

催化合成 2,4-二氯苯氧乙酸正丁酯的研究

庞仕巍,王春梅,赵晓宇,张洪杰

(哈尔滨利民农化技术有限公司,黑龙江 哈尔滨 150025)

摘要:为探索 2,4-二氯苯氧乙酸正丁酯酯化反应的最佳提取条件,以固体超强酸($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$)作为催化剂,研究了催化剂用量、反应温度及醇酸比对 2,4-二氯苯氧乙酸正丁酯酯化反应的影响。结果表明:以固体超强酸($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$)作为催化剂活性最高,其酯化反应最佳合成工艺条件为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$,即催化剂用量 0.6%、酯化反应温度 110℃、正丁醇与 2,4-二氯苯氧乙酸摩尔比 2:1,2,4-二氯苯氧乙酸的转化率达 99.87%。

关键词:2,4-二氯苯氧乙酸正丁酯;酯化反应;催化合成

中图分类号:S482.4⁺9

文献标识码:A

文章编号:1002-2767(2014)05-0070-03

2,4-二氯苯氧乙酸正丁酯为苯氧乙酸类激素型选择性除草剂,具有较强的内吸传导性。在低浓度时(<0.01%),抑制植物生长发育,导致生长出现畸形,直到死亡。其主要用于小麦、玉米田中防除一年生阔叶杂草。2,4-二氯苯氧乙酸的早期工业化生产以酯交换为主,但该工艺具有副产物多,反应时间长,能源损耗大及产品转化率低等缺点。随着化工工艺的发展,近几年来采用无机酸催化酯化反应已在国内许多厂家广泛应用,但无机酸作催化剂,具有用量大、对生产设备腐蚀严重、酯化反应终点时游离酸含量偏高等优点^[1-4]。为研制一种固体酸催化剂以满足生产需求,并优化其生产工艺。该文研究了盐酸(HCl)、硫酸(H_2SO_4)、固体超强酸($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$)作为合成 2,4-二氯苯氧乙酸正丁酯的催化剂,同时还研究了不同催化剂的用量、反应温度、原料醇酸比对酯化反应的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

供试试剂有 2,4-二氯苯氧乙酸(佳木斯黑龙江农药有限公司),正丁醇(天津市光复精细化工有限公司),HCl(天津市光复精细化工研究所), H_2SO_4 (天津市光复精细化工有限公司),以上试剂均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 超强固体酸($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$)催化剂的制备
将 20 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 500 mL 蒸馏水中,

然后在快速搅拌条件下滴加 28% 的氨水,调节溶液 pH 至 9.0,沉淀陈化 24 h,抽滤,反复用 4% 的乙酸铵洗至无 Cl^- (用 AgNO_3 溶液检验),将沉淀物在 110℃ 下干燥,得 $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。将 $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 研磨成细粉,用一定浓度的硫酸溶液浸泡,经过过滤后蒸干,450℃ 焙烧 4 h,即得到 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 催化剂。

1.2.2 酯化反应 准确称量一定量的 2,4-二氯苯氧乙酸、催化剂及正丁醇于 250 mL 四口瓶中,在四口瓶上分别按顺序连接搅拌器、温度计、分水器及回流冷凝管等实验装置。加热升温,并不断搅拌,过量的正丁醇与反应过程中生成的水共沸,经冷凝管冷凝后流入分水器。从分水器中分出生成的水,正丁醇回流到四口瓶中继续参与酯化反应。持续升温,当有回流出现时,开始计算反应时间。反应 3 h 后取样,分析游离酸质量分数,以后每隔 1 h 取一次样品,直至游离酸质量分数合格,停止反应。然后先常压再减压蒸馏出过量的正丁醇,得到 2,4-二氯苯氧乙酸正丁酯。

表 1 正交试验因素及水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal test

因素 Factors	A 温度/℃ Temperature	B 催化剂用量/% Catalyst	C 醇酸比 Ratio
1	90	0.4	1:1
2	110	0.6	2:1
3	120	0.8	3:1

1.2.3 测定项目及方法 游离酸质量分数的测定按照 GB22600-2008 进行。

2,4-二氯苯氧乙酸的反应转化率计算公式:

收稿日期:2013-11-14

第一作者简介:庞仕巍(1983-),男,黑龙江省哈尔滨市人,助理工程师,从事除草剂合成研究。E-mail: 280619607@qq.com。

$$P=\frac{M_1\times m_2\times \omega_2}{M_2\times m_1\times \omega_1}\times 100$$

式中,P 为转化率; m_1 为起始时 2,4-二氯苯氧乙酸的质量; ω_1 为起始时 2,4-二氯苯氧乙酸的质量分数; M_1 为 2,4-二氯苯氧乙酸的摩尔质量; m_2 为所得 2,4-二氯苯氧乙酸正丁酯总质量; ω_2 为所得 2,4-二氯苯氧乙酸正丁酯质量分数; M_2 为 2,4-二氯苯氧乙酸正丁酯的摩尔质量。

表 2 催化剂对酯化反应的影响

Table2 The effect of catalyst types on esterification

催化剂种类 Catalyst types	反应时间/h Time	反应终点时游离酸含量 % Free acid content	转化率 % Conversion rate
HCl	12	2.1	93.21
HCl	11	2.7	92.06
HCl	11.5	3.5	89.81
H ₂ SO ₄	8	1.7	95.96
H ₂ SO ₄	8.5	1.5	96.07
SO ₄ ²⁻ /SnO ₂	5	0.6	99.31
SO ₄ ²⁻ /SnO ₂	4	0.3	99.85
SO ₄ ²⁻ /SnO ₂	4.5	0.4	99.83

2.2 催化剂用量对酯化反应的影响

选用固体超强酸(SO₄²⁻/SnO₂)为催化剂,反应时间控制在 4.5 h,在相同的醇酸比与反应温度的条件下,研究了不同的催化剂用量对酯化反应的影响。由表 3 可知,随着催化剂用量的不断增加,2,4-二氯苯氧乙酸的转化率也随之升高。当催化剂的用量为 0.8%时,反应转化率不再提高,因此确定催化剂的用量为 0.8%。

表 3 催化剂用量对酯化反应的影响

Table 3 The effect of catalyst content on esterification

固体超强酸用量/% Solid superacid content	反应终点时 游离酸含量/% Free acid content	转化率/% Conversion rate
0.2	1.20	97.80
0.4	0.90	99.01
0.6	0.40	99.83
0.8	0.35	99.85
1.0	0.35	99.85
1.2	0.32	99.85

2 结果与分析

2.1 催化剂对酯化反应的影响

从表 2 可以看出,3 种催化剂均有一定的催化活性,转化率为 89.81%~99.85%,但 HCl 与 H₂SO₄ 反应时间过长,且转化率较固体超强酸(SO₄²⁻/SnO₂)低。固体超强酸(SO₄²⁻/SnO₂)的催化效果最好,反应时间 4 h,转化率最高,为 99.85%。

2.3 温度对酯化反应的影响

在相同的试验反应条件下,对比了不同反应温度对酯化反应的影响,从表 4 可以看出,随着反应温度的不断升高,反应结束时游离酸的含量不断下降,而 2,4-二氯苯氧乙酸的转化率逐渐升高。当反应温度大于 110℃后,转化率不再上升。因此确定酯化反应的温度在 110℃最为适合。

表 4 不同温度对酯化反应的影响

Table 4 The effect of temperature on esterification

温度/℃ Temperature	反应终点时游离酸含量/% Free acid content	转化率/% Conversion rate
95	2.70	92.06
100	1.10	97.20
105	0.80	99.20
110	0.37	99.84
115	0.35	99.85
120	0.34	99.85

2.4 不同醇酸摩尔比对酯化反应的影响

表 5 为在相同的反应条件下,不同的醇酸摩尔比对酯化反应的影响。考虑到反应转化率和正丁醇的回收成本,选择醇酸摩尔比为 2:1。

2.5 酯化反应催化条件选择

由表 6 可见,酯化反应的主要影响因素是催化剂用量和醇酸比例,其影响顺序为 $C > B > A$,通过验证试验,最终确定酯化反应的最优条件为 $A_2B_2C_2$,即催化剂用量为 0.6%、酯化反应温度为 110℃、正丁醇与 2,4-二氯苯氧乙酸摩尔比为 2:1,2,4-二氯苯氧乙酸的转化率达 99.87%。

表 5 醇酸摩尔比对酯化反应的影响

Table 5 The effect molar ratio of alcohol to acid on esterification

醇酸摩尔比 Molar ratio	反应终点时游离酸含量/% Free acid content	转化率/% Conversion rate
1.2:1	2.70	92.06
2.0:1	0.34	99.85
2.5:1	0.34	99.85
3.0:1	0.31	99.90
3.5:1	0.60	99.31
4.0:1	1.10	97.20

表 6 酯化反应正交试验结果分析

Table 6 Orthogonal test results of esterification

因素 Factors	A 温度/℃ Temperature	B 催化剂用量/% Catalyst	C 醇酸比 Ratio	转化率/% Conversion rate
1	110	0.4	1:1	88.50
2	120	0.4	2:1	89.30
3	90	0.4	3:1	92.60
4	90	0.6	1:1	89.60
5	110	0.6	2:1	99.87
6	120	0.6	3:1	98.10
7	120	0.8	1:1	89.80
8	90	0.8	2:1	92.50
9	110	0.8	3:1	99.80
K_1	91.6	90.1	89.3	
K_2	96.0	95.8	93.9	
K_3	92.4	94.0	96.8	
R	4.4	5.7	7.5	

3 结论

3 种催化剂对 2,4-二氯苯氧乙酸正丁酯的合成反应均具有一定的催化活性,其中以固体超强酸(SO_4^2-/SnO_2)的催化活性最高。以固体超强酸(SO_4^2-/SnO_2)作为催化剂,催化酯化反应的最佳合成工艺条件为,催化剂用量为 0.6%、酯化反应温度为 110℃、正丁醇与 2,4-二氯苯氧乙酸摩尔比为 2:1,2,4-二氯苯氧乙酸的转化率达 99.87%。

参考文献:

- [1] 胡建平,储伟,邱发礼. 固体酸催化乙酸丁醇酯化反应的研究[J]. 精细化工,2000(5):269-273.
- [2] 陈丹云,王敬平,柏艳. 乙酸异戊酯合成研究进展[J]. 湖北化工,2001(6):8-10.
- [3] 田部浩三著. 超强酸与超强碱[B]. 催圣范,译. 北京:化学工业出版社,1986.
- [4] 德尔蒙 B. 催化剂制备[B]. 江仁,译. 北京:化学工业出版社,1985.

Study on Catalytic Synthesis of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid N-Butyl

PANG Shi-wei, WANG Chun-mei, ZHAO Xiao-yu, ZHANG Hong-jie

(Limin Agrochemical Technology Company Limited, Harbin, Heilongjiang 150025)

Abstract: In order to explore best extraction conditions of 2,4-D butylate esterification, taking solid super acid as catalyst, the effects of temperature, catalyst, ratio of alcohol to acid on 2,4-D butylate esterification were studied. The results showed that: the optimum reaction conditions of esterification was $A_2B_2C_2$, that's the amount of catalyst was 0.6%, reaction temperature was 110℃ and the molar ration of alcohol and acid was 2:1, the conversion rate of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid reached 99.87%.

Key words: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid n-butyl; esterification; catalytic synthesis