

工艺·设备

过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)的合成工艺研究

于磊¹,李庆朝¹,马振宇¹,黄存影¹,李元杰²,刘希霖¹

(1. 山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 阳谷 266061; 2. 山东省科学院, 山东 济南 250013)

摘要:研究过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)(DCBP)的合成工艺。以氢氧化钠、过氧化氢和2,4-二氯苯甲酰氯作为主要原料,以氯仿作为反应的有机溶剂,在一定温度下完全反应,再以甲醇作为产物的惰性溶剂,进行溶析结晶与降温结晶相结合的重结晶过程,可得到高纯度的粉末状DCBP。合成DCBP的优化工艺条件为:氢氧化钠/过氧化氢/2,4-二氯苯甲酰氯物质的量比为2.4/1.2/2,反应温度为5~10℃,氯仿/2,4-二氯苯甲酰氯质量比为4/1,甲醇/2,4-二氯苯甲酰氯质量比为2.5/1,降温结晶温度为-15℃。在优化工艺条件下DCBP的收率为85.83%,纯度为99.78%,粒径小于50 μm。

关键词:过氧化双(2,4-二氯苯甲酰);合成工艺;降温结晶;溶析结晶;收率;纯度

中图分类号:TQ223.8

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)04-0300-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.04.0300



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)(DCBP)是一种二酰基有机过氧化物,又名2,4-二氯过氧化苯甲酰。DCBP用途广泛:用作硅橡胶的硫化剂^[1],用于硅橡胶制品等的生产^[2-3];用作不饱和聚酯树脂的常温固化引发剂,广泛用于玻璃钢制品、人造大理石、汽车、聚酯家具、工艺铸造、油漆等的生产,特别是用于低温下快速固化的树脂锚杆时,与引发剂过氧化二苯甲酰相比,可使树脂的固化时间缩短85%以上^[4-7];还可用于低压电力电缆橡胶材料、高性能氟橡胶复合材料以及石油平台专用耐油阻燃电缆等的生产。

本工作主要研究DCBP的合成工艺。

1 反应原理

目前国内外合成DCBP的主要方法为:在低温条件下将过氧化氢溶液加入到氢氧化钠溶液中,生成过氧化钠溶液;然后在搅拌条件下先加入相转移催化剂,再滴加2,4-二氯苯甲酰氯,以生成DCBP^[8-10];经冷却、过滤、洗涤,得到DCBP

产品。

合成DCBP的反应原理和副反应分别如图1和2所示。

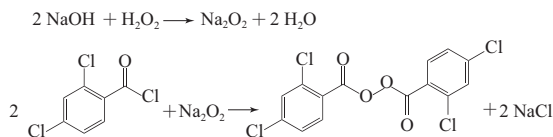


图1 合成DCBP的反应原理

Fig. 1 Reaction principle for synthesis of DCBP

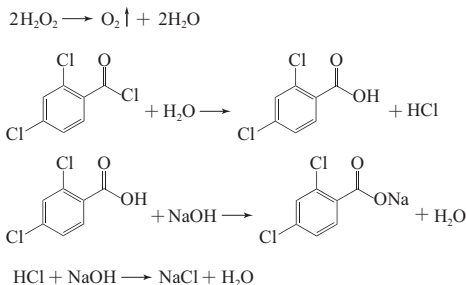


图2 合成DCBP的副反应

Fig. 2 Side reactions for synthesis of DCBP

作者简介:于磊(1991—),女,山东阳谷人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶助剂的研发工作。

E-mail:18363569583@163.com

引用本文:于磊,李庆朝,马振宇,等.过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)的合成工艺研究[J].橡胶工业,2023,70(4):300-304.

Citation: YU Lei, LI Qingchao, MA Zhenyu, et al. Study on synthesis process of bis(2,4-dichlorobenzoyl) peroxide[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(4): 300-304.

由于2,4-二氯苯甲酰氯极易水解,在2,4-二氯苯甲酰氯滴加过程中会生成大量的副产物2,4-二氯苯甲酸,从而降低DCBP的纯度和收率^[11-13]。另外,用这种方法合成的DCBP产品为颗粒状,粒径较大,而且生产过程中会产生大量合成母液及洗涤水,废水中含有水溶性的氢氧化钠、氯化钠、2,4-二氯苯甲酸钠,从而造成严重的环境污染^[14-15]。

2 实验

2.1 主要原料

氢氧化钠溶液(质量分数为32%,工业纯)、过氧化氢溶液(质量分数为27.5%,工业纯)、2,4-二氯苯甲酰氯(质量分数为99%,分析纯)、氯仿(质量分数为99.8%,分析纯)、甲醇(质量分数为99.6%,分析纯),市售品。

2.2 工艺步骤

将氢氧化钠溶液加入1 L带夹套的玻璃反应釜中,降温,将过氧化氢溶液滴加到反应釜中(氢氧化钠与过氧化氢物质的量比为2/1),反应30 min得到过氧化钠溶液;将211.58 g的2,4-二氯苯甲酰氯溶解在氯仿中得到均一稳定的2,4-二氯苯甲酰氯溶液,将其缓慢滴加到过氧化钠溶液中,反应2 h;用分液漏斗分液,得到有机层溶液,将其加入到低温下惰性溶剂甲醇中,经过溶析结晶和降温结晶的双重结晶析出DCBP;经过滤、干燥,得到高纯度的白色粉末状DCBP产品。

3 结果与讨论

3.1 氢氧化钠用量

在反应温度为5~10℃、氢氧化钠与过氧化氢物质的量比为2.4/1.2、氯仿/2,4-二氯苯甲酰氯质量比为3/1、甲醇/2,4-二氯苯甲酰氯的质量比为2/1、降温结晶温度为-10℃的条件下,考察氢氧化钠用量对DCBP收率及纯度的影响,试验结果见图3。

从图3可以看出,当氢氧化钠/2,4-二氯苯甲酰氯物质的量比为2.4/2时,DCBP的合成效果最好、品质最优,收率为80.17%,纯度为99.52%。分析认为:虽然2,4-二氯苯甲酰氯遇水极易水解而生成2,4-二氯苯甲酸和氯化氢,使DCBP的收率和

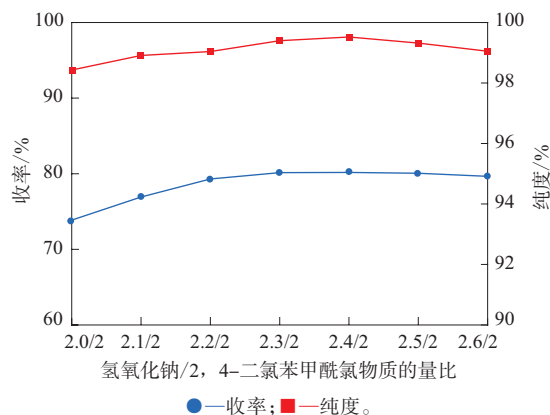


图3 氢氧化钠用量对DCBP收率和纯度的影响

Fig. 3 Effect of sodium hydroxide dosages on yields and purities of DCBP

纯度降低,但过量的氢氧化钠为反应体系提供了一个碱性环境,从而抑制了2,4-二氯苯甲酰氯的水解;然而当氢氧化钠用量过大时,过量的氢氧化钠会对DCBP的结构造成破坏,使得DCBP的纯度下降。

3.2 反应温度

在氢氧化钠/过氧化氢/2,4-二氯苯甲酰氯物质的量比为2.4/1.2/2、氯仿/2,4-二氯苯甲酰氯质量比为3/1、甲醇/2,4-二氯苯甲酰氯质量比为2/1、降温结晶温度为-10℃的条件下,考察反应温度对DCBP收率及纯度的影响,试验结果见图4。

从图4可以看出,当反应温度为5~10℃时,DCBP的收率和纯度均较高,DCBP的最高收率为80.17%,最高纯度为99.52%,这表明低温环境有

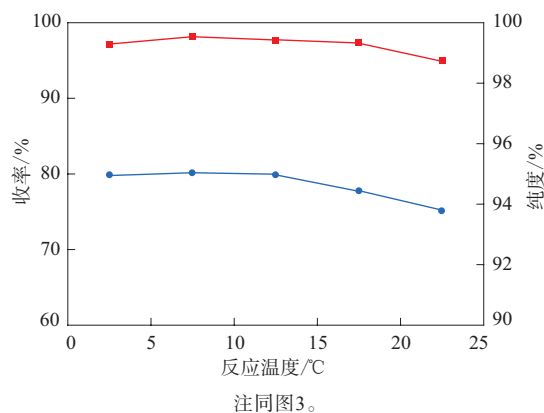


图4 反应温度对DCBP收率和纯度的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperatures on yields and purities of DCBP

利于DCBP的合成。这是由于较高温度环境会加速过氧化氢的分解和2,4-二氯苯甲酰氯的水解,从而导致反应物的转化率和DCBP的纯度降低。同时,反应温度的升高也会造成DCBP中自由基断开,使DCBP的质量下降。但当反应温度为0~5℃时,较低的温度环境会降低反应速率,减缓2,4-二氯苯甲酰氯与过氧化钠的反应,从而加剧了2,4-二氯苯甲酰氯的水解,使得反应物的转化率和DCBP的纯度均偏低。

3.3 氯仿用量

在氢氧化钠/过氧化氢/2,4-二氯苯甲酰氯物质的量比为2.4/1.2/2、反应温度为5~10℃、甲醇/2,4-二氯苯甲酰氯质量比为2/1、降温结晶温度为-10℃的条件下,考察有机溶剂氯仿用量对DCBP收率及纯度的影响,试验结果见图5。

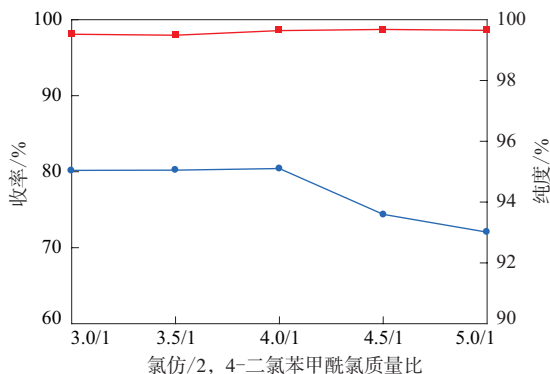


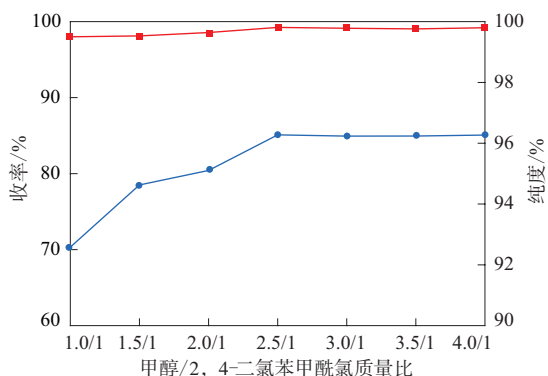
图5 氯仿用量对DCBP收率和纯度的影响
Fig. 5 Effect of chloroform dosages on yields and purities of DCBP

从图5可以看出,当氯仿/2,4-二氯苯甲酰氯质量比为4/1时,DCBP的收率最高(80.42%),纯度较高(99.64%)。有机溶剂氯仿的添加使极易水解的2,4-二氯苯甲酰氯分子外层包裹一层疏水的防护层,抑制了2,4-二氯苯甲酰氯的水解,同时氯仿可以溶解大部分有机杂质,提高了DCBP的纯度。当氯仿用量继续增大,溶解在氯仿中的DCBP增多,从而使DCBP的收率降低。

3.4 甲醇用量

在氢氧化钠/过氧化氢/2,4-二氯苯甲酰氯物质的量比为2.4/1.2/2、反应温度为5~10℃、氯仿/2,4-二氯苯甲酰氯质量比为4/1、降温结晶温

度为-10℃的条件下,考察惰性溶剂甲醇用量对DCBP收率及纯度的影响,试验结果见图6。



注同图3。

图6 甲醇用量对DCBP收率和纯度的影响

Fig. 6 Effect of methanol dosages on yields and purities of DCBP

从图6可以看出,当甲醇/2,4-二氯苯甲酰氯质量比为2.5/1时,DCBP的收率为85.10%,纯度为99.81%,合成效果最好。由于DCBP在氯仿中的溶解性较大,而微溶于甲醇,甲醇在此时起到了溶析结晶中惰性溶剂的作用,使得到的DCBP粒径偏小,其呈粉末状,且纯度偏高。当甲醇用量偏小时,不足以使DCBP完全重结晶析出,因此其收率较低;当甲醇用量持续增大,DCBP的收率和纯度达到峰值后趋于稳定。

3.5 降温结晶温度

在氢氧化钠/过氧化氢/2,4-二氯苯甲酰氯物质的量比为2.4/1.2/2、反应温度为5~10℃、氯仿/2,4-二氯苯甲酰氯质量比为4/1、甲醇/2,4-二氯苯甲酰氯质量比为2.5/1的条件下,考察降温结晶温度对DCBP收率及纯度的影响,试验结果见图7。

从图7可以看出:随着降温结晶温度的降低,DCBP的收率先升高后略降低,纯度升高;当降温结晶温度为-15℃时,DCBP的收率最高,达到85.83%,纯度较高,达到99.78%。这是因为随着降温结晶温度的降低,DCBP在溶剂中的溶解度会降低,当溶液达到饱和时,多余的DCBP就会析出。同时,低温的重结晶环境抑制了晶粒的长大,使得到的DCBP粒径偏小,呈粉末状。随着降温结晶温度的升高,DCBP和有机杂质的溶解度均升

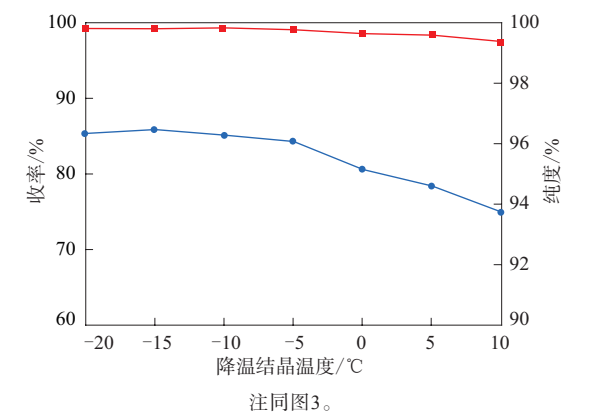


图7 降温结晶温度对DCBP收率和纯度的影响
Fig. 7 Effect of cooling crystallization temperatures on yields and purities of DCBP

高,使DCBP的收率和纯度降低。

3.6 优化工艺条件及DCBP质量

综上所述,得到合成DCBP的优化工艺条件为:氢氧化钠/过氧化氢/2,4-二氯苯甲酰氯物质的量比为2.4/1.2/2,反应温度为5~10℃,氯仿/2,4-二氯苯甲酰氯质量比为4/1,甲醇/2,4-二氯苯甲酰氯质量比为2.5/1,降温结晶温度为-15℃。

对在优化工艺条件下合成的DCBP的质量与在传统工艺条件下合成的DCBP进行对比,结果见表1。

表1 优化工艺条件与传统工艺条件下合成的DCBP的质量对比			
Tab.1 Comparison of qualities of DCBP synthesized under optimized process condition and traditional process condition			
工艺条件	外观	收率/%	纯度/%
传统工艺条件	白色或略带黄色颗粒	89.94	98.03
优化工艺条件	白色粉末	85.83	99.78

从表1可以看出,与传统工艺条件下合成的DCBP相比,优化工艺条件下合成DCBP的粒径更小,呈粉末状,纯度更高,但收率相对偏低。这是由于有机溶剂抑制了2,4-二氯苯甲酰氯的水解,使得反应物的转化率和DCBP的纯度升高,但有部分DCBP溶解在有机溶剂中,从而使得DCBP的收率偏低。同时溶析结晶与降温结晶相结合的重结晶方式,使得DCBP的粒径更小。

在优化工艺条件下所合成的DCBP的粒径分布如图8所示。

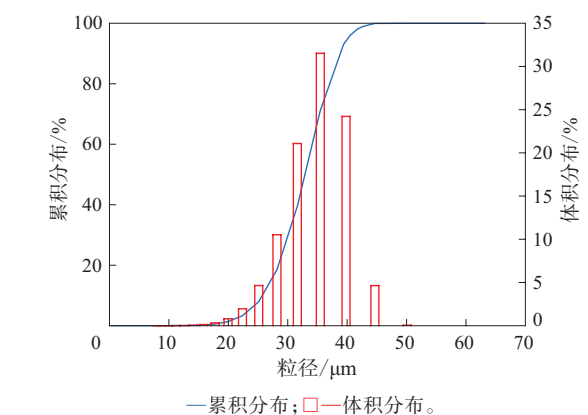


图8 优化工艺条件下合成的DCBP的粒径分布
Fig. 8 Particle size distributions of DCBP synthesized under optimized process condition

从图8可以看出,在优化工艺条件下合成的DCBP的粒径分布比较均匀,且粒径小于50 μm。

4 结论

以氢氧化钠、过氧化氢和2,4-二氯苯甲酰氯作为主要原料,以氯仿作为反应的有机溶剂,在一定温度下进行完全反应,再以甲醇作为产品的惰性溶剂,进行溶析结晶与降温结晶相结合的重结晶过程,可得到高纯度、粉末状的DCBP。

合成DCBP的优化工艺条件为:氢氧化钠/过氧化氢/2,4-二氯苯甲酰氯物质的量比为2.4/1.2/2,反应温度为5~10℃,氯仿/2,4-二氯苯甲酰氯质量比为4/1,甲醇/2,4-二氯苯甲酰氯质量比为2.5/1,降温结晶温度为-15℃。

在优化工艺条件下合成的DCBP收率为85.83%,纯度为99.78%,粒径小于50 μm。

参考文献:

[1] 刘琳,金磊. 苯基硅橡胶在航空航天领域的应用研究[J]. 橡胶工业,2020,67(2):119-122.
LIU L, JIN L. Study on aerospace application of MVPQ[J]. China Rubber Industry,2020,67(2):119-122.

[2] 陈子涛,黄嘉栋,朱春生,等. 高温硅橡胶固化剂——过氧化双-2,4-二氯苯甲酰[J]. 化学世界,1988,29(2):58-60.
CHEN Z T, HUANG J D, ZHU C S, et al. High temperature silicone rubber curing agent—bis-2,4 dichlorobenzoyl peroxide[J]. Chemical World, 1988, 29(2):58-60.

[3] 张娟,王健周. 过氧化物型硅橡胶胶管的制备工艺[J]. 有机硅材料,2000,14(3):18-19.

- ZHANG J, WANG J Z. Fabrication of silicone rubber pipe vulcanized with peroxide[J]. *Silicone Materials*, 2000, 14(3): 18-19.
- [4] 倪啟化, 侯永正, 翟少华, 等. 2,4-二氯过氧化苯甲酰的制造方法[P]. 中国:CN 101619035B, 2012-06-06.
- [5] 徐润, 韩国强. 2,4-二氯过氧化苯甲酰合成新工艺研究[J]. *现代化工*, 1992, 12(2): 31-33.
- XU R, HAN G Q. A novel process for synthesis of 2,4-dichlorobenzoyl peroxide[J]. *Modern Chemical Industry*, 1992, 12(2): 31-33.
- [6] 钟国清. 过氧化苯甲酰的制备及其在面粉工业中的应用[J]. *粮食与饲料工业*, 1996(2): 11-12.
- ZHONG G Q. Preparation of benzoyl peroxide and its application in the flour industry[J]. *Cereal & Feed Industry*, 1996(2): 11-12.
- [7] 慕卫东. 连续法生产过氧化苯甲酰工艺技术研究[J]. *热固性树脂*, 1997, 12(4): 26-28.
- MU W D. Research on continuous production of benzoyl peroxide technology[J]. *Thermosetting Resin*, 1997, 12(4): 26-28.
- [8] 许淑文, 许春生, 黄敏康. 过氧化苯甲酰新工艺研究[J]. *广东化工*, 1999, 26(2): 63-71.
- XU S W, XU C S, HUANG M K. Research of new technology for synthesis of peroxide dibenzoyl[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 1999, 26(2): 63-71.
- [9] 苏国钧, 肖鹏峰, 李松青, 等. 过氧化苯甲酰的合成[J]. *湘潭大学自然科学学报*, 1998, 20(4): 68-70.
- SU G J, XIAO P F, LI S Q, et al. Study on a new synthetic method of benzoyl peroxide[J]. *Journal of Xiangtan University (Natural Science Edition)*, 1998, 20(4): 68-70.
- [10] 张志炳. 过氧化苯甲酰生产新方法[P]. 中国:CN 1065263A, 1992-10-14.
- [11] 段海宝, 崔春伟, 蔡国成, 等. 过氧化苯甲酰合成新工艺的工业化研究[J]. *化工进展*, 2003, 22(3): 293-294.
- DUAN H B, CUI C W, CAI G C, et al. New method for synthesis of benzoyl peroxide[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2003, 22(3): 293-294.
- [12] 汪祖模, 徐玉珮, 徐寿昌, 等. 过氧化二苯甲酰的合成新工艺[J]. *化学世界*, 1981, 22(10): 10-13.
- WANG Z M, XU Y P, XU S C, et al. New process for the synthesis of benzoyl peroxide [J]. *Chemical World*, 1981, 22(10): 10-13.
- [13] 范娟. 过氧化苯甲酰的制备方法探讨[J]. *应用化工*, 2002, 31(6): 1-2.
- FAN J. Discussion about preparation of benzoyl peroxide[J]. *Applied Chemical Industry*, 2002, 31(6): 1-2.
- [14] 王敏文, 王建峰, 司双喜, 等. 一种过氧化苯甲酰的制备方法[P]. 中国:CN 102558010A, 2012-07-11.
- [15] 应立, 应志耀. 一种过氧化二苯甲酰的制备方法[P]. 中国:CN 109761870A, 2019-05-17.

收稿日期: 2022-12-08

Study on Synthesis Process of Bis (2,4-dichlorobenzoyl) peroxide

YU Lei¹, LI Qingchao¹, MA Zhenyu¹, HUANG Cunying¹, LI Yuanjie², LIU Xilin¹

(1. Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 266061, China; 2. Shandong Academy of Sciences, Jinan 250013, China)

Abstract: The synthesis process of bis (2,4-dichlorobenzoyl) peroxide (DCBP) was studied. The synthesis reaction was carried out at a certain temperature by using sodium hydroxide, hydrogen peroxide and 2,4-dichlorobenzoyl chloride as the main raw materials, and using chloroform as the solvent. After the reaction was completed, high purity powder DCBP could be obtained through the recrystallization process which included dissolution crystallization and cooling crystallization steps by using methanol as the inert solvent of the product. The optimum process conditions of DCBP synthesis were as follows: the molar ratio of sodium hydroxide/hydrogen peroxide/2,4-dichlorobenzoyl chloride was 2.4/1.2/2, the reaction temperature was 5~10 °C, the mass ratio of chloroform/2,4-dichlorobenzoyl chloride was 4/1, the mass ratio of methanol/2,4-dichlorobenzoyl chloride was 2.5/1, and the cooling crystallization temperature was -15 °C. Under the optimum process conditions, the yield of DCBP was 85.83%, the purity reached 99.78%, and the particle size was less than 50 μm.

Key words: bis (2,4-dichlorobenzoyl) peroxide; synthesis process; cooling crystallization; dissolution crystallization; yield; purity