

精细化工

用于乙腈精制的高效氧化剂的筛选

白聪丽, 张 奔, 林晓新, 杜 鹃, 罗 艳
(东华大学 化学化工与生物工程学院应用化学系, 上海 201620)

[摘要] 基于正交实验, 筛选出用于乙腈精制的过氧化钠系列(过氧化钠、过氧化钠-高锰酸钾和过氧化钠-浓硫酸)高效氧化剂, 解决了传统乙腈精制工艺中氧化剂的低效性及釜残渣难于去除等问题。采用紫外分光光度法及红外光谱对精制后的乙腈进行分析, 并与传统的最优氧化剂浓硫酸、氢氧化钠-高锰酸钾精制后的乙腈进行对比。实验结果表明, 经过氧化钠系列氧化剂精制所得的高纯乙腈较传统氧化剂精制所得的乙腈在相应波长范围内具有更低的紫外吸光度, 且与市售色谱纯乙腈的红外谱图无明显差异, 其中以过氧化钠-浓硫酸为氧化剂所得的精制乙腈在波长 190~205 nm 内的紫外吸光度明显低于市售色谱纯乙腈。

[关键词] 乙腈; 精制; 氧化剂; 过氧化钠

[文章编号] 1000-8144(2010)01-0070-05

[中图分类号] TQ 226.61

[文献标识码] A

Selection of High-Performance Oxidant Used in Acetonitrile Purification

Bai Congli, Zhang Ben, Lin Xiaoxin, Du Juan, Luo Yan
(Applied Chemistry Department, College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology,
Donghua University, Shanghai 201620, China)

[Abstract] In order to heighten the oxidant efficiency in acetonitrile purification and more easily remove the residue from the purification process, several high-performance sodium peroxide oxidant systems, namely sodium peroxide, sodium peroxide-potassium permanganate and sodium peroxide-concentrated sulfuric acid, were selected through orthogonal experimental design. Purified acetonitrile was analyzed by means of UV absorption spectrometry and IR. The high-performance sodium peroxide oxidant systems were compared with traditional oxidant systems such as concentrated sulfuric acid and sodium hydroxide-potassium permanganate, to determine effect of the acetonitrile purification. Results showed that acetonitrile obtained by treatment with the sodium peroxide oxidant systems exhibited lower UV absorption than that with traditional oxidant system. Furthermore, IR results showed no evident difference between acetonitrile obtained by treatment with sodium peroxide oxidant systems and commercially chromatographically pure acetonitrile. UV absorption of acetonitrile obtained by treatment with sodium peroxide-concentrated sulfuric acid was significantly lower than that of the chromatographically pure acetonitrile in 190~205 nm wavelength.

[Keywords] acetonitrile; purification; oxidant; sodium peroxide

乙腈是一种用途广泛的有机化工原料, 可作为医药、农药、表面活性剂、染料等精细化学品的合成原料, 亦可用作薄层色谱、纸色谱、光谱、极谱和高效液相色谱的流动相溶剂, 近来又被用作脱氧核糖核酸的合成溶剂、电子部件的清洗溶剂等, 这些用途要求乙腈的纯度达到 99.9% 以上^[1,2]。

提高工业乙腈的纯度主要采用氧化、蒸馏和吸附等手段, 其中氧化剂的选择对工业乙腈中杂质的

去除起关键性作用。国内外已报道的氧化剂有茚三酮、多聚甲醇、高锰酸钾-甲醇、氢氧化钠-高锰酸钾、浓硫酸、硫酸-甲醇、氯化钙、臭氧和五氧化二磷等, 其中氢氧化钠-高锰酸钾和浓硫酸的提纯

[收稿日期] 2009-07-18 [修改稿日期] 2009-10-12

[作者简介] 白聪丽(1983-), 女, 河北省保定市人, 硕士生, 电话 021-67792620 电邮 baicongli@mail.dhu.edu.cn 联系人: 罗艳, 电话 021-67792620 电邮 luoyan@dhu.edu.cn

效果较好,且前者已被生产厂家广泛采用^[3~8]。但采用上述这些氧化剂均不能得到高纯度的乙腈,且生成的废液难以处理。国内也有采用膜过滤的方法制备高纯乙腈^[9],但该方法实验条件苛刻,难以实现工业化生产。

紫外分光光度法可直接测定乙腈的吸光度,通过比较乙腈精制前后吸光度的大小来分析杂质的脱除情况,一般要求色谱纯乙腈在 200~400 nm 处的吸光度达到或接近零^[10]。

本工作设计正交实验筛选了乙腈精制所需的高效氧化剂,考察了氧化剂种类对精制乙腈的紫外吸光度和红外光谱的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

工业乙腈:纯度 99.0%,上海德正化工有限公司;色谱纯乙腈:纯度 99.9%,上海凌峰化学试剂有限公司;煤质圆柱形活性炭:直径 $\phi 1.2 \sim 1.5$ mm,比表面积大于等于 $1\,000\text{ m}^2/\text{g}$ 河南巩义市嵩山滤材活性炭厂;高锰酸钾、氢氧化钠、浓硫酸、过氧化钠均为 AR 级。

1.2 实验方法

乙腈精制流程见图 1。

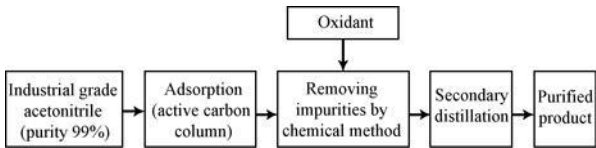


图 1 乙腈精制流程

Fig 1 Flow chart of acetonitrile purification

活性炭吸附:将市购煤质圆柱形活性炭进行预处理,直至用二次蒸馏水清洗至洗液在波长大于 200 nm 处无紫外吸收。然后将工业乙腈以 $3 \sim 5\text{ mL/min}$ 的流量通过填塞了经过预处理的活性炭的石英柱 ($\phi 30\text{ mm} \times 600\text{ mm}$),以除去乙腈中的大部分水、丙烯醇和丁烯醛等杂质。

化学除杂:将 100 mL 经活性炭吸附处理的乙腈和氧化剂混合并加入到 500 mL 石英玻璃烧瓶(烧瓶中装有一定量的沸石以防暴沸)中反应,回流 1.0~4.0 h。

二次蒸馏:化学除杂反应结束后进行一次蒸馏,以去除低沸点的前馏分杂质和高沸点的釜残渣,收集以乙腈为主的中间馏分进行二次蒸馏,收集二次蒸馏的中间馏分,即得到乙腈精制产品。

1.3 测试

采用日立公司 UV-3310 型紫外分光光度(UV)仪以二次蒸馏水为空白试样,测定精制乙腈的吸光度。测试波段的波长为 190~300 nm,扫描速率为 300 nm/min 。

采用瓦里安仪器公司 Varian 640 型红外光谱(IR)仪测定试样的 IR 谱图(KBr 压片法)。测试条件:扫描次数 4,分辨率 4 cm^{-1} ,波数扫描范围 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 正交实验筛选氧化剂

分别以氢氧化钠-高锰酸钾、浓硫酸、过氧化钠、过氧化钠-高锰酸钾和过氧化钠-浓硫酸为氧化剂,进行乙腈精制正交实验,实验结果见表 1~5。

表 1 氢氧化钠-高锰酸钾精制乙腈正交实验结果

Table 1 Orthogonal experimental results for treatment of acetonitrile with sodium hydroxide-potassium permanganate

No	Factor			UV absorbance				
	m (Sodium hydroxide) /g	m (Potassium permanganate) /g	Reaction time/h	195 nm	200 nm	210 nm	220 nm	230 nm
1	0.5(A ₁)	0.5(B ₁)	1.0(C ₁)	0.427	0.245	0.047	0.000	0.000
2	0.5(A ₁)	1.0(B ₂)	1.5(C ₂)	0.648	0.354	0.063	0.000	0.000
3	0.5(A ₁)	1.5(B ₃)	2.0(C ₃)	0.503	0.312	0.057	0.000	0.000
4	1.0(A ₂)	0.5(B ₁)	1.5(C ₂)	0.457	0.284	0.059	0.000	0.000
5	1.0(A ₂)	1.0(B ₂)	2.0(C ₃)	0.425	0.236	0.037	0.000	0.000
6	1.0(A ₂)	1.5(B ₃)	1.0(C ₁)	0.483	0.365	0.090	0.000	0.000
7	1.5(A ₃)	0.5(B ₁)	2.0(C ₃)	0.410	0.304	0.074	0.000	0.000
8	1.5(A ₃)	1.0(B ₂)	1.0(C ₁)	0.418	0.255	0.078	0.027	0.000
9	1.5(A ₃)	1.5(B ₃)	1.5(C ₂)	0.496	0.381	0.105	0.000	0.000
Wavelength/nm		Range(R)		Optimal combination				
195		0.085	0.066	A ₃ B ₁ C ₁				
200		0.018	0.075	A ₂ B ₁ C ₃				
210		0.030	0.025	A ₁ B ₂ C ₃				
220		0.009	0.009	Except A ₃ B ₂ C ₁				
230		0.000	0.000	Except A ₃ B ₂ C ₁				

表 2 浓硫酸精制乙腈正交实验结果

Table 2 Orthogonal experimental results for treatment of acetonitrile with concentrated sulfuric acid

No	Factor		UV absorbance				
	V (Concentrated sulfuric acid) /mL	Reaction time /h	195 nm	200 nm	210 nm	220 nm	230 nm
1	10(A ₁)	2.0(B ₁)	0.519	0.410	0.115	0.006	0.000
2	10(A ₁)	3.0(B ₂)	0.562	0.467	0.152	0.023	0.000
3	10(A ₁)	4.0(B ₃)	0.492	0.420	0.106	0.000	0.000
4	15(A ₂)	2.0(B ₁)	0.647	0.563	0.151	0.003	0.000
5	15(A ₂)	3.0(B ₂)	0.770	0.690	0.177	0.014	0.000
6	15(A ₂)	4.0(B ₃)	0.716	0.625	0.155	0.002	0.000
7	20(A ₃)	2.0(B ₁)	0.544	0.473	0.124	0.001	0.000
8	20(A ₃)	3.0(B ₂)	0.496	0.431	0.147	0.015	0.000
9	20(A ₃)	4.0(B ₃)	0.726	0.626	0.184	0.026	0.000
Wavelength /nm	R		Optimal combination				
195	0.187	0.075	A ₁ B ₃				
200	0.194	0.075	A ₁ B ₁				
210	0.037	0.029	A ₁ B ₃				
220	0.008	0.014	A ₁ B ₃				

表 3 过氧化钠精制乙腈正交实验结果

Table 3 Orthogonal experimental results for treatment of acetonitrile with sodium peroxide

No	Factor		UV absorbance				
	m (Sodium peroxide) /g	Reaction time /h	195 nm	200 nm	210 nm	220 nm	230 nm
1	0.6(A ₁)	1.0(B ₁)	0.680	0.485	0.135	0.027	0.000
2	0.6(A ₁)	1.5(B ₂)	0.664	0.528	0.171	0.034	0.000
3	0.6(A ₁)	2.0(B ₃)	0.273	0.178	0.056	0.008	0.000
4	0.8(A ₂)	1.0(B ₁)	0.675	0.527	0.191	0.065	0.007
5	0.8(A ₂)	1.5(B ₂)	0.387	0.263	0.077	0.014	0.000
6	0.8(A ₂)	2.0(B ₃)	0.609	0.432	0.153	0.043	0.000
7	1.0(A ₃)	1.0(B ₁)	0.383	0.203	0.088	0.011	0.000
8	1.0(A ₃)	1.5(B ₂)	0.148	0.108	0.039	0.000	0.000
9	1.0(A ₃)	2.0(B ₃)	0.579	0.382	0.123	0.032	0.000
Wavelength /nm	R		Optimal combination				
195	0.187	0.179	A ₃ B ₂				
200	0.176	0.105	A ₃ B ₂				
210	0.057	0.042	A ₃ B ₂				
220	0.027	0.018	A ₃ B ₂				

表 4 过氧化钠-高锰酸钾精制乙腈正交实验结果

Table 4 Orthogonal experimental results for treatment of acetonitrile with sodium peroxide-potassium permanganate

No	Factor			UV absorbance				
	m (Sodium peroxide) /g	m (Potassium permanganate) /g	Reaction time /h	195 nm	200 nm	210 nm	220 nm	230 nm
1	0.2(A ₁)	0.2(B ₁)	1.0(C ₁)	0.510	0.378	0.129	0.025	0.000
2	0.2(A ₁)	0.6(B ₂)	1.5(C ₂)	0.474	0.251	0.108	0.024	0.000
3	0.2(A ₁)	1.0(B ₃)	2.0(C ₃)	0.268	0.170	0.057	0.004	0.000
4	0.6(A ₂)	0.2(B ₁)	2.0(C ₃)	0.449	0.289	0.075	0.009	0.000
5	0.6(A ₂)	0.6(B ₂)	1.0(C ₁)	0.873	0.548	0.122	0.016	0.000
6	0.6(A ₂)	1.0(B ₃)	1.5(C ₂)	0.471	0.377	0.123	0.027	0.000
7	1.0(A ₃)	0.2(B ₁)	1.5(C ₂)	0.548	0.419	0.119	0.002	0.000
8	1.0(A ₃)	0.6(B ₂)	2.0(C ₃)	0.579	0.458	0.117	0.013	0.000
9	1.0(A ₃)	1.0(B ₃)	1.0(C ₁)	0.673	0.476	0.112	0.009	0.000
Wavelength /nm	R			Optimal combination				
195	0.183	0.171	0.253	A ₁ B ₃ C ₃				
200	0.185	0.078	0.161	A ₁ B ₃ C ₃				
210	0.018	0.019	0.038	A ₁ B ₃ C ₃				
220	0.010	0.006	0.009	A ₃ B ₁ C ₁				

表 5 过氧化钠 - 浓硫酸精制乙腈正交实验结果

Table 5 Orthogonal experiment results for treatment of acetonitrile with sodium peroxide-concentrated sulfuric acid

No	Factor			UV absorbance				
	m (Sodium peroxide) /g	V (Concentrated sulfuric acid) /mL	Reaction time /h	195 nm	200 nm	210 nm	220 nm	230 nm
1	0.05(A ₁)	10(B ₁)	1.0(C ₁)	0.192	0.148	0.030	0.000	0.000
2	0.05(A ₁)	15(B ₂)	2.0(C ₂)	0.221	0.162	0.052	0.000	0.000
3	0.05(A ₁)	20(B ₃)	3.0(C ₃)	0.251	0.199	0.076	0.000	0.000
4	0.10(A ₂)	10(B ₁)	2.0(C ₂)	0.072	0.054	0.048	0.000	0.000
5	0.10(A ₂)	15(B ₂)	3.0(C ₃)	0.357	0.317	0.106	0.005	0.000
6	0.10(A ₂)	20(B ₃)	1.0(C ₁)	0.443	0.342	0.078	0.000	0.000
7	0.15(A ₃)	10(B ₁)	3.0(C ₃)	0.140	0.107	0.038	0.000	0.000
8	0.15(A ₃)	15(B ₂)	1.0(C ₁)	0.420	0.317	0.061	0.000	0.000
9	0.15(A ₃)	20(B ₃)	2.0(C ₂)	0.213	0.176	0.046	0.000	0.000
Wavelength /nm	R			Optimal combination				
195	0.070	0.198	0.183	A ₁ B ₁ C ₂				
200	0.068	0.162	0.138	A ₁ B ₁ C ₂				
210	0.029	0.034	0.017	A ₃ B ₁ C ₂				
220	0.002	0.002	0.002	Except A ₂ B ₂ C ₃				

根据表 1~ 5 的正交试验选出的最优条件组合进行综合分析, 5 种氧化剂精制乙腈的最佳方案分别为: (1) 以氢氧化钠 - 高锰酸钾为氧化剂, 氢氧化钠用量 1.0 g, 高锰酸钾用量 1.0 g, 反应时间 2.0 h; (2) 以浓硫酸为氧化剂, 浓硫酸用量 10 mL, 反应时间 2.0 h; (3) 以过氧化钠为氧化剂, 过氧化钠用量 1.0 g, 反应时间 1.5 h; (4) 以过氧化钠 - 高锰酸钾为氧化剂, 过氧化钠用量 0.2 g, 高锰酸钾用量 1.0 g, 反应时间

2.0 h; (5) 以过氧化钠 - 浓硫酸为氧化剂, 过氧化钠用量 0.10 g, 浓硫酸用量 10 mL, 反应时间 2.0 h。

2.2 氧化剂种类对乙腈紫外吸光度的影响

工业乙腈经精制后, 乙腈纯度提高, 水含量降低, 同时酸度降低。乙腈中微量有机物的脱除表现为乙腈在 190~ 300 nm 处的紫外吸光度降低。不同氧化剂在各自的最佳实验条件下所得精制乙腈的紫外吸光度见表 6。

表 6 不同氧化剂在各自的最佳实验条件下所得精制乙腈的紫外吸光度

Table 6 UV absorbances of acetonitrile treated with different oxidants under optimum conditions

Sample	Oxidant	UV absorbance				
		195 nm	200 nm	210 nm	220 nm	230 nm
1 [#]	Without (industrial grade acetonitrile)	3.961	> 10 ¹)	4.491	> 10 ¹)	3.794
2 [#]	Sodium hydroxide-potassium permanganate	0.425	0.236	0.037	0.000	0.000
3 [#]	Concentrated sulfuric acid	0.519	0.410	0.115	0.006	0.000
4 [#]	Sodium peroxide	0.148	0.108	0.039	0.000	0.000
5 [#]	Sodium peroxide-potassium permanganate	0.268	0.170	0.057	0.004	0.000
6 [#]	Sodium peroxide-concentrated sulfuric acid	0.072	0.054	0.048	0.000	0.000

High pure water used as contrast, optical path 1 cm.
1) When UV absorbance was more than 10, light transmittance was close to zero.

由表 6 可见, 在 195~ 200 nm 处, 以过氧化钠为氧化剂所得精制乙腈的紫外吸光度明显低于以浓硫酸、氢氧化钠 - 高锰酸钾为氧化剂所得精制乙腈的紫外吸光度; 当高锰酸钾加入量和回流时间相同时, 加入过氧化钠后所得精制乙腈的紫外吸光度明显低于加入氢氧化钠后所得精制乙腈的紫外吸光度 (见表 6 中试样 2[#], 5[#]); 当浓硫酸的加入量和回流时间不变时, 加入过氧化钠后所得精制乙腈的紫

外吸光度亦低于单独使用浓硫酸所得精制乙腈的紫外吸光度 (见表 6 中试样 3[#], 6[#])。这是因为过氧化钠不仅本身是一种高效氧化剂, 而且它还可以与乙腈中的水作用生成氢氧化钠, 因此过氧化钠不仅可有效去除醛酮 (使醛酮生成羧酸和羧酸盐高沸物等杂质), 而且可去除乙腈中难去除的水分。此外, 过氧化钠与乙腈中的杂质作用生成的釜残渣极易溶于水, 通过水洗即可除去。

不同乙腈试样的 UV 谱图见图 2。由图 2 可见,在相同波长下,过氧化钠、过氧化钠 – 高锰酸钾和过氧化钠 – 浓硫酸精制的乙腈紫外吸光度低于传统氧化剂氢氧化钠 – 高锰酸钾和浓硫酸精制的乙腈紫外吸光度;过氧化钠 – 浓硫酸精制的乙腈在 190~ 205 nm 内的紫外吸光度低于市售色谱纯乙腈的紫外吸光度。

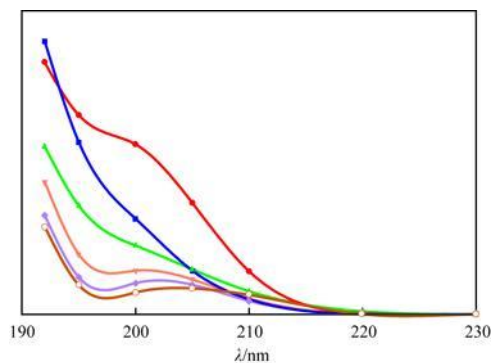


图 2 不同乙腈试样的 UV 谱图

Fig. 2 UV absorption spectra of different acetonitrile samples

- Sample 3[#]; ■ Sample 2[#]; ▲ Sample 5[#]; ▼ Sample 4[#];
- ◆ Sample 7[#] (commercially chromatographically pure acetonitrile); ○ Sample 6[#]

The sample number referred to Table 6

2 3 精制乙腈的 IR 表征

不同乙腈试样的 IR 谱图见图 3。

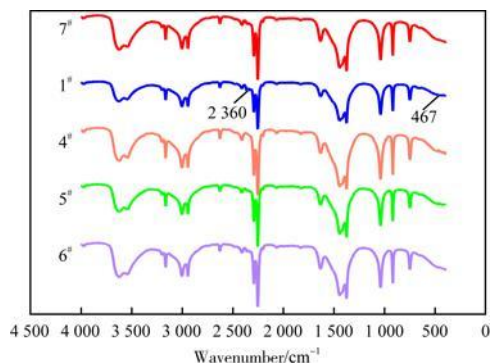


图 3 不同乙腈试样的 IR 谱图

Fig. 3 IR spectra of different acetonitrile samples

由图 3 可见,与工业乙腈的 IR 谱图相比,在经过氧化钠系列氧化剂精制的乙腈的 IR 谱图中,2 360 467 cm^{-1} 附近的吸收峰消失,而与市售色谱

纯乙腈的 IR 谱图没有明显差异。

3 结论

(1)用过氧化钠、过氧化钠 – 高锰酸钾、过氧化钠 – 浓硫酸精制工业乙腈,得到的釜残渣溶于水,易于去除,且得到的精制乙腈的紫外吸光度明显低于传统氧化剂氢氧化钠 – 高锰酸钾和浓硫酸精制得到的乙腈的紫外吸光度。

(2)经过氧化钠 – 浓硫酸精制的乙腈在 190~ 205 nm 内的紫外吸光度低于市售色谱纯乙腈,可基本满足色谱纯乙腈的相关要求,具有良好的市场开发前景。

(3)经过氧化钠系列氧化剂精制的乙腈的 IR 谱图,与工业乙腈的 IR 谱图相比,2 360 467 cm^{-1} 附近的吸收峰消失,而与市售色谱纯乙腈的 IR 谱图无明显差异。

参 考 文 献

- 1 Nhung D T T, Phong T K, Watanabe H. Determination of Tricyclazole in Water Using Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography. J Liq Chromatogr Relat Technol, 2009, 32(18): 2712~2720
- 2 日本旭化成化学株式会社. 高纯度乙腈及其制造方法. 中国, CN 101171233 2006
- 3 Asahi Chemical Industry Co., Ltd. Purification of Acetonitrile Using Ozone. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 2000128846 2000
- 4 陈则立, 朱华静, 王艳国. 一级色谱纯乙腈的中试研究. 天津化工, 2004 18(5): 41~42
- 5 Cryodyne Technologies Inc. Purification of Acetonitrile by Treatment with Ozone. US Pat Appl US 5426208 1995
- 6 VEB Petrochemisches Kombinat Schwedt. Manufacture of High-Purity Acetonitrile by Oxidative and Distillative Pretreatment of Technical Grade Acetonitrile. Ger (East), DD 282818 1990
- 7 G K Analytical Sciences Limited. Acetonitrile Purification. Brit UK Pat Appl IE S2006/0081 2007
- 8 G K Analytical Sciences Limited. Acetonitrile Purification by the Addition of Phosphorus Pentoxide then Water and Subsequent Distillation. Brit UK Pat Appl GB 2435040 2007
- 9 郑学跟, 邱晓生, 王长明等. 超净高纯乙腈的研制. 石油化工, 2004 33(10): 964~967
- 10 王长明, 汪道明, 邱晓生等. 色谱纯乙腈的性能和质量评价. 色谱, 2003, 21(3): 266~269

(编辑 李明辉)

《石油化工》被评为“RCCSE 中国权威学术期刊”