

双(三氯甲基)碳酸酯的合成工艺研究

齐庆莹¹, 童国通², 汪 澜¹

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018; 2. 杭州职业技术学院, 杭州 310018)

摘要: 研究在无溶剂无引发剂条件下, 采用特制反应器, 以碳酸二甲酯为原料, 经光氯化反应合成双(三氯甲基)碳酸酯的新工艺。分析了光氯化的反应机理, 研究了光强、温度以及通氯量对反应的影响。确定最佳工艺条件为光强 1 mW/cm^2 , 反应温度前期 40°C , 后期 80°C , 通氯量 450 ml/min , 在此条件下反应时间 5 h , 产品产率 95% , 含量 99% 以上。产品结构由熔点和红外光谱确证。

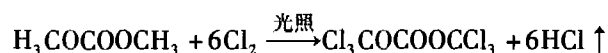
关键词: 双(三氯甲基)碳酸酯; 无溶剂; 无引发剂; 光氯化; 合成

中图分类号: TQ225.22 **文献标识码:** A

0 前言

光气是一种重要的化工原料, 在生产中应用十分广泛, 但由于光气的剧毒性, 在运输和贮存方面存在极大的危险, 使用上受到限制。双(三氯甲基)碳酸酯(俗称三光气, 简称 BTC), 在工业上仅当一般有毒物处理, 是一种使用安全、运输贮存方便的固体化学品。BTC 在亲核试剂的存在下, 几乎可以在所有的光气参与的反应中实现替代, 是一种理想的光气替代品, 在农药、医药、染料、高分子材料等有机合成领域得到了广泛的应用。

BTC 于 1880 年由德国科学家 Councler 首次合成, 至今已有 100 多年的历史, 但一些适于实验室和工业化制备 BTC 的方法也只在近十年间才有报道。如 Eckert 等^[1] 以四氯化碳为溶剂, 外浴 $10 \sim 20^\circ\text{C}$ 冷却搅拌和光照条件下合成 BTC; Bacaloglu 等用内照紫外光源, 加入引发剂 AIBN 制备 BTC^[2]; Falb 等改进了 Eckert 的方法, 改用内冷却装置, 合成了 BTC^[2]; 董志勇^[3] 等用装有冷凝管的三口烧瓶, 采用外照光氯化制备 BTC; 姚日生等^[4] 用 BPO 作引发剂采用本体光氯化方法合成 BTC; 徐子成等^[5] 使用催化剂, 加热进行光氯化反应制备 BTC。这些方法大多以碳酸二甲酯为原料光氯化合成 BTC, 根据自由基的引发方式、反应介质和反应器的选择, 方法分成两大类: 溶剂法和本体法。溶剂法, 即以四氯化碳为溶剂, 光引发氯化合成 BTC; 本体氯化法, 是在无溶剂条件下, 通过引发剂引发、催化剂热引发等方式氯化合成 BTC。溶剂法由于 CCl_4 对环境造成污染使用受到限制, 本体氯化法由于引发剂和催化剂的加入影响产品纯度。本文提出了在无溶剂无引发剂条件下, 采用内冷外照式特制反应器, 进行彻底的光氯化反应制备 BTC 的方法。反应方程式为:



1 实验部分

1.1 实验原料

碳酸二甲酯, 液氯, $30\% \text{ NaOH}$ 溶液, 均为工业级。

1.2 实验仪器

特制氯化反应器,氯气钢瓶,125 W 紫外灯,TN-2340 紫外辐照计,低温浴槽,WRS-1A 数字熔点仪,傅立叶红外分析仪(FTIR)。

1.3 实验方法

在一装有紫外灯,通氯管,内部盘管冷却的特制氯化反应器内,加入 90 g 碳酸二甲酯,光照活化 20 min 后通氯。氯化前期反应放热量大,控制合适通氯量使反应平稳快速进行,温度不超过 40℃。随着反应进行,反应体积不断增大,反应液变稠,升高温度至 80℃。当反应器内充满黄绿色气体可初步判断反应已近终点,继续反应 1h,整个反应历时约 5 h。反应生成的氯化氢及过量氯气由 30% NaOH 溶液吸收。反应结束后停止通氯,吹氮气,冷却结晶得白色固体,产品收率 95%,含量 99%。

1.4 分析测试

1.4.1 熔点测试

采用 WRS-1A 型数字熔点仪,产品充分研细后填充毛细管(一端封口)至 5 mm,重复测 3 次,计平均值。

1.4.2 红外光谱测试

采用 PE Instrument Spectrum one FT-IR 红外光谱仪,产品研碎后制成 KBr 压片测定。

1.4.3 含量测定

在碱性条件下,双(三氯甲基)碳酸酯分解,然后用盐酸标准溶液滴定过量的碱,计算出该产品的含量。

称取研细的试样 0.15 ~ 0.2 g,精确至 0.0001 g,置于 250 ml 碘量瓶中,准确加入 0.50 mol/L NaOH 溶液 20 ml,加入 20 ml 蒸馏水,盖好塞子水封。把碘量瓶置于 (60 ± 1)℃ 的恒温水浴中,不断搅拌,直至试样完全溶解。加入 2 滴酚酞指示剂用 0.5 mol/L 盐酸标准溶液滴定至终点,溶液由红色变为无色。消耗盐酸体积为 V_1 /ml,再滴入 10 滴溴甲酚绿—甲基红指示剂,继续用 0.5 mol/L 盐酸标准溶液,滴定至终点,溶液由绿色变为酒红色,读出滴定管的读数为 V_2 /ml。

同时做空白试验,消耗盐酸体积为 V_0 /ml。

以质量分数表示双(三氯甲基)碳酸酯($C_3Cl_6O_3$)含量 X_1 ,按式(1)计算。

$$X_1 = \frac{[(V_0 - V_1) - (V_2 - V_1)] \times C \times 0.29667}{6 \times m} \times 100 \quad (1)$$

式中: V_0 —空白试验所消耗盐酸标准溶液的体积/ml;

V_1 —酚酞作指示剂,所消耗盐酸标准溶液的体积/ml;

V_2 —溴甲酚绿—甲基红指示剂时,所消耗盐酸标准液的体积/ml;

C —盐酸标准液的浓度/(mol/L);

m —试样的质量/g;

6—试样中 Cl 原子的个数;

0.29667—与 1.0 ml 盐酸标准溶液 [$C(\text{HCl}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示双(三氯甲基)碳酸酯的质量。

2 结果与讨论

2.1 双(三氯甲基)碳酸酯的结构表征

产品熔点测试取 3 次结果的平均值为 79 ~ 81℃,与文献[2]相符。

红外谱图(图 1)显示 1824.49 cm^{-1} 处的强吸收峰是羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,1178.70 cm^{-1} 处的强吸收峰是酯基 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动,814.41 cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{Cl}$ 的伸缩振动,由此产品结构得以确定。

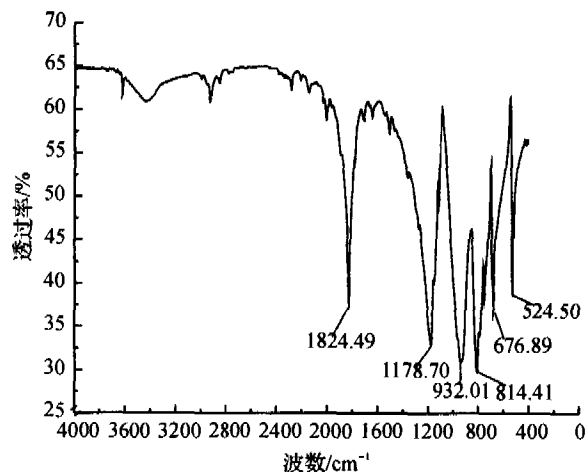


图 1 双(三氯甲基)碳酸酯的红外光谱图

2.2 光照强度的影响

碳酸二甲酯和氯气在光引发下进行的氯化反应,为自由基链式反应。 Cl_2 在光的作用下,可吸收能量而裂解为氯自由基,活泼的氯自由基与碳酸二甲酯碰撞,取代碳酸二甲酯分子中的一个氢原子,形成氯化氢分子和新的自由基,新的自由基与氯分子碰撞,取代氯原子成为一氯碳酸二甲酯和新的氯自由基,自由基链式反应如此反复进行直至原料耗尽。由此可见自由基链式反应与光照强度有着密切的关系。实验通过调整光源功率和距离来调整光强,采用 TN-2340 紫外辐照计测定光强,不同光强下的反应见表 1。结果表明在反应温度(40°C)和通氯量(450 ml/min)相同的条件下,增加光强可以加快氯化反应速度,缩短反应时间。

2.3 通氯量的影响

在一定的光照强度 1 mW/cm^2 ,反应温度 40°C 的条件下,调整反应通氯量进行了试验。实验表明通氯量的改变对反应产生一定影响,结果见表 2。

适当加大通氯量有利于缩短反应时间,但是通氯量过大,则可能导致氯气来不及反应即进入吸收系统,从而造成原料的浪费和吸收系统的负担。通过实验确定通氯量 450 ml/min 为宜。

2.4 反应温度的影响

氯通量为 450 ml/min ,在一定的光照强度(1 mW/cm^2)下,调整反应温度进行试验,实验结果见表 3。光氯化反应经过短暂的诱导期后,反应速度加快,放热量较大,实验采用特制内冷式反应器,控制反应温度,保证反应快速平稳进行。实验发现反应温度升高,反应时间缩短,这是由于光氯化反应中,光量子效率随温度升高而增大,升高温度有利于提高反应速度。但是在反应前期反应温度太高,会加大碳酸二甲酯的挥发,影响产品收率,增加反应的不安全因素。通过实验优化确定反应温度为 40°C 。

核磁共振跟踪碳酸二甲酯的氯化过程显示,氯化是分步进行的,氯化机理如图 2。

说明碳酸二甲酯中的 6 个氢原子是被氯原子逐一取代的。氯原子的引入,显著地降低了氯原子被进一步取代的反应性,如 OCH_2Cl 的活性是 OCHCl_2 的 10 倍,从另一角度也可以说明氯化反应的后期为慢速反应,所以反应后期的氯气的吸收速度显著降低,需要适当提高温度,以利于反应的彻底进行。反应后期温度升至 80°C ,碳酸二甲酯经彻底的光氯化反应后,最后反应器内仅有唯一的产品双(三氯甲基)碳酸酯。

3 结论

由碳酸二甲酯制备 BTC 为光催化下的自由基反应,光氯化反应速度与紫外光照强度成正比。增加通氯量和升高温度有利于提高反应速度,但出于反应安全和产品收率的考虑,确定最佳工艺条件为光强 1 mW/cm^2 ,反应温度前期 40°C ,后期提高到 80°C ,通氯量 450 ml/min ,在此条件下反应时间约 5 h,制备的 BTC 收率为 95%,含量达 99%,产品结构由熔点和红外得以确证。

表 1 光照强度对反应的影响

| 光照强度/ $(\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2})$ | 反应时间/h |
|--|--------|
| 1.00 | 5 |
| 0.50 | 9 |
| 0.25 | 18 |

表 2 通氯量对反应的影响

| 通氯量/ $(\text{ml} \cdot \text{min}^{-1})$ | 反应时间/h |
|--|--------|
| 450 | 5 |
| 220 | 10 |
| 120 | 20 |

表 3 反应温度对反应的影响

| 反应温度/ $^\circ\text{C}$ | 反应时间/h |
|------------------------|--------|
| 5 | 7.5 |
| 10 | 6.5 |
| 20 | 6.0 |
| 40 | 5.0 |

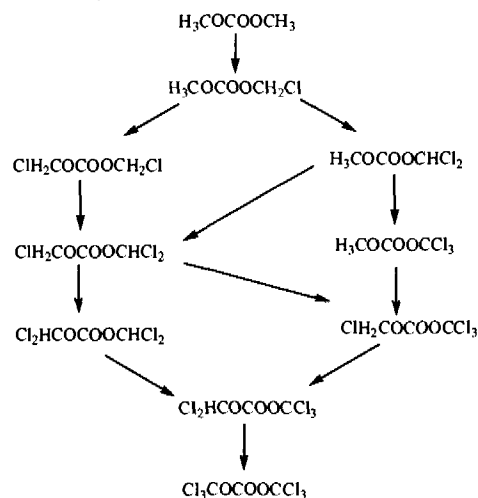


图 2 氯化反应机理图

参考文献:

- [1] Eckert H, Forster B. Triphosgene, a crysalline phosgene substitute[J]. *Angew. Chem.* 1987, 26(9): 894.
[2] 王正平, 刘天才. 三光气的合成及应用[J]. *化工进展*, 2002, 21(3): 172-174.
[3] 董志勇, 申倩, 张序红, 等. 三聚光气的合成和应用[J]. *天津化工*, 2001(2): 28.
[4] 姚日生, 柴多里, 韩效钊. 碳酸二甲酯本体氯化反应合成固体光气[J]. *湖南化工*, 1999, 29(5): 20-21.
[5] 徐子成, 毛福华, 张慧文, 等. 三氯甲基碳酸酯(三光气)的合成及其应用[J]. *上海化工*, 1994. 19(4): 4-6.

Study on Synthetic Technology of Bis(trichloromethyl) Carbonate

QI Qing-ying¹, TONG Guo-tong², WANG Lan¹

(1. College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Hangzhou Vocational and Technical College, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper a new method to prepare Bis(trichloromethyl) carbonate with dimethyl carbonate is introduced. The product is prepared in a special made reactor based on the solventless and initiatorless photochlorination. The mechanism of light chlorination and the varied factors which affect the reaction are studied. The optimum reaction conditions are as follows: light quantum is $1\text{mW}/\text{cm}^2$, the primary reaction temperature is 40°C , the latter 80°C , chlorine flow is $450\text{ml}/\text{min}$. Under the conditions, the reaction time is 5h, the yield is 95%, the purity is 99%. The product is confirmed by melt point and IR.

Key words: Bis(trichloromethyl) carbonate; Solventless; Initiatorless; Light chlorination; Synthesis

(责任编辑: 许惠儿)

(上接第400页)

Fuzzy Comprehensive Assessment about Decision of Developing New Products of Textile Enterprises

LUO Bing-jin

(Zhejiang Textile-Fashion College, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract: The evaluating index system of developing new textile products is formed according to features of textile products and decision of developing is assessed by multi-level fuzzy evaluation, which provides evidences for making decisions of developing new textile products.

Key words: Textile products; Fuzzy collective; Comprehensive assessment

(责任编辑: 马春晓)