

文章编号: 1006-9941(2004)02-0104-03

2,4-及2,6-二硝基甲苯-乙醇(硫酸) 体系相图的研究

石白茹, 张军良, 郭燕文, 李勇, 余从焯
(北京理工大学理学院化学系, 北京 100081)

摘要: 首次研究并制作出2,4-二硝基甲苯、2,6-二硝基甲苯与乙醇或硫酸的二固一液三组分体系在不同温度下的相图。由相图得出,为析出尽量多的2,6-DNT,以乙醇作溶剂时温度高些有利,而以硫酸作溶剂时,温度低些有利。

关键词: 物理化学; 2,6-二硝基甲苯; 三组分体系; 相图

中图分类号: O62

文献标识码: A

1 引言

二硝基甲苯(DNT)是聚氨酯工业的重要生产原料,主要用来制取甲苯二异氰酸酯(TDI)。研究表明,通过增加DNT中2,6-DNT在异构体中的含量,可大大提高TDI的性能^[1]。但由于设计理想的2,6-DNT的化学合成路线很困难,近年来从工业二硝基甲苯中分离2,6-DNT的方法已受到重视,由于缺乏理论分析,使该分离法的研究受到一定的限制。本文在总结以往结晶分离法的基础上,从2,4-DNT、2,6-DNT与乙醇或硫酸的二固一液三组分体系出发,运用相平衡和相图的基本原理,制作二固一液三组分体系的相图,用相图理论来对结晶分离法做理论上的研究。

2 相图的测绘原理

采用等边三角形坐标法^[2]表示三组分体系的组分,所研究的二硝基甲苯的三组分体系是指2,4-DNT、2,6-DNT与乙醇或硫酸的三组分体系。体系的特点是:(1)二固一液体系;(2)两种固体组分2,4-与2,6-DNT之间无任何作用,既不互融也不生成新相,相互之间无交互作用而形成多于三个的物种,也无复盐形成。因此该体系的相图属于二固和一液中最简单的相图^[3]。

采用溶解度法^[4]测绘相图。从生产工艺的角度

出发,在2,4-DNT、2,6-DNT和乙醇(硫酸)体系的相图中,关键的是三个数值:2,4-DNT、2,6-DNT在乙醇或硫酸中的溶解度,以及共晶点。尤其是共晶点最为重要,它是有关分离纯化和确定工艺条件的关键。共晶点就是2,4-二硝基甲苯、2,6-二硝基甲苯在乙醇(硫酸)中同时达到饱和时的溶液组成。得到这三个数据就可以概略做出2,4-二硝基甲苯、2,6-二硝基甲苯、乙醇(硫酸)三组分体系的三角形坐标相图。本文的溶解度均采用质量百分数表示法。

3 试验部分

3.1 样品

工业二硝基甲苯(DNT)(65/35); 2,6-二硝基甲苯(99%); 2,4-二硝基甲苯(99%); 无水乙醇(A. R.); 98%硫酸(A. R.)。

3.2 溶解度与共晶点的测定

溶解度的测定: 在定量的溶剂中,加入定量的溶质固体,恒温下不断搅拌直到溶液中剩余部分固体不再溶解,为饱和溶液为止。通过计算剩余固体的重量,便可求出溶液的溶解度。

共晶点的测定: 方法等同于溶解度的测定,通过分析剩余固相的组成,便可求出同时饱和了2,4-与2,6-二硝基甲苯的饱和溶液的组成,即为共晶点的组成。将经过亚硫酸钠处理^[5]的工业二硝基甲苯作为样品,经气相色谱测定,样品成分为:2,4-二硝基甲苯66.86%,2,6-二硝基甲苯32.85%(3,5-二硝基甲苯0.28%,可忽略不计)。所得数据见表1。

由表中数据可知:随着温度上升,2,4-及2,6-DNT

收稿日期: 2003-01-09; 修回日期: 2003-06-02

作者简介: 石白茹(1976-),女,硕士研究生,从事从工业DNT中分离2,6-DNT方法的研究。

在无水乙醇和硫酸中的溶解度均增大,特别是30℃后增幅更大;在同温、同溶剂的溶解度略有差别,乙醇中2,6-DNT的略大些,硫酸中2,4-DNT的略大些。这也

说明2,4-及2,6-DNT在无水乙醇和硫酸中的结晶分离,不是由它们溶解度之间的细小差别来决定。

表1 二硝基甲苯与乙醇和硫酸体系溶剂度和共晶点数据

Table 1 Solubility and cocrystallizing point of dinitrotoluene in ethanol or sulphuric acid

temperature /°C	solubility of ethanol system/%		cocrystallizing point of ethanol system/%			solubility of sulphuric acid system/%		cocrystallizing point of sulphuric acid system/%		
	2,4-DNT	2,6-DNT	2,4-DNT	2,6-DNT	ethanol	2,4-DNT	2,6-DNT	2,4-DNT	2,6-DNT	sulphuric acid
	10	3.07	5.42	3.5	3.5	93.0	18.62	16.35	16.4	12.2
25	6.18	6.94	7.9	8.5	83.5	24.63	19.60	19.2	15.3	65.5
30	13.52	14.66	12.7	14.8	72.5	25.63	21.94	21.9	19.3	58.8
40	18.74	21.27	22.5	27.7	49.8	31.81	30.64	25.3	24.0	50.7

随着温度的上升,三相点的组成也在发生变化,乙醇体系中温度较高时2,6-二硝基甲苯所占比例也越大,这将有利于2,6-二硝基甲苯在溶液中的富集;硫酸体系中,温度较低时2,4-及2,6-二硝基甲苯的含量百分比相差越大,这也将有利于2,6-二硝基甲苯从溶液中析出。

4 相图的绘制

由表1数据,绘制2,4-DNT、2,6-DNT、乙醇/硫酸三组分体系三角坐标相图,见图1、图2。

5 结果与讨论

(1) 我们在制作相图时采用了简化的办法,以直线代替曲线,主要是因为在生产工艺中,最关键的是某一温度下体系的结晶区和溶剂的用量,溶解度曲线相对来说作用不是太大,所以用直线代替曲线。

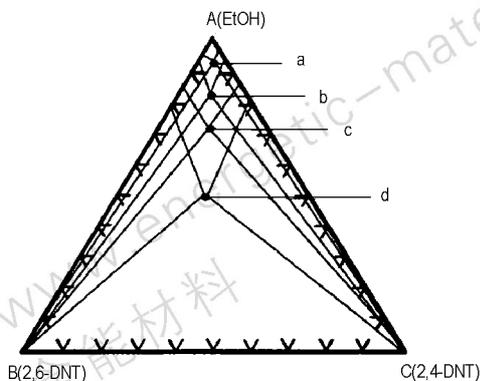


图1 乙醇体系在不同温度下的相图
a—10℃, b—25℃, c—30℃, d—40℃

Fig.1 Phase diagram of ethanol system at different temperatures

a—10℃, b—25℃, c—30℃, d—40℃

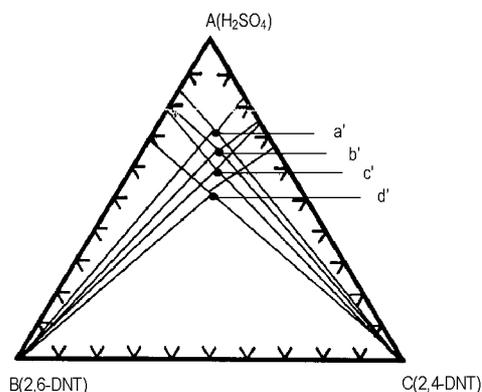


图2 硫酸体系在不同温度下的相图

a'—10℃, b'—25℃, c'—30℃, d'—40℃

Fig.2 Phase diagram of sulphuric system at different temperatures

a'—10℃, b'—25℃, c'—30℃, d'—40℃

(2) 由以上两组相图可知:随着温度的不同,共晶点的位置也在发生变化。在乙醇溶液体系中,随着温度的升高,2,4-二硝基甲苯的结晶区有扩大的趋势,与此相反,2,6-二硝基甲苯的结晶区在缩小,在10℃时,混合物中2,6-二硝基甲苯的含量在47%以上时可以结晶出它的纯组分,而在40℃时,则需59%,这也意味着通过提高用乙醇结晶时的温度,有利于2,6-二硝基甲苯的富集。对于硫酸溶液体系来说,情况相反,随着温度的降低,2,6-二硝基甲苯的结晶区在扩大,从10℃到40℃,混合物中2,6-二硝基甲苯的含量分别在40%,48%,49%,和50%以上时可以结晶出它的纯组分。因此一个基本的原则是用乙醇结晶时,温度应高一些,有利于2,6-DNT的富集,而用硫酸结晶时,温度应低一些,有利于2,6-DNT的析出。

(3) 改变溶剂也能导致共晶点的变化,在乙醇溶

液体系中不能进入2,6-二硝基甲苯结晶区的物系点,而在硫酸体系中则可以进入。这说明,通过换用适当的溶剂,将能改变结晶的组分。

参考文献:

- [1] Zinnen H A, Franczyk T S. Process for separating the minor isomers of dinitrotoluene [P]. US 4717778, 1988.
[2] 张克从, 张乐蕙. 晶体生长科学与技术(上册) [M].

北京: 科学出版社, 1997.

- [3] 付献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学(第四版, 上册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1996.
[4] 广西师范大学. 基础物理化学实验 [M]. 南宁: 广西师范大学出版社, 1991. 107.
[5] 孙荣康, 魏运洋. 硝基化合物炸药化学与工艺学 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1992. 198.

Phase Diagram of a Tertiary Mixture Composed of 2,4-DNT, 2,6-DNT and Ethanol (Sulphuric Acid)

SHI Bai-ru, ZHANG Jun-liang, GUO Yan-wen, LI Yong, YU Cong-xuan

(Chemical Department, School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Phase diagram of a tertiary mixture composed of two solid components (2,4-DNT and 2,6-DNT) and one liquid component (ethanol or sulphuric acid) was first set up by solubility approach. The solubility of both 2,4-DNT and 2,6-DNT in ethanol or sulphuric acid, and the cocrystallizing point of the tertiary mixture were determined. From the experimental results, it is concluded that in order to precipitate more 2,6-DNT, the crystallization process should be carried out at higher temperature for solvent of ethanol, but at lower temperature for solvent of sulphuric acid.

Key words: physical chemistry; 2,6-dinitrotoluene; three compositions system; phase diagram

《含能材料》2003年第4期被 Ei page one 收录论文

题名	第一作者	出版年卷期页
Density functional theory study on polynitropyridines	LI Jin-shan	(2003)11-04-0177-05
Underwater shockwave performance of explosives	YU Tong-chang	(2003)11-04-0182-05
Experimental study on the deflagration to detonation transition for granular HMX, RDX	ZHAO Tong-hu	(2003)11-04-0187-04
Research of effective pressure and energy-released process of Al-containing explosives	HAN Yong	(2003)11-04-0191-03
Decomposition of TNT by heat and shock	Martin Kouba	(2003)11-04-0194-03
Study on the curing of EMCDB propellant shaped by granule-casting process	LI Xiao-jiang	(2003)11-04-0197-04
Synthesis of N,N'-bis(3-chlorophenyl)-3,4-diaminofurazan	WANG Jian-long	(2003)11-04-0213-02
Analyzing the gases released from aged JOB explosives by using solid phase microextraction coupled with GC/MS	YANG Xiu-lan	(2003)11-04-0215-04
Study on the desensitization of CL-20 with TATB	XU Rong	(2003)11-04-0219-03