



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170095

DSC 法测定 2, 3, 6-三甲基苯酚的纯度 及其热力学性质

王彦飞, 王婧莹, 李亚楠, 胡佳琪, 朱 亮, 杨立斌, 赵晓昱
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 利用差示扫描量热仪(DSC)测定经过熔融结晶法得到的 2, 3, 6-三甲基苯酚(TMP)的纯度, 熔点和熔融焓(结晶焓). 其熔点几乎不受升温速率影响, 平均值为 335.35 K, 不确定度为 $\pm (0.1 \sim 0.3)$ K, 与文献值基本吻合, 相对偏差在 1.27% ~ 2.81%. TMP 的熔融焓(结晶焓)平均值为 167.8 J/g, 相对平均偏差为 2.77%. 通过 DSC 测定该纯度的 TMP 在 278.15 ~ 313.15 K(固相)和 358.15 ~ 398.15 K(液相)范围内的比定压热容. 固相 TMP 的比定压热容随温度升高而升高, 液相 TMP 的比定压热容随温度升高而降低. 将比定压热容与温度进行线性关联, R^2 值均大于 0.99. 本文的相关数据可为 TMP 熔融结晶工艺开发的热量衡算提供理论依据.

关键词: 差示扫描量热仪(DSC); 纯度测定; 熔点; 熔融焓(结晶焓); 比定压热容; 2, 3, 6-三甲基苯酚
中图分类号: TQ522.59 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2018)06-0041-04

Measurement of Purity and Thermodynamic Properties of 2, 3, 6-Trimethylphenol with DSC

WANG Yanfei, WANG Jingying, LI Yanan, HU Jiaqi, ZHU Liang, YANG Libin, ZHAO Xiaoyu
(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: The purity purified through melt crystallization, melting point and melting enthalpy (enthalpy of crystallization) of 2, 3, 6-trimethylphenol (TMP) were determined with the differential scanning calorimeter (DSC). The melting point is almost not affected by the heating rate, and the average value is 335.35 K, consistent with the literature value. The relative error of the melting point is 1.27%-2.81%. The uncertainty is $\pm (0.1-0.3)$ K. The average value of the melting enthalpy (enthalpy of crystallization) is 167.8 J/g. The relative average deviation is 2.77%. The specific heat capacity (c_p) of solid (278.15-313.15 K) and liquid (358.15-398.15 K) at constant pressure were also measured with DSC. c_p of solid TMP increases with the increase of temperature, while c_p of liquid TMP decreases with the increase of temperature. The relation of c_p and temperature is correlated with linear equation. Values of R^2 are larger than 0.99. The research can provide basic data for the heat balance calculation of TMP melting crystallization process.

Key words: DSC; purity; melting point; melting enthalpy (crystallization enthalpy); heat capacity; 2, 3, 6-trimethylphenol

2, 3, 6-三甲基苯酚(2, 3, 6-trimethylphenol, TMP)是合成维生素 E(VE)主环 2, 3, 5-三甲基氢醌(TMHQ)的原料. VE 又称生育酚, 是一种最重要的脂溶性抗氧化剂, 广泛用于食品、医药、化妆品及动物

饲料等领域^[1]. VE 缺乏时会引起肌肉萎缩、不育和流产等症, 临床应用广泛. 其用量在飞速增长, 目前已成为产销量最大的维生素品种. 由于自然存在的 VE 非常有限, 故对人工合成 VE 的需求日益增加^[2].

收稿日期: 2017-04-12; 修回日期: 2017-09-25

基金项目: 教育部科研创新团队培育计划资助项目([2013]373); 天津市高等学校创新团队培养计划资助项目(TD12-5004)

作者简介: 王彦飞(1977—), 男, 黑龙江海伦人, 副教授, wangyanfei@tust.edu.cn

文献[3-6]报道了几种常见的合成 TMHQ 的方法. 目前, 工业上是将 TMP 的对位磺化, 后用 MnO_2 氧化得到三甲基苯醌 (TMBQ), 再经还原后制得 TMHQ. TMP 的纯度对 TMHQ 产品的纯度具有较大的影响, TMP 越纯, 制备 TMHQ 产品过程的副反应越少, TMHQ 的收率越高. 为了得到高纯度的 TMP, 本课题组研发出熔融结晶提纯 TMP 的方法. 该法具有绿色、节能及环保等优点, 可替代现有的减压精馏法. TMP 熔融结晶工艺工业放大需要相应的高纯物质快速检测方法及其熔融焓(结晶焓)、比定压热容等基础物性数据.

本文利用 DSC 测定 TMP 的纯度、熔点、熔融焓(结晶焓)和比定压热容, 对报道较少的 TMP 的热力学数据进行补充.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

TMP, 采用熔融结晶法提纯(纯度 $\geq 99.97\%$).

DSC-200F3 型差示扫描量热仪, 德国 NETZSCH 公司.

1.2 方法与原理

采用 DSC 法^[7]测定 TMP 纯度. 物质的纯度越低, 熔点越低, 熔程越宽. 而熔点的下降与杂质含量满足方程

$$T_s = T_0 - \frac{RT_0^2 x}{\Delta H_f} \cdot \frac{1}{F} \quad (1)$$

式中: T_s 为熔融分数 F 对应的样品温度; T_0 为纯物质的熔点; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; x 为样品中所含杂质的摩尔分数; ΔH_f 为纯物质的熔融焓; F 为

熔融分数, $F = \frac{A_s}{A_{\text{总}}}$, A_s 为 T_s 对应的熔融峰面积, $A_{\text{总}}$ 为熔融峰总面积.

其中, T_s 可由标准物 In 的熔融峰前沿切线的斜率与样品熔融过程中的实测瞬时温度计算得到; A_s 、 $A_{\text{总}}$ 均可通过 DSC 内置软件积分得到. T_s 与 $1/F$ 呈线性关系, 利用外推法可以求出 $1/F \approx 0$ 时的纯物质熔点, 由斜率算出纯度值.

采用比较法测定比定压热容^[8]. 热流型 DSC 基本方程

$$\frac{dQ}{dt} = c_p m \frac{dT}{dt} = KS \quad (2)$$

式中: Q 为吸收或放出的热量; t 、 m 、 T 分别为时间、质量、温度; c_p 为比定压热容; K 为热流传感器的灵

敏度系数; S 为 DSC 原始信号. 在升温速率一定的情况下, 扣除基线后的绝对信号大小与样品热容成正比关系. 以质量为 m 的已知比定压热容的标准样品(本实验用蓝宝石)进行对照测量, 即得未知样品在一定温度下的比定压热容.

1.3 测定过程

为保证测试结果的准确性, 测量前进行空烧并用标准物 In、Sn、Zn、Hg、Bi 分别对仪器进行温度校正和灵敏度校正. 吹扫气 N_2 、保护气 N_2 流量分别为 50、100 mL/min. 采用机械制冷冷却. 样品盛放器为铝坩埚. 坩埚采用不扎孔方式, 以防止样品的挥发. 待测样品放入坩埚后用密封器封口, 封口后的坩埚可承受 0.3 MPa 的内压.

取 5~10 mg 的样品, 分别以 0.10、0.30、0.50、0.70、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、10.00 K/min 的升降温速率程序控温, 以确定升温速率并测定 TMP 纯度、熔点及熔融焓(结晶焓).

在炉腔内放入一对空坩埚, 使用“修正”模式进行基线测试. 将仪器初始温度设定在 278.15 K, 恒温 15 min(其目的是使传感器与炉体处于稳定的热平衡状态), 然后以 1.00 K/min 的速率加热升温至 318.15 K, 恒温 10 min 后继续以 1.00 K/min 的速率加热升温至 358.15 K, 恒温 10 min, 继续升温至 398.15 K, 恒温 10 min, 自然降温至室温; 在同样的升温程序下, 使用“修正+样品”模式, 在基线的基础上进行标样(蓝宝石)和样品测试. 每个样品进行 3 次实验, 以平均比定压热容值作为最终结果.

2 结果与讨论

2.1 纯度测定结果

经过对样品 DSC 图谱的计算, 得到 T_s 与 $1/F$ 的关系, 见图 1. 由图 1 可知: T_s 与 $1/F$ 并不呈线性关系, 这是由于测试过程中, 热阻及时间常数等因素会对熔融峰造成影响, 所以, 需要对式(1)进行修正.

对 $F = \frac{A_s}{A_{\text{总}}}$ 加修正因子 δ , 修正后 $F' = \frac{A_s + \delta}{A_{\text{总}} + \delta}$, 对于 TMP, 取 $\delta = 0.05$.

将修正后的结果进行线性回归, 由线性回归方程 $T = -0.0111 \frac{1}{F'} + 61.842$ ($R^2 = 1$) 得到的 TMP 的熔点为 334.992 K, 斜率为 -0.0111, 由此可得出杂质的摩尔分数 $x = 0.0059\%$, 即 TMP 的摩尔分数(纯度)为 99.9941%.

DSC 测定 TMP 的纯度简单方便, 能满足一般分析要求. 相对于气相色谱法, 此法不能确定杂质成分, 并且必须满足 Van't Hoff 方程要求的条件: 杂质既不能与 TMP 反应, 也不能与 TMP 形成固溶体; 杂质摩尔分数小于 3%; 在液相中样品与杂质互为理想溶液.

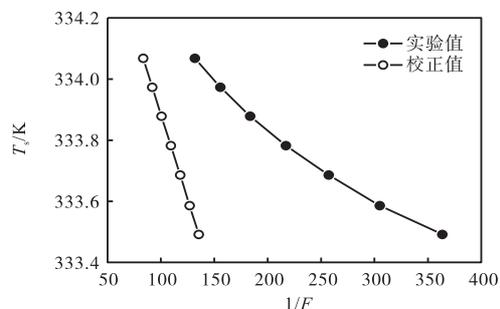


图 1 T_m 随 $1/F$ 的关系

Fig. 1 Relation between T_m and $1/F$

2.2 熔点、熔融焓(结晶焓)的测定结果及可靠性验证

升温速率越快, DSC 峰形(焓值)越大, 特征温度(熔点)向高温漂移, 特征峰的分离能力越差; 升温速率越慢, 测定的熔点与焓值越接近真实值. 但速率太慢费时又耗能, 所以本文首先探究升温速率对本实验的影响, 结果如图 2 所示. 通过实验数据分析, 当升温速率慢到 1.00 K/min 时, 熔点和焓值变化都已经很小. 因此, 这里将本次实验的升温速率确定为 1.00 K/min.

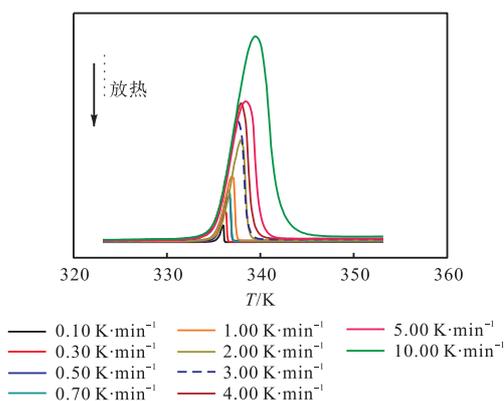


图 2 TMP 在不同升温速率下的 DSC 图谱

Fig. 2 DSC thermograms of TMP at different heating rate

TMP(已经消除热记忆)在不同升(降)温速率下的测定结果见表 1.

表 1 中数据都是 3 次平行实验结果的平均值. 结果表明: 在不同升温速率下, TMP 的熔点(峰前沿切线的交点)几乎不变. 在 1.00 K/min 的升温速率下, 它的熔点平均值为 335.35 K, 与文献值 336.15 ~ 337.15 K^[9]基本吻合, 相对误差在 1.27% ~

2.81%, 不确定度为 $\pm (0.1 \sim 0.3)$ K. 在 1.00 K/min 的升降温速率下, TMP 的熔融焓(结晶焓取绝对值)平均值为 167.8 J/g, 相对平均偏差为 2.77%. 而且, 熔融焓值与结晶焓值理论上应该相等, 但测得的熔融焓值与结晶焓值并不相等. 由于采用动态测定法, 故取其平均值为熔融焓值即结晶焓值.

表 1 不同升(降)温速率下 TMP 的熔点、熔融焓和结晶焓实验值

Tab. 1 Experimental melting point, melting enthalpy and enthalpy of crystallization of TMP at different heating/cooling rate

升(降)温速率/ (K·min ⁻¹)	熔点/K	熔融焓/ (J·g ⁻¹)	结晶焓/ (J·g ⁻¹)
0.1	335.45	174.2	-167.2
0.3	335.25	170.4	-177.1
0.5	335.35	174.6	-161.1
0.7	335.15	169.6	-163.3
1.0	335.35	172.4	-163.1
2.0	335.65	170.7	-176.6
3.0	335.15	170.2	-176.4
4.0	335.15	169.5	-170.5
5.0	335.35	170.5	-161.3
10.0	335.25	170.4	-167.1

以 1.00 K/min 的升温速率, 测定标准物 In 的熔点、熔融焓分别为 430.45 K、27.03 J/g. In 的理论熔点、熔融焓分别为 429.75 K、28.6 J/g, 误差分别为 0.16%、5.49%.

DSC 法测定熔点、熔融焓(结晶焓)具有取样量少, 操作简单、快速、方便等特点. 同时, 可以满足一般分析要求.

2.3 比定压热容的可靠性验证及测定结果

为了验证本文实验方法的可靠性^[10], 实验过程中测定了 20 °C 下无水乙醇的比定压热容, 实验值为 2.40 J/(g·K), 文献值^[11]为 2.43 J/(g·K), 误差为 1.23%.

固、液相 TMP 在不同温度下的 c_p 值见表 2、表 3. 分别对其实验值进行拟合, 结果如图 3、图 4 所示.

表 2 固相 TMP 在常压、283.15 ~ 313.15 K 的 c_p 值

Tab. 2 c_p of solid TMP at constant pressure between 283.15 and 313.15 K

T/K	固相 c_p /(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)		
	实验值	计算值	偏差
283.15	1.545	1.529	0.016
288.15	1.597	1.585	0.012
293.15	1.651	1.642	0.009
298.15	1.701	1.698	0.003
303.15	1.760	1.755	0.005
308.15	1.817	1.811	0.006
313.15	1.891	1.868	0.023

表3 液相 TMP 在常压、363.15 ~ 393.15 K 的 c_p 值
Tab.3 c_p of liquid TMP at constant pressure between 363.15 and 393.15 K

T/K	液相 c_p /(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)		
	实验值	计算值	偏差
363.15	1.788	1.783	0.005
368.15	1.745	1.751	-0.005
373.15	1.710	1.718	-0.008
378.15	1.679	1.686	-0.007
383.15	1.650	1.653	-0.003
388.15	1.621	1.621	0.001
393.15	1.587	1.588	-0.001

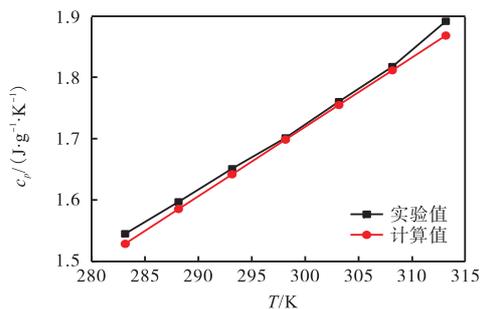


图3 固相 TMP 在常压、283.15 ~ 313.15 K 的 c_p 值
Fig.3 c_p of solid TMP at constant pressure between 283.15 and 313.15 K

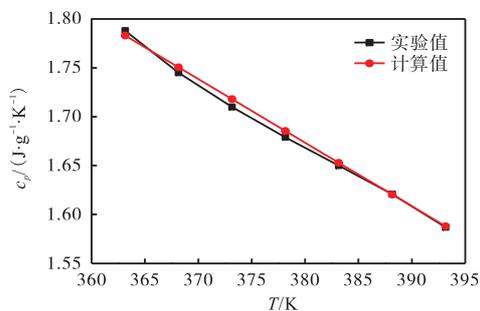


图4 液相 TMP 在常压、363.15 ~ 393.15 K 的 c_p 值
Fig.4 c_p of liquid TMP at constant pressure between 363.15 and 393.15 K

由表2和表3中可以看出:固相 TMP 的比定压热容随着温度的升高而升高,液相 TMP 的比定压热容随温度的升高而降低。

利用偏最小二乘法进行线性回归^[12]得到

$$\text{固相: } c_p = 0.0113T - 1.6709 \quad R^2 = 0.9966$$

$$\text{液相: } c_p = -0.0065T + 4.1435 \quad R^2 = 0.9959$$

两个回归方程 R^2 均大于 0.99, 表明 TMP 的比定压热容与温度呈良好的线性关系。

3 结 语

(1) 提出用 DSC 测定 TMP 纯度的方法。对于杂

质含量少于 3% 的 TMP 采用 DSC 法测定纯度操作方便、快捷, 准确度又高。但纯度的测定依赖依数性规律, 此方法也有一定局限性。对于本体系, 当杂质含量大于 3% 时此方法不再适用。

(2) 探究了 DSC 升温速率对 TMP 熔点、熔融焓(结晶焓)的影响, 并确定 1.00 K/min 为 TMP 体系的升温速率及该条件下 TMP 的熔点、熔融焓(结晶焓), 补充了 TMP 的热力学数据。

(3) 采用 DSC 法测定 TMP 固、液相比定压热容, 并对数据进行回归, 得出适用于常压下固、液相 TMP 比定压热容计算的方程, 为工艺放大热量衡算提供基础数据。

参考文献:

- [1] 杨超群, 张旭斌, 沈宇, 等. 2,3,6-三甲基苯酚一步氧化制备 2,3,5-三甲基-1,4-苯醌研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(3): 815-819.
- [2] 朱虹, 陈诵英. 铁酸镁在 2,3,6-三甲基苯酚羟基化反应中的催化性能[J]. 催化学报, 2003, 24(8): 635-638.
- [3] Kholdeeva O A, Golovin A V, Maksimovskaya R I, et al. Oxidation of 2,3,6-trimethylphenol in the presence of molybdovanadophosphoric heteropoly acids[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1992, 75(3): 235-244.
- [4] 陈家莹, 王红喜. 2,3,5-三甲基氢醌的合成[J]. 医药工业, 1983(5): 5-7.
- [5] 柳东明, 李荀, 臧恒昌. 维生素 E 母核合成研究进展[J]. 大学化学, 2015, 30(3): 26-33.
- [6] 钱东, 何厚群, 王开毅. 直接氧化法合成 2,3,5-三甲基氢醌[J]. 化学试剂, 2002, 24(4): 231-232.
- [7] 王荣, 徐梁. DSC 纯度测试[M]. 上海: 耐驰公司上海应用实验室, 2012.
- [8] 徐梁, 张红. DSC 比热测试方法[M]. 上海: 耐驰公司上海应用实验室, 2012.
- [9] 姚宪法, 韩红. 2,3,6-三甲基苯酚合成技术及市场分析[J]. 精细与专业化学品, 1999, 13(20): 18-19.
- [10] 王彦飞, 黄岐汕, 李福涛, 等. DSC 法测定联苯的热力学性质与纯度[J]. 天津科技大学学报, 2013, 28(6): 40-43.
- [11] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry[M]. 15th ed. New York: McGraw-Hill, 1999: 787-791.
- [12] 杨兴红, 王彦飞, 黄岐汕, 等. DSC 法测定联苯乙醇/异丙醇/正丙醇二元溶液的比定压热容[J]. 天津科技大学学报, 2015, 30(4): 40-44.

责任编辑: 周建军