

硝酸异丙酯制备工艺研究

奚美珏

(南京理工大学, 南京 210094)

摘要 采用硝酸酯化法,在尿素和硝酸铵存在时,于100℃下将异丙醇硝化制取硝酸异丙酯,得率可达85%以上,纯度可达98%以上。

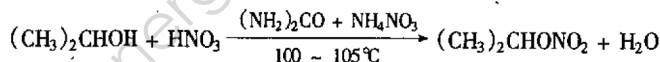
关键词 硝化 硝酸异丙酯 异丙醇 制备工艺

中图法分类号 O621.255.4 O623.426

1 引言

由于异丙醇的价格比正丙醇便宜,作者在硝酸正丙酯制备的基础上^[1],进一步研究了硝酸异丙酯的合成工艺,达到了降低成本的目的。

硝酸异丙酯的用途与硝酸正丙酯相同^[1]。但硝酸异丙酯的物化性质和制造方法与硝酸正丙酯有一定的差异。硝酸异丙酯的沸点为101~102℃,相对密度为1.036,且由于异丙醇分子中含有仲羟基,其硝化较为困难^[2]。目前制法主要有:(1)硝酸银和卤化烷反应制备法^[2]; (2)硝硫混酸硝化法^[3,4]; (3)采用高温硝化,同时加入尿素和硝酸铵以抑制高温硝化时的氧化反应^[5~7]。本研究采用(3)法,即:



此法原料便宜,工艺简单,废酸易处理,适合于工业生产。

2 实验与结果

2.1 主要原料及其规格

除硝酸为工业品(85%左右)外,异丙醇及各种硝化剂均为化学纯或分析纯试剂。

2.2 实验操作与结果

将50ml 73%硝酸倒入四口梨形烧瓶中,再加入5.5g尿素和13g硝酸铵,于搅拌下缓慢升温至70~80℃,待尿素和硝酸铵完全溶解后,再升温至95~100℃,滴加12g异丙醇(滴液漏斗的下端必须插入硝化液中),并同时打开冷凝水和减压装置(即水抽子),使反应体系内产生一定负压,将反应产生的氧化氮气体及时排出,滴加异丙醇的时间为12~15min,温度为100℃,加料完毕后于100~105℃下保温10min左右,直至无回流和冷凝产物出现为止。停止搅拌、抽气和冷凝,将冷凝液倒入分液漏斗中分层,弃去下层废酸后用25~30ml 30%的Na₂CO₃水溶液洗涤酯相,再用30ml去离子水洗涤酯相两次,直至pH=7

时,收集下层产品,得率为85%,产品为无色液体,相对密度为1.040,经气相色谱分析其纯度为98%以上。

3 硝化反应条件对得率的影响

3.1 尿素用量

改变尿素用量,其余条件皆固定(100 ± 2℃, 13g 硝酸铵, 12g 异丙醇, 75%的硝酸 50ml, 滴加时间 30min), 其结果见表 1。

表 1 尿素用量对得率的影响
Table 1 Effect of urea dosage on product yield

| | | | | | | |
|---------|------|------|------|------|------|------|
| 尿素用量/g | 4.0 | 5.0 | 5.5 | 6.0 | 6.5 | 7.0 |
| 硝酸异丙酯/g | 12.5 | 13.8 | 14.3 | 13.7 | 12.0 | 10.7 |
| 得率/% | 59.5 | 65.8 | 68.1 | 65.2 | 57.5 | 51.0 |

由表 1 可看出,尿素用量为 5.5g 时,得率最高。

3.2 硝酸浓度

当尿素为 5.5g,其它条件同上时,改变硝酸浓度,其结果见表 2。

表 2 硝酸浓度对得率的影响
Table 2 Effect of nitric acid concentration on product yield

| | | | | | | |
|----------|------|------|------|------|------|------|
| 硝酸浓度/% | 65.0 | 70.0 | 73.0 | 75.0 | 77.0 | 80.0 |
| 硝酸异丙酯量/g | 11.3 | 12.7 | 16.5 | 14.5 | 13.7 | 8.6 |
| 得率/% | 53.8 | 60.5 | 78.6 | 69.1 | 65.2 | 40.0 |

由表 2 可看出,在硝酸浓度为 73% 时,硝酸异丙酯得率达 78.6%。

3.3 硝酸铵用量

当其它条件同上时,改变硝酸铵用量,其结果见表 3。

表 3 硝酸铵用量对得率的影响
Table 3 Effect of ammonium nitrate dosage on product yield

| | | | | | |
|----------|------|------|------|------|------|
| 硝酸铵用量/g | 9.0 | 11.0 | 13.0 | 15.0 | 17.0 |
| 硝酸异丙酯量/g | 12.5 | 13.0 | 16.0 | 15.0 | 14.0 |
| 得率/% | 60.0 | 61.9 | 76.2 | 71.4 | 66.7 |

由表 3 可看出,当硝酸铵用量为 13g 时,硝酸异丙酯得率最高。

3.4 滴加异丙醇的时间

滴加异丙醇的时间对硝酸异丙酯得率的影响很大,其结果见表 4。

表 4 加料时间对得率的影响
Table 4 Effect of isopropanol input time on product yield

| | | | | |
|----------|------|------|------|------|
| 加料时间/min | 35 | 20 | 12 | 7 |
| 硝酸异丙酯量/g | 13.0 | 15.8 | 18.0 | 17.0 |
| 得率/% | 61.9 | 75.2 | 85.7 | 81.0 |

由表 4 可看出,加料时间为 12min 时硝酸异丙酯得率最高,这是因为异丙醇在高温下硝化速度加快,缩短反应时间可减少氧化反应。

3.5 加料装置

此硝化反应是在异丙醇沸点(82.5℃)以上进行的,滴入的异丙醇若在硝化液面上,它将来不及硝化就气化了。然而当将滴液漏斗下端插入硝化液中时,异丙醇很快被硝化成硝酸异丙酯(沸点 102℃),于 100℃ 反应液中气化后离开反应液,而未反应的异丙醇则回流到反应器中。硝酸异丙酯经冷凝收集,以减少高温氧化反应,利于提高得率。经此改进后,得率较稳定。

4 结 论

4.1 改进加料装置后,由异丙醇硝化生成硝酸异丙酯的最佳条件为:反应温度,100℃;保温温度,100~105℃;加料时间,12min 左右;保温时间,5~10min;投料质量比:异丙醇(99.5%):硝酸(73%):尿素(99%):硝酸铵(98%)=1:6:0.46:1.1。

4.2 在上述工艺条件下硝酸异丙酯得率可达 85%,纯度 98%,超过文献值(80%)^[7]。

参 考 文 献

- 1 奚美珏. 硝酸正丙酯制备方法的改进. 含能材料, 1995, 3(3): 34~37
- 2 任特生. 硝胺及硝酸酯炸药化学与工艺学. 北京: 兵器工业出版社, 1991.
- 3 Spaeth C P. US 2 768 964, 1956.
- 4 Bentley R, Thruston M N. Ger. 1 050 325, 1959.
- 5 Allan G W, Tobin T J. US 2 647 964, 1953.
- 6 Thruston M N, Bentley R, Williamsorn F. Brit. 749 734, 1956.
- 7 [波]乌尔班斯基著. 火炸药化学与工艺学(II). 牛秉彝译. 北京: 国防工业出版社. 1976.

A STUDY ON PREPARATION TECHNOLOGY OF ISOPROPYL NITRATE

Xi Meihong

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

ABSTRACT Isopropyl nitrate is prepared by nitrating isopropanol with nitric acid at 100℃ in the presence of urea and ammonium nitrate. The yield of isopropyl nitrate can be obtained over 85% under the optimum reaction conditions. The purity of isopropyl nitrate can be over 98% based on the analysis of gas chromatography.

KEYWORDS isopropanol, isopropyl nitrate, nitration, preparation technology.