

硝酸正丙酯制备方法的改进

奚美珏

(南京理工大学, 南京 210014)

摘要 通过改进硝酸正丙酯的制备条件,使得率提高至 77%,再用硝酸-铵镁盐为硝化剂,可以在硝酸正丙酯的工业生产中提高废酸处理的效率,有利于硝酸循环使用,还可减少对环境的污染。

关键词 正丙醇 硝化剂 铵镁盐

1 引言

硝酸正丙酯为易燃液体,沸点 111℃,其蒸气可与空气形成爆炸混合物,爆炸极限为 2%至 100%,闪点为 20℃,在空气中燃点为 176.7℃,其蒸气重于空气,能扩散到相当距离外的火源处被点燃并将火焰回传^[1],硝酸正丙酯受热后会发生爆炸,但其爆炸性不显著,当它与硅藻土按 71.5 : 28.5 的比例混合时,能产生显著的爆轰,其铅堵扩大值为 230cm³^[2],故可作云雾爆轰的敏化剂和单元火箭推进剂^[1],也可用做柴油十六烷值的增进剂^[3]。所以改进硝酸正丙酯的制备工艺是有意义的。

Hinkamp 等人^[4]报道用 20% HNO₃, 68% H₂SO₄, 12% H₂O (wt%) 混酸硝化正丙醇,得到 66.5% 的硝酸正丙酯。这不仅得率不高,且废酸需采用硫酸法浓缩稀硝酸,会产生很大的酸雾,污染环境^[5]。为此作者从改进正丙醇硝化时所用的硝化剂以及提高混酸硝化反应的得率等几个方面进行了研究。

2 实验部分

2.1 主要原料及其规格

除硝酸为工业品(98%)外,正丙醇及各种硝化剂均为化学纯。

2.2 典型实验操作

在三口烧瓶中加入 45g 98% 的浓硝酸和各种辅助硝化剂(或相当量的硝硫混酸),于 0℃ 下滴加正丙醇,在规定时间内滴完后,并于此温度下保温至撤去冰浴后温度不再上升为止(一般约 20min),分离后将油层用水洗至中性,干燥后称重,计算得率。

3 硝化反应条件对得率的影响

3.1 硝化剂种类

采用不同硝化剂硝化正丙醇制得硝酸正丙酯的结果列于表 1。

表1 硝化剂对硝酸正丙醇得率的影响

Table 1 Effect of nitration agent on the yield of 1-propanol

序号	正丙醇 (g)	硝化剂成分	产品重 (g)	得率 (%)
1	5	98% HNO_3 45g	3.3	37.31
2	5	98% HNO_3 45g, MgO 1g	3.1	35.43
3	5	98% HNO_3 45g, NH_4NO_3 3g	3.2	36.57
4	5	98% HNO_3 45g, 铵镁盐 7.5g	4.4	50.28
5	15	98% HNO_3 25g, 96% H_2SO_4 55g	20.3	77.33

从表1中数据可以看出,单独用浓 HNO_3 制备硝酸正丙酯时,得率很低,当其中加入 MgO 或 NH_4NO_3 时,得率更低;当加入无水铵镁盐(确切地称为少水铵镁盐,其含水量(质量)为1~3%^[6])和用混酸制备时,得率明显增加,且以混酸为硝化剂时,得率最高。

3.2 硝硫混酸组分

在研究过程中保持水量不变,只改变硫酸和硝酸的相对比例,其结果见表2。

表2 硫酸和硝酸用量对得率影响

Table 2 Influence of nitric and sulphuric acid content on yields

序号	98% HNO_3 (g)	96% H_2SO_4 (g)	H_2O (g)	硝酸过用率 (%)	产品重 ¹⁾ (g)	得率 (%)
1	20.0	70	8	24.1	15.1	57.5
2	22.3	63	8	38.3	16.6	63.2
3	25.0	55	8	55.1	20.2	77.0
4	27.5	50	8	70.6	18.6	70.9

注: 1) 正丙醇投料量为15g。

可见,在混酸中适当增加硝酸量,减少硫酸量时,有利于提高硝酸正丙酯的得率。

3.3 反应时间

采用硝酸过用率为55.1%的3号混酸来确定最佳硝化时间(加料时间和保温时间总和),其结果见表3。

表3 反应时间对得率的影响
Table 3 Influence of reaction time on yields

序号	反应时间 (min)	产品重 (g)	得率 (%)
1	50	17.7	67.42
2	60	18.8	71.62
3	70	19.5	74.43
4	80	20.3	77.33
5	90	19.2	73.14

正丙醇的硝化反应实质上是酯化反应,具有可逆性,易于水解,且在进行硝化反应同时存在着硝化、氧化、水解等几个竞争反应,所以控制反应时间是很重要的条件。反应时间短,硝化进行得不完全,得率不高;反应时间过长,水解反应增加,得率下降;实验表明,硝化时间以 80min 为最佳,而氧化反应主要受反应温度的影响。

3.4 反应温度

采用表 3 的最佳条件,于不同温度下进行硝化反应,其结果见表 4。

表4 反应温度对得率的影响
Table 4 Influence of reaction time on yields

序号	反应温度 (°C)	产品重 (g)	得率 (%)
1	-5	19.5	74.28
2	0	20.3	77.33
3	5	19.4	74.90
4	10	18.8	71.62

产品得率以在-5~5℃之间较高,其中以 0℃时得率最高。温度升高后,水解和氧化反应增加导致得率下降。所以,醇的酯化反应一般要求于低温下进行。

3.5 其它

用硫磺混酸制备硝酸正丙酯固然得率很高,但存在着硫酸浓缩时产生酸雾、污染环境的缺点,为此,需选用其他的硝化剂。基于向硝酸中加入脱水剂可提高硝化能力的观点,选用了由硝酸镁组成的硝酸-硝酸镁(或含硝酸铵)体系进行正丙醇的硝化反应。

3.5.1 硝酸-氧化镁体系

此法是直接将轻质氧化镁加入浓硝酸中反应生成硝酸镁,再与过量的硝酸组成硝酸-硝酸镁硝化剂,改变氧化镁的加入量进行硝化反应,其结果见表 5。

表5 氧化镁用量对得率的影响

Table 5 Influence of MgO content on yields

序号	硝化剂组成/(g)		正丙醇 (g)	产品重 (g)	得率 (%)
	HNO ₃ (98%)	MgO(98%)			
1	45.0	0	5	3.3	37.71
2	45.0	1.0	5	3.1	35.43
3	45.0	1.5	5	3.0	34.28
4	45.0	2.0	5	2.5	28.57

由表5可见,随着MgO加入量的增加,产品的得率逐渐下降。这说明此时含结晶水的硝酸镁起不到脱水作用,反而与游离的HNO₃形成络合物Mg(NO₃)₂·HNO₃,降低了体系中硝酸的有效浓度,使硝化能力下降,得率也随之下降。

3.5.2 硝酸-硝酸铵体系

加入硝酸铵的目的是为了抑制正丙醇的氧化反应,但其结果仍与加入氧化镁一样,没有提高得率,其结果见表6。

表6 硝酸铵用量对得率影响

Table 6 Influence of quantity of ammonium nitrate on yields

序号	硝化剂组成/(g)		正丙醇 (g)	产品重 (g)	得率 (%)
	HNO ₃ (98%)	NH ₄ NO ₃ (98%)			
1	45.0	0	5	3.3	37.71
2	45.0	3	5	3.2	36.57
3	45.0	4	5	3.0	34.29
4	45.0	5	5	2.5	28.57

3.5.2 硝酸-铵镁盐(MNAN)硝化体系

硝酸镁的一个主要特点是吸水性强,在湿空气中可以吸湿而液化;在干燥的空气中或高温下可以逐步脱水,成为含结晶水较少的硝酸镁或其混合物,且只有加热到235℃以上,才会失去最后一分子结晶水,所以工业上要制备无水或少水硝酸镁是比较困难的。如果将硝酸铵和硝酸镁按一定比例制成熔盐,则在较低温度和真空度下就可获得无水硝酸镁^[6]。经初步研究,发现采用硝酸-铵镁盐硝化体系得率有所提高(见表7),为此用正交实验开展全面研究,结果见表8。

表 7 铵镁盐用量对得率的影响

Table 7 Influence of quantity of MNAN salt content on yields

序号	硝化剂组成/(g)		正丙醇 (g)	产品重 (g)	得率 (%)
	HNO ₃ (98%)	MNAN(97~99%)			
1	45.0	0	5.0	3.3	37.71
2	45.0	5	5.0	3.5	40.00
3	45.0	7.5	5.0	4.2	48.00
4	45.0	10.0	5.0	4.0	45.71
5	45.0	12.5	5.0	3.7	42.28
6	45.0	15.0	5.0	3.3	37.71

表 8 各种因素对产率的综合影响

Table 8 Combined effect of various factors on yields

序号	硝酸用量/(ml) (A)	铵镁盐用量/(g) (B)	反应时间/(min) (C)	产品重 (g)	得率 (%)
1	1(25)	1(7.5)	1(30)	3.9	44.57
2	1(25)	2(10.0)	2(40)	3.6	41.14
3	1(25)	3(12.5)	3(50)	3.6	41.14
4	2(30)	1(7.5)	2(40)	4.4	50.28
5	2(30)	2(10.0)	3(50)	4.0	45.71
6	2(30)	3(12.55)	1(30)	3.8	43.42
7	3(35)	1(7.5)	3(50)	3.8	43.42
8	3(35)	2(10.0)	2(40)	3.9	44.57
9	3(35)	3(12.5)	1(30)	3.7	42.28
K ₁	126.85	138.27	130.27		
K ₂	139.41	131.42	135.94		
K ₃	130.27	126.84	130.27		
k ₁	42.28	46.09	43.42		
k ₂	46.47	43.81	45.33		
k ₃	43.42	42.28	43.42		
R	4.19	3.81	1.91		

从表 7 和表 8 中可以看出,硝酸正丙酯的得率不仅与硝酸用量、铵镁盐用量、反应时

间有关,而且与硝酸与铵镁盐之间的比例有关。在硝酸为 30ml、铵镁盐为 7.5g、反应时间为 40min 时得率最高(50.28%)。

由此可见,硝酸-铵镁盐体系能提高硝酸正丙酯的得率,但提高幅度不大,不过采用该体系作硝化剂可改变硝酸回收处理方法(用硝酸镁法浓缩硝酸),减少对环境的污染。所以认为此种硝化剂是值得采用的。

4 结 论

4.1 适当增加混酸体系中的硝酸用量可使硝酸正丙酯的得率提高至 77%。

4.2 改用硝酸-铵镁盐体系为硝化剂时,可改善废酸处理条件,并使其得率保持在 50%以上。

参 考 文 献

- 1 美国防火协会(1975),施志勇译.化学危险物品资料.北京:群众出版社,1985.315
- 2 [波]乌尔班斯基著,牛秉彝等译.火炸药化学与工艺学.北京:国防工业出版社,1976.123
- 3 天大有机教研室等编.有机化学.北京:人民教育出版社,1978.164.
- 4 Hinkamp J B. U. S. 2 734 910, 1956.
- 5 尹光阳,官学元编.废酸处理.北京:国防工业出版社,1974.102 及 189.
- 6 吕春绪著.硝化理论.南京:江苏科技出版社,1993.42~44.

AN IMPROVED METHOD FOR PERPARATION OF 1-PROPANOL NITRATE

Xi Meihong

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210014)

ABSTRACT An improved method for preparation of 1-propanol nitrate is proposed and the product yield can be increased to 77% therefrom. By using the mixture of nitric acid and ammonium-magnesium nitrate (MNAN) as nitrate agent, the nitration technology and waste acid disposal will be obviously improved, which is benefit to cycled utilization of nitric acid, creating a favourable procedure for industrial manufacture of 1-propanol nitrate.

KEYWORDS 1-propanol, nitration agent, ammonium-magnesium nitrate(MNAN).