

文章编号: 1006-9941(2002)04-0171-03

从工业二硝基甲苯中分离2,6-二硝基甲苯的研究

石白茹, 郭燕文, 张军良, 余从焯, 李 彤
(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要: 首次利用两种不同溶剂分别对同一物系进行结晶的方法从工业二硝基甲苯中分离2,6-二硝基甲苯, 得到纯度较高的2,6-异构体。改进乙醇结晶的工艺条件, 得到最佳的结晶浓度, 降低成本; 对硫酸结晶温度的影响进行测定, 得到最佳结晶温度范围。

关键词: 2,6-二硝基甲苯; 联合结晶; 分离

中图分类号: O62

文献标识码: A

1 引言

二硝基甲苯(DNT)是制备聚氨酯泡沫塑料的重要原料, 近年来由于聚氨酯泡沫塑料的各种优良性能而得到广泛的应用, 使之成为不可缺少的原料之一。研究表明^[1], 改变DNT的构成, 就能获得不同性能的聚氨酯泡沫塑料, 如果用纯2,6-二硝基甲苯为原料, 所得聚氨酯泡沫塑料的玻璃化温度有较大的提高, 这对国防军事尖端和宇宙飞行而言, 其重要性是不言而喻的。但设计理想的2,6-二硝基甲苯的化学合成路线困难重重, 近年来, 从工业二硝基甲苯中分离2,6-二硝基甲苯的方法已逐渐兴起, 但至今未见有适用于工业化的分离方法的报道, 我们对此问题进行了一系列的研究工作, 为工业生产提供了理论依据。

2 联合结晶的建立

工业二硝基甲苯是甲苯硝化过程中得到的各种异构体的混合物, 主要含2,4-与2,6-DNT, 除此之外还含有少量的2,3-、2,5-、3,4-和3,5-DNT, 对于聚氨酯工业来说, 比较有意义的是2,4-及2,6-两种异构体。其中所含的少量间位二硝基甲苯通过与无水亚硫酸钠的反应来除去^[2], 之后剩余为2,4-与2,6-DNT。不同规格的工业二硝基甲苯经处理后所得2,4-与2,6-DNT的比例分别为80/20和65/35^[3](少量的间位异构体可忽略不记)。困难在于如何分离2,4-和2,6-DNT这两种异构体。

Mieczyslaw^[4]意外地发现, 只有当工业二硝基甲苯中2,6-二硝基甲苯的含量在40%以上时, 用硫酸进行结晶, 才能得到这种异构体; 而不论是由有机的还是无机的溶剂进行的结晶, 都不能从工业二硝基甲苯中分离出纯的2,6-二硝基甲苯。据此我们选用乙醇和硫酸进行联合结晶。

2.1 联合结晶试验及结果

试验选用65/35型工业二硝基甲苯。

第一步: 取20 g样品用无水乙醇对工业二硝基甲苯进行结晶, 使一部分的2,4-二硝基甲苯结晶出来, 从而使2,6-二硝基甲苯得到富集。由乙醇结晶出2,4-DNT的质量为: 8.4 g, 熔点: 69~70℃。

第二步: 用浓硫酸对2,6-二硝基甲苯含量富集的DNT进行结晶, 能得到2,6-二硝基甲苯。得到的2,6-DNT的质量为: 3.1 g, 熔点为: 59~60℃, 纯度为96.7%, 产品得率为样品所含2,6-二硝基甲苯的46.7%。产品用乙醇重结晶后, 纯度可达99%。

由此可见, 采用乙醇和硫酸联合结晶, 可从工业二硝基甲苯中获得高纯度的2,6-二硝基甲苯。

3 工艺条件的优化

在工业生产中从成本与效率考虑, 第一步结晶中能否使用工业乙醇或更低的浓度来进行结晶而得到同样的结果, 对降低成本有重要意义; 第二步结晶中主要考虑的是结晶温度的影响而不是浓度(当硫酸的浓度降低时, 对设备的腐蚀性增大), 不同浓度下所得2,6-DNT的质量和纯度不同, 通过实验可得最佳结晶温度。

3.1 乙醇浓度对结晶的影响

由于2,4-DNT比2,6-DNT的极性大(2,4-DNT、

收稿日期: 2002-06-06; 修回日期: 2002-09-26

作者简介: 石白茹(1976-), 女, 硕士研究生, 主要从事从工业二硝基甲苯中分离2,6-二硝基甲苯的研究。

2,6-DNT 的偶极矩分别为 4.20D、2.74D^[5])。当降低乙醇的浓度时,其极性增大,根据相似相溶原理,2,4-DNT 比 2,6-DNT 在乙醇中的溶解量大,随着 2,4-DNT 溶解量增加,最后结晶出的 2,4-异构体的量以及固融体中 2,6-DNT 的含量将随之变化。

实验:称取 20 g 样品进行 95%、90%、85% 三种浓度的乙醇结晶,每一浓度下做三个平行实验。称量所得晶体和结晶剩余固体的质量见表 1(所有实验环境温度为 12~14 ℃)。

表 1 乙醇重结晶所得结晶和剩余固体的质量
Table 1 Quality of recrystallization and residue
by recrystallization with ethanol

乙醇浓度	2,4-DNT /g	剩余固体 /g
95% 乙醇	8.2	11.4
95% 乙醇	8.7	10.8
95% 乙醇	8.4	11.3
90% 乙醇	8.4	10.7
90% 乙醇	8.3	11.5
90% 乙醇	8.5	11.2
85% 乙醇	8.4	11.0
85% 乙醇	9.0	10.3
85% 乙醇	8.6	11.1

用气相色谱法准确测出所得晶体和剩余固体中 2,4-DNT 和 2,6-DNT 的含量比(积分面积比),每一样品进样两次。色谱条件为:色谱柱:HP-50+;检测器:FID;柱温:190 ℃;汽化室温度:260 ℃;检测温度:260 ℃;载气流速:30 cm·s⁻¹;空气流速:300 ml·min⁻¹;氢气流速:30 ml·min⁻¹。经乙醇结晶后得到的晶体中的成分见表 2,固体中的成分见表 3。

3.2 温度对硫酸结晶的影响

取 30 g 样品经乙醇结晶后得到的剩余固体进行硫酸结晶,分别在 10 ℃、20 ℃、30 ℃、40 ℃ 做平行实验,所得晶体 2,6-DNT 的质量和熔点见表 4。

4 结 论

(1) 由表 2 可知,随着乙醇浓度的降低,结晶出的 DNT 中,2,4-DNT 的纯度下降,当乙醇浓度在 95% 时,结晶出的 2,4-DNT 符合工业品要求;当乙醇浓度小于 95% 时,所得 2,4-DNT 因纯度过低而失去工业价值。

(2) 由表 3 可知,随乙醇浓度的降低,结晶后剩余 DNT 中 2,6-DNT 的含量逐渐下降,不利于下一步的结晶。

表 2 经乙醇结晶后得到的结晶的成分
Table 2 Composition of crystallization
by recrystallization with ethanol

乙醇浓度	2,6-DNT /%	2,4-DNT /%
95% 乙醇	5.42614	94.54273
95% 乙醇	5.49512	94.41442
95% 乙醇	5.01343	94.83574
95% 乙醇	4.89105	95.10271
95% 乙醇	5.85331	93.89936
95% 乙醇	5.70612	94.10661
90% 乙醇	10.51921	89.19323
90% 乙醇	10.60160	89.06435
90% 乙醇	10.96214	88.34630
90% 乙醇	11.24827	88.54351
90% 乙醇	11.85893	87.78201
90% 乙醇	11.88460	87.71590
85% 乙醇	14.78456	85.01518
85% 乙醇	14.79516	84.99848
85% 乙醇	13.84355	85.98270
85% 乙醇	12.86027	86.84915
85% 乙醇	13.06035	86.68954
85% 乙醇	12.84277	86.74517

表 3 经乙醇结晶后得到的剩余固体中的成分
Table 3 Composition of residue
by crystallization with ethanol

乙醇浓度	2,6-DNT /%	2,4-DNT /%
95% 乙醇	54.64158	43.51865
95% 乙醇	54.02372	44.24908
95% 乙醇	57.14942	41.50303
95% 乙醇	56.44178	42.18011
95% 乙醇	54.00225	44.20846
95% 乙醇	53.72179	44.46341
90% 乙醇	50.28522	48.15544
90% 乙醇	50.63244	47.70392
90% 乙醇	51.29277	47.28459
90% 乙醇	51.07766	47.40450
90% 乙醇	50.27620	48.05540
90% 乙醇	49.57630	48.84173
85% 乙醇	47.07696	50.13116
85% 乙醇	46.81199	49.96993
85% 乙醇	48.22883	51.71156
85% 乙醇	48.59468	51.97069
85% 乙醇	48.22599	50.35336
85% 乙醇	48.22833	50.13116

表4 不同温度下硫酸结晶所得2,6-DNT的数据
Table 4 Result of 2,6-DNT by recrystallization with sulphuric acid in different temperature

温度 /℃	质量 /g	熔点 /℃
10	4.2	59.2 ~ 60.6
20	3.9	59.4 ~ 61.0
30	2.6	59.1 ~ 60.8
40	1.3	59.3 ~ 60.5

(3) 综合表2、3得出,当乙醇由无水乙醇变为95%乙醇时大大降低了成本,所得2,4-DNT也符合工业品的要求,从成本与效率考虑,95%乙醇为最佳结晶浓度。

(4) 由表4可知,不同温度下硫酸结晶所得2,6-DNT的熔点相差不大,但所得的2,6-DNT的质量却随着温度的升高而减少,主要因为2,4-、2,6-DNT与硫酸

组成的三相点在不同温度下成分不同。所以第二步硫酸结晶的温度应越低越好,但温度过低使成本增大又不便操作,因此温度一般控制在10℃左右。

参考文献

- [1] Zinnen H A, Franczyk T S. Process for separating the minor isomers of dinitrotoluene [P]. US 4717778, 1988.
- [2] 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.
- [3] 姚蒙正. 邻硝基甲苯的用途 [J]. 精细石油化工, 1993, (6):44.
- [4] Ziolkowski Mieczyslaw, Matys Zygmunt, Glanavska Ewa. Isolation of pure 2,6-dinitrotoluene from tech. mixt. of dinitrotoluenes [P]. PL 167926, 1995.
- [5] 肖鹤鸣,江明,俞马宏,等. 单硝基甲苯和多硝基甲苯偶极矩的理论计算和实验测定 [J]. 有机化学, 1991, 11(6): 595 - 598.

Separation of Pure 2,6-Dinitrotoluene from Industrial Products

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

(College of Chemical Engineering & Material Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: 2,6-dinitrotoluene was separated from a mixture of 2,4- and 2,6-dinitrotoluene by a joint crystallization method. The method resolves effectively the separation and purification problems, which are difficult to be overcome by recrystallization. The technological condition was improved by a series of experiments using different concentration of ethyl alcohol and get the best temperature by recrystallization with sulphuric acid in different temperatures.

Key words: 2,6-dinitrotoluene; joint crystallization; separation