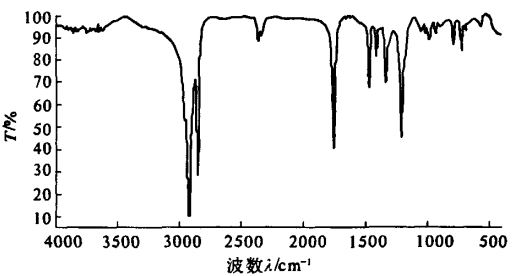


图 2 氯乙酸高级脂肪醇酯的红外光谱图

Fig.2 Infrared absorption spectroscopy for high-carbon alcohol

2 结论

(1) 确定了在酸浸液浓度 1 mol/L、干燥温度 100 ℃、焙烧温度 470 ℃、焙烧时间 2 h 下制得的 SO_4^{2-}/TiO_2 型固体超强酸能够对氯乙酸高碳脂肪醇酯的合成有着较好的催化效果。

(2)通过正交试验得到因素对实验结果的影响大小顺序为:反应时间>带水剂用量>物料比>催化剂用量>反应温度,并优化出固体超强酸对氯乙酸高碳脂肪醇酯合成的最佳工艺条件为:温度为110℃,时间为5.5h,物料醇酸摩尔比为1:1.157,催化剂用量为4%,带水剂用量为30mL,酯化率为87.4%。

(3)通过熔点测试法和红外光谱分析,确定其反应产物为目的产物氯乙酸高碳脂肪醇酯。

参考文献:

- [1] 章思规,辛忠. 精细有机化工制备手册[M]. 北京:科学技术文献出版社,1994.
- [2] MATHIAS L J, PARRISH D A STEADMAN S. Novegem - dinitrile functionalized polyesters and polyamides from malononitrile; potential piezoelectric materials[J]. Polymer Preprints, 1994,35(2):659-660.
- [3] 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.
- [4] 李伟杰,陆豫,许遵乐. SnCl₂催化合成氯乙酸长链脂肪醇酯[J]. 精细化工中间体,2005,35(5):41-42.
- [5] 陈国良. H-β沸石催化氯乙酸十二醇酯的合成[J]. 齐齐哈尔大学学报,2007,123(3):4-6.
- [6] 黄祖良,何有成. 微波辐射催化合成氯乙酸十六酯的研究[J]. 精细化工中间体 2003,33(4):18-19.
- [7] 黄恩才,刘先桥,刘诗飞,等. 蔗糖酯合成的动力学研究[J]. 郑州工业大学学报,2000,21(4):4-6.
- [8] 刘桂荣,王洪章. 固体超强酸催化剂的研究进展[J]. 江西化工,2005,3:23-27.
- [9] 刘玉婷,晏会新,尹大伟. 固体超强酸催化酯化研究进展[J]. 化学工业与工程技术,2008,29(6):24-29.
- [10] WANG X, YU C, LIU P, et al. Probing of photocatalytic surface sites on SO₄²⁻/TiO₂ solid acids by in situ FT-IR spectroscopy and pyridine adsorption[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006,79(3):339-347.
- [11] 徐宝财. 表面活性剂原料手册[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [12] 周全,石晓华,周彩荣,等. 固体超强酸催化水解1,2-环氧环己烷制备反式1,2-环己二醇[J]. 精细与专用化学品,2007,15(1):17-20.
- [13] 田部浩三. 新固体超强酸和碱及其催化作用[M]. 郑禄彬译. 北京:化学工业出版社,1992.
- [14] 周彩荣,李惠萍,蒋登高. 固体超强酸催化合成1-溴代十二烷[J]. 精细化工,2000,17(7):417-419.

Study on Preparation of High - Carbon Fatty Alcohol Ester of Chloroacetic with Solid Superacid

ZHOU Cai - rong, SHI Xiao - hua, GE Cheng - bo, WANG Hai - feng

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The High - carbon fatty alcohol ester of chloroacetic was prepared in the presence of solid superacid (SO₄²⁻/TiO₂) to aim at the energy - saving, green, environmental protection. Using the Orthogonal experimental design, the esterification ratio was used as an evaluation target, so the results showed that the affect level of five factors is reaction time > the amount of azeotropic agent > material ratio > the amount of catalyst > the reaction temperature. The esterification ratio was 87.4% in the optimum reaction conditions, such as the reaction temperature 110℃, reaction time 5.5h, material ratio ($n_{\text{alcoholate}}:n_{\text{acid}}$) 1:1.157, the amount of catalyst 4%, azeotropic agent 30 mL. The result of re - using and regeneration showed that the solid superacid can be used many times, have good catalytic activity and reproducibility.

Key words: high - carbon alcohol; high - carbon fatty alcohol ester of chloroacetic; solid superacid; esterification