

2-甲基萘从洗油中分离提纯的研究

齐国栋,白仲兰,李素坤,马祥林,石辉文

(兰州大学 化学化工学院,甘肃 兰州 730000)

摘要:介绍了一种从含2-甲基萘量较低的洗油中分离、提纯2-甲基萘的有效方法。所得2-甲基萘经气相色谱分析其纯度可达99.5%,回收率在79.8%以上,此方法具有工艺简单、产物纯度高、污染低、共沸剂可以重复利用和成本低等特点。

关键词:洗油;2-甲基萘;分离;提纯;气相色谱

中图分类号:TQ028

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)03-0116-04

2-甲基萘又名 β -甲基萘,是煤焦油洗油馏分中一种附加值较高的有机化工产品,主要用于生产维生素K₃、耐高温聚合物薄膜和纤维、纺织助剂、表面活性剂和乳化剂^[1]等,因此国内外关于2-甲基萘的提取和分离方法做了大量的工作,主要方法^[2]有:①重结晶法,该工艺简单、操作方便,但要求原料中2-甲基萘的含量较高;②共沸精馏法,该法工艺简单、基本没有污染,缺点是纯度、收率较低;③化学精制法,此法优点是纯度和收率较高,缺点是成本高、生产过程中产生大量的废液。实验探讨了用共沸精馏与化学除杂相结合的方法生产高纯度的2-甲基萘,该方法具有工艺简单、产物纯度高、污染低、共沸剂可以重复利用和成本低等特点。

1 实验部分

1.1 仪器及药品

原料:宁夏平罗产洗油。

药品:硫酸、氢氧化钠、乙二醇、二甘醇、醋酸、磷酸、双氧水。

仪器:色谱/质谱仪:FINNIGAN Trace DSQ 型 GC/MS 仪(美国热电公司),VARIAN CP3380 气相色谱仪,实验室常用仪器。

2 分析测定方法

2.1 洗油组分的色谱条件

柱温:SE-54 色谱柱,130~280℃,30℃/min;

汽化室:300℃;分流比50:1;色质接口:280℃;载气:He;流速:12 mL/min。质谱条件:EI 源;倍增器:350 V;离子源:250℃。

2.2 2-甲基萘的分析方法

以萘为内标物的分析,气相色谱条件:检测器(FID)温度280℃,进样口温度280℃,氮气流量1.5 mL/min,氢气流量1.5 mL/min,进样量0.6 μ L,色谱柱(SE-54)程序升温:

130℃ $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 160℃ $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220℃(20 min)

3 实验内容

3.1 洗油的预处理

在精馏操作过程中,洗油中的喹啉类及酚类物质会与2-甲基萘发生共沸,影响2-甲基萘的后续提纯、分离操作,因此先用等体积10%硫酸溶液及10%氢氧化钠溶液依次在20℃下对洗油样品进行酸、碱洗,除去喹啉类物质及酚类物质,得到制备2-甲基萘的原料。

3.2 2-甲基萘粗品的制备

将原料在常压(当地大气压为85.3 kPa)下进行蒸馏,收集224~242℃的馏分段,再将收集得到的224~242℃馏分进行精馏,收集218~230℃馏分段即为富甲基萘馏分。将富甲基萘馏分与乙二醇按一定比例进行共沸精馏^[3],收集181~182℃馏分段,冰水浴冷却,抽滤得白色固体物质,即2-甲

基萘粗品。

3.3 2-甲基萘的精制

取 10 g 2-甲基萘粗品与 10 mL 蒸馏水混合进行水蒸气蒸馏^[4], 利用气相色谱法测定 2-甲基萘粗品除萘效果; 除去杂质萘后再与磷酸溶液混合, 加热至沸腾且搅拌 1 h 后, 冰水浴冷却, 抽滤, 测定 2-甲基萘粗品除喹啉类、异喹啉杂质和吡啶类等杂质的效果; 除去喹啉等杂质后与氢氧化钠溶液按一定比例混合, 加热搅拌, 蒸馏除去水分后停止加热, 趁热抽滤、水洗, 测定 2-甲基萘粗品除酚效果; 除酚后再与甲酸、双氧水、浓硫酸混合, 在 70 ℃ 下超声反应 30 min, 冷却至常温抽滤, 测定 2-甲基萘粗品除甲基硫杂茛苈类效果; 除硫杂茛苈后与二甘醇共沸精馏^[5], 收集 214 ~ 215 ℃ 馏分, 冰水浴冷却, 抽滤, 得到精制 2-甲基萘。

4 结果与讨论

4.1 洗油成分的分析测定结果

洗油的气相色谱如图 1 所示。

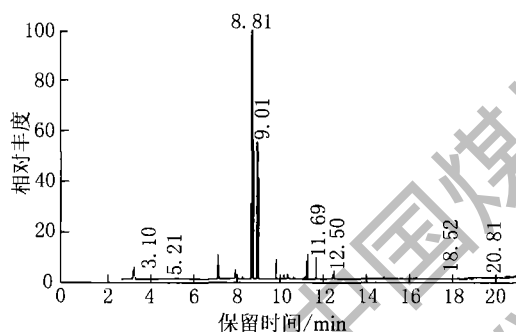


图 1 洗油的气相色谱

由图 1 及质谱分析得, 保留时间为 9.01 min 的组分为 2-甲基萘, 其含量为 24.97%。

4.2 共沸精馏制备 2-甲基萘粗品

洗油经常压蒸馏、精馏、共沸精馏得到的 218 ~ 230 ℃ 馏分, 除 2-甲基萘与乙二醇形成共沸物外, 萘、喹啉、异喹啉、1-甲基萘、吡啶、联苯、二甲基萘等物质也能与乙二醇形成共沸物, 所以共沸混合物中可能含有以上杂质, 但温度控制在 190 ℃ (101 kPa, 2-甲基萘与乙二醇的恒沸点为 190 ℃), 吡啶、联苯将会残留在反应釜底不会带出。

将富甲基萘(2-甲基萘的含量为 55.4%) 与乙二醇按一定比例混合常压共沸精馏, 控制回流比 $R=10$, 分析 2-甲基萘的纯度, 计算其回收率, 结果见表 1。

表 1 乙二醇用量与 2-甲基萘纯度及回收率

实验序号	1	2	3	4	5	6
富甲基萘与乙二醇质量比	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
2-甲基萘的纯度/%	76.4	82.4	88.2	82.5	79.9	68.6
2-甲基萘的回收率/%	91.8	90.0	95.4	90.4	85.7	76.0

由表 1 可知, 富甲基萘与乙二醇的质量比为 1.2 时, 得到 2-甲基萘粗品的纯度以及回收率最高, 2-甲基萘粗品的气相色谱图如图 2 所示。

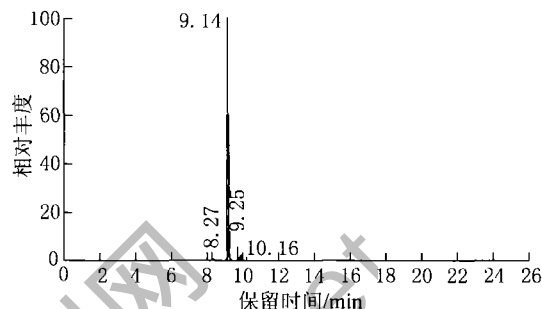


图 2 常压共沸精馏得 2-甲基萘粗品的气相色谱

利用 GC/MS 分析 2-甲基萘粗品, 利用面积归一化法得 2-甲基萘粗品中各主要成分的含量见表 2。

表 2 常压共沸精馏得 2-甲基萘粗品主要成分及含量*

编号	保留时间/min	化合物名称	相对百分含量/%
1	8.27	萘	2.76
2	9.07	3-甲基-苯并噻吩	0.18
3	9.14	2-甲基萘	88.20
4	9.25	1-甲基萘	3.20
5	9.71	吡啶	3.20
6	9.90	联苯	1.71
7	10.16	2,6-二甲基萘	0.72

* 含量小于等于 0.1% 的成分未列出。

5 2-甲基萘粗品的精制

从图 2 得知常压共沸精馏后所得粗 2-甲基萘中含有萘、甲基硫杂茛苈类、喹啉类、酚类及吡啶等杂质, 利用萘与水共沸, 而其他杂质与水不共沸的特点将萘去除, 而喹啉类、酚类、吡啶等物质含量较少, 但会影响 2-甲基萘的品质, 可以再次进行酸、碱洗将其除去。甲基硫杂茛苈类物质容易被氧化成极性大的亚砷以及砷类物质, 亚砷以及砷类物质、联苯、2,6-二甲基萘与二甘醇不共沸, 最后通过与二甘醇共沸的方法得到高纯度 2-甲基萘产品。

5.1 利用萘与水共沸的原理除萘

从实验结果发现除杂前粗 2-甲基萘的含量为 83.25%, 杂质萘的含量为 4.92%, 除杂后所得产品

中 2-甲基萘的含量为 86.28%, 杂质萘的含量为 0.75%, 产品的回收率为 98.6%。由实验结果得杂质萘的含量降低了 4.17%, 除杂效果比较理想, 并且对 2-甲基萘的回收率几乎没有影响。

萘能与水形成恒沸点为 98.8 °C (101 kPa) 的共沸物, 同时粗 2-甲基萘中的吡啶类物也可以与水共沸, 而 2-甲基萘不会与水共沸从而可以将粗 2-甲基萘中的杂质萘以及吡啶类衍类物质去除, 并且利用萘与水不互溶的性质可以回收利用萘, 增加经济效益, 提高产品附加值。

5.2 酸、碱用量对 2-甲基萘洗涤效果的影响

利用磷酸与吡啶形成三聚体以及与喹啉类物质成盐; 茛和吡啶在磷酸的催化下可以发生聚合、共聚、缩合以及羟化反应^[2]等, 而酚类物质可以与碱性物质(如氢氧化钠、氨水)反应生成酚盐^[6], 从而将这些物质去除。

当 2-甲基萘粗品中加入磷酸后, 溶液颜色由无色变为深红色, 并且有黑色胶状物质产生, 说明 2-甲基萘粗品中含有喹啉类、异喹啉杂质和吡啶类等物质; 在用氢氧化钠溶液处理过程中有大量泥黄色沉淀产生, 说明其中含有酚类物质, 实验结果见表 3、表 4。

表 3 磷酸用量与除杂效果

实验序号	1	2	3	4	5
磷酸用量/mL	8	11	14	17	20
2-甲基萘的纯度/%	90.2	91.6	92.1	92.2	92.2
2-甲基萘回收率/%	97.8	97.9	98.3	98.2	98.3

表 4 氢氧化钠溶液用量与除杂效果

实验序号	1	2	3	4	5
氢氧化钠用量/mL	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5
2-甲基萘的纯度/%	93.6	94.1	92.1	92.2	92.2
2-甲基萘回收率/%	96.5	97.6	97.1	97.0	97.1

由表 3 可知: 当磷酸的用量为 14 mL 时, 2-甲基萘的回收率为 98.3%; 由表 4 可知: 当氢氧化钠溶液的用量为 6.5 mL 时, 可以得到 2-甲基萘的纯度为 94.1%, 而再增大磷酸及氢氧化钠的用量对 2-甲基萘纯度及回收率几乎没有影响, 说明喹啉、异喹啉、吡啶类及酚类等杂质基本反应完全, 故用磷酸、氢氧化钠对该粗 2-甲基萘产品进行酸、碱洗除杂效果比较理想。

5.3 2-甲基萘的甲基硫茛苈类杂质的去除

甲基硫茛苈类物质去除会以牺牲 2-甲基萘为代价, 但通过控制氧化剂的加入量可以将 2-甲基萘被氧

化的程度降到较低水平, 实验结果见表 5、表 6。

表 5 双氧水用量与除杂效果

实验序号	1	2	3	4	5
双氧水用量/mL	2.6	2.8	3.0	3.2	3.4
2-甲基萘的纯度/%	94.9	95.2	97.2	97.8	98.1
2-甲基萘回收率/%	93.2	92.4	92.1	89.2	86.5

表 6 二甘醇的用量与除杂效果

实验序号	1	2	3	4	5
二甘醇用量/mL	5	10	15	20	25
2-甲基萘的纯度/%	98.2	99.7	99.6	99.8	99.5
2-甲基萘回收率/%	90.3	96.0	96.2	99.8	99.5

由表 5 可知: 当双氧水的用量为 3 mL 时可以得到 2-甲基萘的纯度为 97.2%, 2-甲基萘的回收率随着双氧水的用量而下降, 说明当双氧水过量时部分 2-甲基萘被氧化; 由表 6 可知: 当二甘醇的用量为 20 mL 时可以得到 2-甲基萘的纯度为 99.8%, 且 2-甲基萘的回收率为 99.8%, 精制得 2-甲基萘气相色谱图, 如图 3 所示。

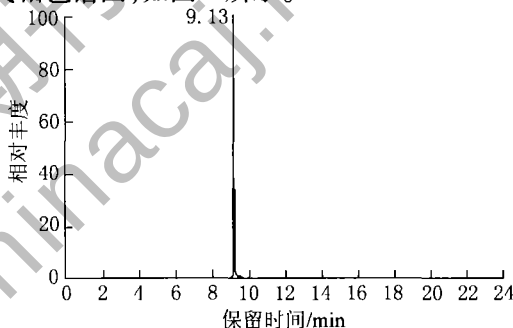


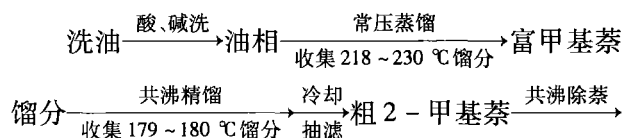
图 3 精制得 2-甲基萘气相色谱

6 结 论

综合以上各实验因素, 确定最佳实验条件: 取 10 g 2-甲基萘粗品, 依次用 10 mL 实验室用自来水进行水蒸气蒸馏除杂质萘, 14 mL 磷酸溶液除去喹啉类、异喹啉杂质和吡啶类等杂质, 6.5 mL 氢氧化钠溶液除去酚类物质, 1.6 mL HCOOH-3 mL H₂O₂-0.1 mL H₂SO₄ 除去甲基硫茛苈类杂质, 再与 20.0 g 二甘醇共沸精制得高纯度 2-甲基萘产品。

3 次重复实验所得结果: 2-甲基萘的总回收率为 79.91%、79.82%、80.01%。2-甲基萘的纯度为 99.8%、99.7%、99.5%。

实验方法提纯 2-甲基萘的步骤为:



酸、碱洗涤 → 氧化除硫 → 共沸精馏 → 收集 214 ~ 215 °C 馏分
 冷却结晶 → 抽滤 → 2-甲基萘

实验结果表明:共沸精馏与化学除杂相结合提纯 2-甲基萘是一种较好的方法,可以使 2-甲基萘的纯度达到 99.5% 以上,2-甲基萘的回收率也在 79.82% 以上,具有操作条件温和,回收率高的特点。

参考文献:

- [1] 金昌伟. 石油副产 C10A 重芳烃及 β -甲基萘的开发[J]. 中国化工, 1996(12): 45.
- [2] 肖瑞华. 煤焦油化工学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.

- [3] Suzuki toshihide (JP), Takagi yoshinori (JP), Nobusawa tatsuya (JP). Method for refining methyl-naphthalene-containing oil[P]. USS5284552, 1994-08.
- [4] 冯泽民, 石辉文, 刘涛, 等. 含萘量较低煤焦油中萘的分离与提纯[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(4): 43-46.
- [5] 洪汉贵, 郭金海, 魏运秩. 从煤焦油粗甲基萘精制 2-甲基萘的方法[P]. CN1172096A, 1998-02-04.
- [6] M. D. González Azpíroza, C. Gutierrez Blanco and M. D. Casal Banciella. The use of solvents for purifying industrial naphthalene from coal tar distilled oils[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89: 111-117.

Separation and purification of 2-Methylnaphthalene from wash oil

QI Guo-dong, BAI Zhong-lan, LI Su-kun, MA Xiang-lin, SHI Hui-wen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Introduce an effective method about the separation and purification of low level 2-Methylnaphthalene from wash oil. The determination of gas chromatography shows that the purity of 2-methyl naphthalene reach 99.5%, and the recovery rate reach 79.8% or more. The process has many characteristics such as simple process, higher purity, low pollution, recycle use of azeotrope former, lower lost and so on.

Key words: wash oil; 2-Methylnaphthalene; separation; purification; gas chromatogram

(上接 66 页)

- [2] 陆昌伟, 奚问庚. 热分析质谱法[M]. 上海: 科学技术文献出版社, 2002.
- [3] 舒新前. 煤炭自燃的热分析研究[J]. 中国煤田地质, 1994, 6(2): 27-29.
- [4] 路继根, 邱建荣, 沙兴中, 等. 用热重法研究我国 4 种煤显微组分的燃烧特性[J]. 燃料化学学报, 1996, 24(4): 329-334.
- [5] 彭本信. 应用热分析技术研究煤的自燃氧化过程[J]. 煤炭工程师, 1992(2): 1-12.
- [6] 赵凤杰, 刘剑. 煤的热重分析技术及其应用[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2005, 24(增刊): 25-27.
- [7] 周志杰, 范晓雷, 张薇, 等. 非等温热重分析研究煤焦气化动力学[J]. 煤炭学报, 2006, 31(2): 219-222.
- [8] 肖旻, 马砾, 王振平, 等. 采用热重分析法研究煤自燃过程的特征温度[J]. 煤炭科学技术, 2007, 35(5): 73-76.

Research on characteristic temperature of coal spontaneous combustion with different granularity by thermal gravity analysis method

ZHOU Pei-ran, WANG Nai-ji, ZHOU Jian-ming, XIAO Cui-wei

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: Choose three kinds of coal and make each into three granularity. TG with non-isothermal measurement is selected and Obtain TG/DTG curves is obtained. Get six characteristic temperatures of the coal spontaneous combustion process. The related temperature ranges is set. With the analysis of the coal samples, the variation law is concluded. The result show that T_1 and T_6 basically keep constant with different granularity, the laws of other four characteristic temperatures are distinct.

Key words: spontaneous combustion; characteristic temperature; particle size; thermal gravity analysis