

2,4-/2,6-二氨基甲苯在 D151 树脂上的吸附分离

盖鸿玮 肖如亭*

(天津理工大学化学化工学院 天津 300384)

摘 要 从10种树脂中筛选出D151树脂对2,4-二氨基甲苯和2,6-二氨基甲苯的吸附分离及其热力学性质进行了研究。测定了吸附等温线, Freundlich模型对实验的拟合度大于Langmuir模型,其相关系数大于0.99。热力学研究结果表明,在293~313 K条件下,初始质量浓度为60~80 g/L时,2,4-二氨基甲苯的吸附焓变为 $-4.3490 \sim -5.7558$ kJ/mol,自由能变为 $-0.2911 \sim -1.0346$ kJ/mol,吸附熵变为 $-12.965 \sim -16.150$ J/(mol·K);而2,6-二氨基甲苯的吸附焓变为 $-2.9645 \sim -3.6054$ kJ/mol,自由能变为 $-0.1610 \sim -0.6384$ kJ/mol,吸附熵变为 $-7.939 \sim -11.005$ J/(mol·K)。进一步研究了D151树脂对二氨基甲苯的动态吸附分离,可以将2,6-二氨基甲苯含量从20%提高至99.93%,将2,4-二氨基甲苯含量从80%提高至99.42%。

关键词 D151树脂,二氨基甲苯,吸附分离

中图分类号:O642

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)10-1171-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00495

2,4-二氨基甲苯(2,4-TDA)和2,6-二氨基甲苯(2,6-TDA)均是重要的有机合成原料,不仅是众多染料的中间体,还是生产甲苯二异氰酸酯(TDI)的重要原材料。TDI是一种重要的有机中间体,用途非常广泛,可以生产聚氨酯软泡沫材料、聚氨酯弹性材料、涂料和制胶辊等多种化工产品^[1]。工业上合成TDI的方法通常是先将甲苯硝化得到混合二硝基甲苯^[2],经过精馏分离除去邻位二硝基甲苯异构体之后得到间位混合二硝基甲苯,再还原得到混合TDA,其中含约80%的2,4-TDA和约20%的2,6-TDA,这种间位混合TDA再通过光气化反应制备混合TDI。因为由纯2,4-TDA或纯2,6-TDA得到的纯TDI合成的聚氨基甲酸酯与由混合TDA合成的具有显著的性质差异,尤其是由纯2,6-TDA合成的聚氨基甲酸酯的使用性能更佳。此外,纯2,6-TDA还是重要的医药中间体,因此,经济、高效地制备纯2,4-TDA和纯2,6-TDA具有广阔的工业前景^[3]。目前单独制备纯2,4-TDA的工艺路线很长,而且包括硝基物的精馏分离过程,存在高度的爆炸风险,制备纯2,6-TDA的工艺的成本非常高,三废多,收率低,产品价格昂贵^[4],又由于二者的物性十分相近,从混合TDA中分离得到单一物质的工业化工艺至今未见报道。树脂吸附分离法具有效率高、性能稳定和再生性能好等优点,在医药、化工特别是精细化工废水处理方面得到了广泛的重视和应用^[5-7],但在多元混合体系的选择性吸附方面的研究较少,而该方面的研究对于有效解决多元体系中有用成分的分离回收利用有着重要意义和应用价值^[8]。本文用大孔弱酸丙烯酸系阳离子交换树脂D151对2,4-TDA和2,6-TDA的吸附分离性能进行了研究,提出了以混合TDA为原料吸附分离制备单一物质的新方法。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

2,4-TDA、2,6-TDA均为工业级试剂;甲醇,分析纯试剂;实验选用的树脂来自南开大学化工厂和罗门哈斯公司,其主要物理性质见表1。QE-1型台式恒温振荡器(天津市欧诺仪器仪表有限公司);美国Waters高效液相色谱仪(510泵,484检测器)。

表 1 不同树脂的物理性质

Table 1 Physical properties of different resins

Item	Polymer matrix	Bead size/mm	d/nm	A/(m ² ·g ⁻¹)
D151	acrylic-DVB	0.3 ~ 1.25		
D301R	styrene-DVB	0.35 ~ 0.55	10.0 ~ 10.5	600 ~ 700
D101	styrene-DVB	0.3 ~ 1.25	25 ~ 28	480 ~ 520
201 × 7	styrene-DVB	0.3 ~ 1.25	2 ~ 4	
ADS-7	styrene-DVB	0.3 ~ 1.25	25 ~ 30	120
D4006	crosslinked polystyrene	0.3 ~ 1.25	6.5 ~ 7.5	400 ~ 440
XAD4		0.64	10	750
NKA-9	crosslinked polystyrene	0.3 ~ 1.25	15.5 ~ 16.5	250 ~ 290
AB-8	crosslinked polystyrene	0.3 ~ 1.25	13.0 ~ 14.0	480 ~ 520
XAD7HP		0.56 ~ 0.71	45	500

d: averaged aperture size; *A*: specific surface area.

1.2 实验方法

1.2.1 二氨基甲苯吸附实验 将 80 mL 初始质量浓度为 60、70、80、90 和 100 g/L 的 2,4-TDA 和 2,6-TDA 的甲醇溶液加入到锥形瓶中,各加入 20 g 被甲醇饱和的湿树脂(甲醇质量含量 46%),分别在 20、30、40 ℃ 下恒温振荡 4 h 后吸附容量基本不变,可以认为达到吸附平衡,液相浓度用高效液相色谱确定,根据以下公式计算各组分的吸附容量:

$$q = (\rho_0 - \rho_e) V / m \tag{1}$$

式中,*q* 为吸附容量(mg/g 湿树脂),*V* 为被处理液体积(L),*m* 为吸附剂质量(g), ρ_0 为吸附前待测组分质量浓度(g/L), ρ_e 为吸附后待测组分质量浓度(g/L)。

多组分吸附平衡后,根据下式计算 2,4-TDA 对 2,6-TDA 在吸附剂上的选择性系数 *S*:

$$S = \frac{(x/y)_A}{(x/y)_R} \tag{2}$$

式中,*x* 为 2,4-TDA 的质量浓度(g/L),*y* 为 2,6-TDA 的质量浓度(g/L),*A* 代表吸附相,*R* 代表未被吸附相。

1.2.2 分析方法 采用高效液相色谱法测定 2,4-TDA 和 2,6-TDA 含量,操作条件:C18 柱;流动相为 1% 的醋酸、2% KH₂PO₄ 水溶液;检测波长 254 nm。

2 结果与讨论

2.1 筛选树脂

将 80 mL 初始质量浓度为 1 g/L 2,4-TDA 和 1 g/L 2,6-TDA 的甲醇溶液与 1 g 树脂在 25 ℃ 下充分

表 2 2,4-TDA 和 2,6-TDA 的混合液在树脂上的吸附情况

Table 2 Adsorption characteristics of 2,4-TDA and 2,6-TDA mixed solution on resins

Adsorbent	$\rho_e(2,4\text{-TDA})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$q(2,4\text{-TDA})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$\rho_e(2,6\text{-TDA})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$q(2,6\text{-TDA})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	<i>S</i>
D151	0.346	37.37	0.483	29.55	1.76
D301R	0.924	4.343	0.959	2.343	1.90
D101	0.874	7.202	0.918	4.683	1.61
201 × 7	0.823	10.13	0.869	7.495	1.43
ADS-7	0.671	18.78	0.714	16.36	1.22
D4006	0.968	2.587	0.971	2.309	1.12
XAD4	0.965	2.819	0.974	2.046	1.39
NKA-9	0.978	1.737	0.979	1.710	1.02
AB-8	0.970	2.414	0.973	2.181	1.11
XAD7HP	0.983	1.358	0.979	1.669	0.81

接触至吸附平衡,测得的吸附容量和选择性系数列于表 2。由表 2 可见,选择性顺序是 D301R > D151 > D101 > 201 × 7 > XAD4 > XAD7HP > ADS-7 > D4006 > AB-8 > NKA-9,单从选择性考虑应该优先选用 D301R,但是 D301R 的吸附容量非常低,所以综合考虑选用 D151 作为吸附分离 2,4-TDA 和 2,6-TDA 的吸附剂。

2.2 单组分吸附等温线

图 1 和图 2 为 D151 弱酸性大孔树脂在不同温度下对甲醇溶液中 2,4-TDA 和 2,6-TDA 的吸附等温线。从图中可以看出,在相同的平衡浓度条件下,D151 树脂对 2,4-TDA 和 2,6-TDA 的吸附量随着温度的升高而降低,表明吸附是放热过程,低温有利于吸附,高温有利于解吸。

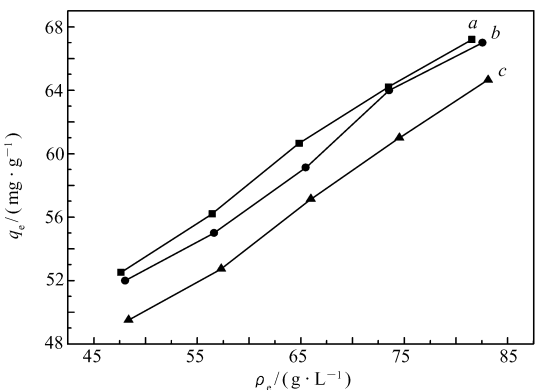
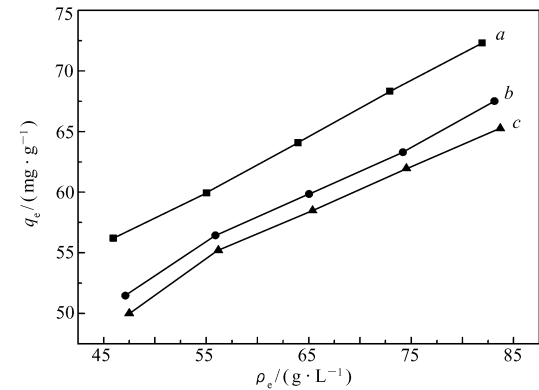


图 1 2,4-TDA 在 D151 树脂上的吸附等温线

Fig.1 Equilibrium adsorption isotherm curves of 2,4-TDA on D151 resin

Temperature/°C : a. 20; b. 30; c. 40

图 2 2,6-TDA 在 D151 树脂上的吸附等温线

Fig.2 Equilibrium adsorption isotherm curves of 2,6-TDA on D151 resin

Temperature/°C : a. 20; b. 30; c. 40

对吸附等温线用 Langmuir 及 Freundlich^[9] 吸附模型进行线性拟合,根据 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线公式:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot \rho_e + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_1}$$
$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg \rho_e + \lg K_f$$

式中, ρ_e 为平衡质量浓度, q_e 为平衡吸附量, K_1 为 Langmuir 常数, q_{\max} 为饱和吸附量, K_f 为 Freundlich 常数, $1/n$ 为吸附系数。

由 Langmuir 和 Freundlich 方程分别拟合得到不同温度下的回归方程及相关系数 r 见表 3 和表 4。

表 3 D151 树脂对 2,4-TDA 和 2,6-TDA 的 Langmuir 吸附等温方程参数

Table 3 Langmuir adsorption isotherms equation parameters of 2,4-TDA and 2,6-TDA on D151 resin			
T/K	2,4-TDA		
	$K_1/(L \cdot g^{-1})$	$q_{\max}/(mg \cdot g^{-1})$	r
293	0.021 5	112.36	0.986 6
303	0.018 7	109.89	0.995 0
313	0.018 5	107.53	0.996 6
	2,6-TDA		
	$K_1/(L \cdot g^{-1})$	$q_{\max}/(mg \cdot g^{-1})$	r
293	0.019 6	108.70	0.996 3
303	0.019 5	107.53	0.987 7
313	0.018 8	104.17	0.984 4

表 4 D151 树脂对 2,4-TDA 和 2,6-TDA 的 Freundlich 吸附等温方程参数

Table 4 Freundlich adsorption isotherms equation parameters of 2,4-TDA and 2,6-TDA on D151 resin						
T/K	2,4-TDA			2,6-TDA		
	$K_f/(g^{-1} \cdot mL^{1/n} \cdot mg^{(1-1/n)})$	n	r	$K_f/(g^{-1} \cdot mL^{1/n} \cdot mg^{(1-1/n)})$	n	r
293	0.500 7	2.277	0.995 5	0.348 7	2.064	0.996 6
303	0.352 5	2.158	0.995 9	0.348 1	2.153	0.992 5
313	0.338 2	2.174	0.997 4	0.323 5	2.143	0.993 4

表 3 中 q_{\max} 值表达了 D151 树脂对 2,4-TDA 和 2,6-TDA 吸附容量的大小,不同温度下 D151 树脂对 2,4-TDA 的平衡吸附容量比对 2,6-TDA 的大。吸附温度在 293 ~ 313 K 时,吸附过程符合 Freundlich 模型,其相关系数 r 在 0.99 以上。

2.3 吸附过程的焓变、熵变和自由能变

基本公式^[10]：

$$K_d = \frac{q_e}{\rho_e} \tag{3}$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + K_c \tag{4}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \tag{5}$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \tag{6}$$

式中, K_d 为吸附分配系数, K_c 为常数, ΔG 为吸附自由能变(kJ/mol), ΔS 为吸附熵变(J/(mol·K)), ΔH 为吸附焓变(kJ/mol), R 为理想气体常数,取 8.3145 J/(mol·K), T 为绝对温度(K)。

根据测量所得到的基本数据,由式(4)可以求出 K_d 和 $1/T$ 的关系。结合式(4)的斜率计算出该平衡吸附量 q_e 所对应的 2,4-TDA 和 2,6-TDA 在 D151 上的吸附焓变 ΔH ,由式(5)求出吸附自由能变 ΔG ,再通过 ΔH 和 ΔG 根据式(6)计算出熵变 ΔS ,计算结果见表 5 和表 6。

表 5 不同温度时 D151 树脂吸附 2,4-TDA 的热力学性质

Table 5 Thermodynamics functions of 2,4-TDA on D151 resin at different temperatures

$\rho_0/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$-\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$-\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			$-\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$		
		293 K	303 K	313 K	293 K	303 K	313 K
60	5.755 8	1.034 6	0.784 0	0.714 4	16.113	15.582	16.107
70	5.484 6	0.752 7	0.489 4	0.432 0	16.150	15.617	16.142
80	4.349 0	0.548 2	0.315 8	0.291 1	12.972	12.544	12.965

表 6 不同温度时 D151 树脂吸附 2,6-TDA 的热力学性质

Table 6 Thermodynamics functions of 2,6-TDA on D151 resin at different temperatures

$\rho_0/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$-\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$-\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			$-\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$		
		293 K	303 K	313 K	293 K	303 K	313 K
60	2.964 5	0.638 4	0.553 7	0.479 7	7.939	7.677	7.939
70	3.082 5	0.445 4	0.420 5	0.263 8	9.000	8.703	9.005
80	3.605 4	0.380 9	0.262 5	0.161 0	11.005	10.642	11.004

由表 5、表 6 可知,2,4-TDA 和 2,6-TDA 在 D151 上的吸附焓变 ΔH 均小于 0,表明吸附过程是放热过程,低温有利于吸附,焓变 ΔH 的绝对值均小于 30 kJ/mol,表明 D151 树脂对 2,4-TDA 和 2,6-TDA 的吸附主要是物理吸附。从焓变值可以看出,D151 树脂对于 2,4-TDA 的吸附能力比对 2,6-TDA 的吸附能力强,与上述实验结果一致。

ΔG 值可以反映吸附过程推动力的大小, ΔG 的绝对值越大,表明吸附的推动力越大,由表 5 和表 6 中的 ΔG 值可知,2,4-TDA 的吸附推动力大于 2,6-TDA 的吸附推动力。 ΔG 值均是负值,表明树脂 D151 对 2,4-TDA 和 2,6-TDA 的吸附过程均可自发进行, ΔG 的绝对值均小于 40 kJ/mol,说明吸附过程主要是物理吸附。

2,4-TDA 和 2,6-TDA 的吸附熵变 ΔS 均为负值,这是因为 D151 树脂在吸附 2,4-TDA 和 2,6-TDA 分子后,2,4-TDA 和 2,6-TDA 分子在树脂上的运动不如在甲醇溶液中的运动自由,因此在不计环境因素的条件下,D151 吸附 2,4-TDA 和 2,6-TDA 的过程是熵变减小的过程。

D151 树脂的官能团是羧基,其与 TDA 的氨基可以形成氢键,通过氢键作用进行吸附。2,6-TDA 的 2 个氨基之间有一个甲基,在吸附过程中 2,6-TDA 上的一个氨基可以与树脂上的羧基间形成氢键,但由于甲基所占的空间较大,可能会对另一个氨基与树脂上羧基间形成氢键造成一定的阻碍,使得形成的氢

键较弱;而 2,4-TDA 的 2 个氨基之间是氢原子,体积很小,对 TDA 上的氨基与树脂上的羧基间形成的氢键阻碍作用较小,使得 2,4-TDA 上的 2 个氨基均能较好地与树脂上的羧基间形成氢键进行吸附,这可能就是 D151 树脂对 2,4-TDA 的吸附能力大于对 2,6-TDA 的吸附能力的原因。

2.4 D151 树脂对混合 TDA 的动态吸附分离

采用湿法装柱将一定量的 D151 湿树脂装入吸附柱内,吸附柱内径 10 mm,长 1400 mm,柱温 25 ℃。用一定量的空白样(甲醇)上柱,润湿整个柱子,调整流速为 1.5 mL/min,从而完成实验的准备。切换工作物料进吸附柱,开始计时,过一段时间在吸附柱的出口端采样,时间间隔为 10 min。工作物料为含 7.5% 混合 TDA 工业料的甲醇溶液,工业料中含 20% 的 2,6-TDA 和 80% 的 2,4-TDA。脉冲进样 30 min 后,切换甲醇进行洗脱,流出曲线见图 3。结果表明,用 D151 树脂对工业 TDA 原料进行单柱吸附分离在 90 min 之前即可得到脱溶剂纯度为 99.93% 的 2,6-TDA,在 180 min 之后可得到脱溶剂纯度为 99.42% 的 2,4-TDA,因此 D151 树脂可用于二氨基甲苯的吸附分离。

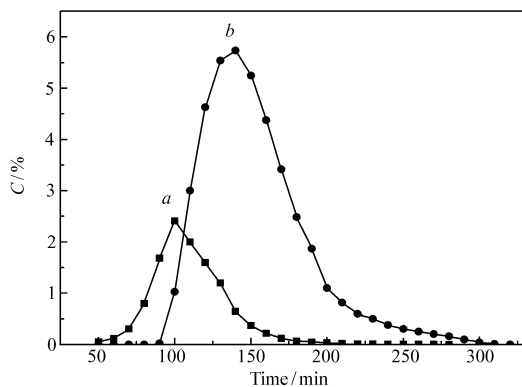


图 3 2,6-TDA(a)和2,4-TDA(b)在 D151 树脂上的流出曲线

Fig.3 Elution curves of 2,6-TDA(a) and 2,4-TDA(b) from D151 resin

3 结 论

D151 树脂对 2,4-TDA 和 2,6-TDA 的吸附分离性能研究表明,D151 树脂对 2,4-TDA 和 2,6-TDA 的吸附具有很好的选择性,对二氨基甲苯的动态吸附分离,可以将 2,6-二氨基甲苯含量从 20% 提高至 99.93%,将 2,4-二氨基甲苯含量从 80% 提高至 99.42%,具有经济、高效的优点,为通过模拟移动床技术实现间位混合 TDA 的工业化连续分离打下基础。

参 考 文 献

- [1] XU Kexun. Fine Organic Chemical Raw Materials and Intermediates Manual[M]. Beijing:Chemical Industry Press,1998:580(in Chinese).
徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M] 北京:化学工业出版社,1998:580.
- [2] Gansu Yinda Chemical Company. Continuous Preparation Methods of Diaminotoluene:CN;101712621A[P],2010-05-26(in Chinese).
甘肃银达化工有限公司. 连续制备甲苯二胺的方法:中国,CN101712621A[P],2010-05-26.
- [3] Universal Oil Product Company. Separation Method of Diaminotoluene Isomers:CN,86108766A[P],1987-08-05(in Chinese).
环球油品公司. 分离甲苯二胺异构体的方法:中国,CN86108766A[P],1987-08-05.
- [4] Pesce S F, Wunderlin DI A. Biodegradation of 2,4- and 2,6-Diaminotoluene by Acclimated Bacteria[J]. Water Res,1997,31(7):1601-1608.
- [5] Gloria M Gusler,Thomas E Browne,Yoram Cohen. Sorption of Organic from Aqueous Solution onto Polymeric Resins[J]. Ind Eng Chem Res,1993,32:2727.
- [6] Masqu N,Gali M, Marc R M,et al. New Chemically Modified Polymeric Resin for Solid-phase Extraction of Pesticides and Phenolic Compounds from Water[J]. J Chromatogr A,1998,803:147.
- [7] Srteat M,Sweetland L A. Physical and Adsorptive Properties of Hypersol-Macronet Polymers[J]. React Funct Polym,1998,35:99.
- [8] XIE Zufang,TONG Zhangfa,CHEN Yuan. Selective Adsorption and Separation of Salicylic Acid and Phenol by 717 Anion Exchange Resin 717[J]. Chem Eng Chinese Univ,2011,25(1):49-54(in Chinese).
谢祖芳,童张法,陈渊. 阴离子交换树脂选择吸附分离水杨酸和苯酚[J]. 高校化学工程学报,2011,25(1):49-54.
- [9] WEN Pei,WU Wenjie,ZHAO Lihui. Adsorption of Methyl Orange onto Anion-Cation Organobentonite[J]. Dyes Color,2008,45(1):49-52(in Chinese).

温佩,武文洁,赵立辉. 阴-阳离子有机膨润土对甲基橙的吸附性能[J]. 染料与染色,2008,45(1):49-52.

- [10] Mangat P S, Gurusamy K. Permissible Crack Widths in Steel Fibre Reinforced Marine Concrete[J]. *Mater Struct*, 1987, (20):338-347.

Adsorption Separation of 2,4-/2,6-Diaminotoluene on D151 Resin

GAI Hongwei, XIAO Ruting*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract The adsorption separation and thermodynamic behavior of 2,4-diaminotoluene and 2,6-diaminotoluene on macropore acrylic acid weak acid cation exchange resin (D151 resin), which was selected from ten resins, were investigated. The adsorption isotherms of 2,4-diaminotoluene and 2,6-diaminotoluene were measured. The result showed that the adsorption isotherm curves of 2,4-diaminotoluene and 2,6-diaminotoluene on D151 resin fitted Freundlich adsorption isotherm better than Langmuir with the correlation coefficient larger than 0.99. The study of thermodynamics showed that when the initial concentration of 2,4-diaminotoluene were 60 ~ 80 g/L within 293 ~ 313 K, the adsorption ΔH was $-4.3490 \sim -5.7558$ kJ/mol, ΔG was $-0.2911 \sim -1.0346$ kJ/mol, ΔS was $-12.965 \sim -16.150$ J/(mol·K); and when the initial concentration of 2,6-diaminotoluene were 60 ~ 80 g/L within 293 ~ 313 K, adsorption ΔH was $-2.9645 \sim -3.6054$ kJ/mol, ΔG was $-0.1610 \sim -0.6384$ kJ/mol, and ΔS was $-7.939 \sim -11.005$ J/(mol·K). The results show that the concentration of 2,6-diaminotoluene can be enriched from 20% to 99.93%, and 2,4-diaminotoluene can be increased from 80% to 99.42% with the dynamic adsorption separation.

Keywords D151 resin, diaminotoluene, adsorption separation