

6-氯-2-硝基甲苯混合物的分离研究*



李肖华, 姚克俭, 于凤文, 陈 平

(浙江工业大学化工学院, 浙江 杭州 310032)

LI X H

摘 要: 通过精馏试验, 摸索了分离 6-氯-2-硝基甲苯混合物的过程参数。精馏柱采用 $\phi 26$ mm 的玻璃柱, 内装高效不锈钢三角丝填料, 填料高度为 900 mm, 理论板数为 27 块。实验结果表明, 通过双塔精馏, 可获得纯度大于 96% 的 6-氯-2-硝基甲苯目标产品。

关键词: 6-氯-2-硝基甲苯; 4-氯-2-硝基甲苯

中图分类号: TQ 028. 31

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2000)04-0069-04

6-氯-2-硝基甲苯是重要的有机合成中间体, 属于高附加值的精细化工产品, 由邻硝基甲苯氯化反应而得^[1]。粗品中主要有邻硝基甲苯、6-氯-2-硝基甲苯、4-氯-2-硝基甲苯、多氯硝基甲苯。因其成分复杂, 且 6-氯-2-硝基甲苯与同分异构体间沸点差较小, 故要得到高纯度的产品相当困难, 其分离过程就成为生产 6-氯-2-硝基甲苯产品的关键环节。

关于 6-氯-2-硝基甲苯混合物的分离过程目前未见公开发表的文章。为此, 作者进行此项研究, 摸索其分离过程及参数, 为工业设计和生产提供依据。研究的内容主要为: 分离方式、理论塔板数、操作回流比等。

1 分离方式

由于该混合物组分多, 加上各组分的汽液平衡数据无从得知, 因此难以从理论上进行模拟计算, 只能通过试验来解决。考虑工业实际应用, 采用双塔精馏方式进行分离比较合适。

1.1 根据现有资料及初步试验, 未发现 6-氯-2-硝基甲苯与混合物中的异构体、同系物间存在共沸点(见表 1), 故采用最常用的精馏方式将其分开是可行的。

1.2 由于该混合物中各组分常压下沸点都在 220 °C 以上, 考虑到拟使用生产厂现有的加热热源以及从节能等方面考虑, 只能采用减压精馏方式。

1.3 从生产实际出发, 该反应为釜式反应, 属间歇式生产, 精馏分离也可使用间歇方式与此相应, 且可节省投资。但间歇精馏处理量小、收率低, 难以达到厂里要求。若按连续精馏设

* 收稿日期: 2000-05-08

作者简介: 李肖华(1963-), 男, 浙江东阳人, 副教授, 硕士, 主要从事传质与分离研究。

计, 收率不成问题, 但需两个较高的精馏塔, 投资大, 旧设备不能利用。综合考虑, 邻硝基甲苯与 6-氯-2-硝基甲苯沸点差相对较大, 容易分离, 可采用间歇精馏(利用原设备)除去邻硝基甲苯, 降低投资费用。制目标产物 6-氯-2-硝基甲苯, 由于其与 4-氯-2-硝基甲苯沸点相差较小, 宜采用连续精馏, 以提高收率。

表1 原料主要组分饱和蒸气压与沸点的关系^[2]

Table 1 Relation between saturated vapor pressure and temperature of main components in raw material

饱和蒸气压(Pa) saturated vapor pressure	沸点 boiling point(°C)		
	邻硝基甲苯 o-nitrotoluene	6-氯-2-硝基甲苯 6-chloro-2-nitrotoluene	4-氯-2-硝基甲苯 4-chloro-2-nitrotoluene
1.013×10^3	222.3	238	240(9.57×10^4 Pa)
2666	109	129.4	133.3
1999	103	122.7	127
1333	95	114	118

2 试验方法

2.1 试验装置

精馏过程采用间歇操作。本试验精馏柱采用内径为 $\phi 26$ mm 的玻璃柱, 保温良好, 内装高效不锈钢三角丝填料, 填料高为 900 mm。塔釜用 1000 mL 三口烧瓶, 外用油浴加热, 真空泵采用 2XZ-1 型旋片真空泵。

2.2 理论板数测定^[3]

精馏柱首先采用甲醇全回流洗柱, 再用真空泵抽出柱内残存的甲醇, 然后用推荐的标准测试物——甲基环己烷和正庚烷的混合物, 进行测定。常压下全回流 2~3 h 后, 截取部分前馏分弃去, 继续全回流, 每隔 1 h 取柱顶馏分测折光率。当相邻两次测得的折光率不变时, 则认为测试混合物在柱内已分布平衡, 这时同时截取塔顶、塔釜样, 测定 20 °C 下的折光率, 对照折光率-塔板数转换图, 求得该填料试验柱的理论板数。实测值为 27 块。

2.3 试验原料

6-氯-2-硝基甲苯混合物由浙江嵊泗精细化工厂提供。混合物中含邻硝基甲苯约 8%~12%, 6-氯-2-硝基甲苯约 55%~57%, 4-氯-2-硝基甲苯约 34%~36%, 3-氯-2-硝基甲苯 0.5%, 多氯化物约 2%~3%。

2.4 试验方法

该试验采用间歇精馏法, 分两步进行。第一步先除去低沸物邻硝基甲苯, 真空度控制在 9.86×10^4 Pa, 回流比为 3 左右; 第二步制取目标产物 6-氯-2-硝基甲苯。即在全回流下, 测定塔底达到进料浓度时, 塔顶最高能达到多少浓度, 由塔顶、塔底浓度反算精馏段所具有的平均相对挥发度, 然后再测定塔顶达到进料浓度时, 塔底浓度可降至多少, 由塔顶、塔底浓度反算提馏段所具有的平均相对挥发度。最后进行综合分析, 得出连续精馏塔的基本条件。

2.5 分析方法

成分分析采用气相色谱法。气相色谱仪采用山东鲁南化工仪器厂生产的 SP-6800 气相色谱仪, 柱子用厂里提供的不锈钢填充柱, 柱内径为 1.5 mm, 长为 1 m, 固定相为有机皂土担

体, 用 FID 检测, 面积归一法定量。色谱分析条件为: OVN. 152 °C, DET. 200 °C, INJ. 250 °C。

3 结果与讨论

3.1 间歇精馏塔

真空度为 9.86×10^4 Pa, 油浴温度为 210 °C, 釜温为 152 °C, 顶温为 108~122 °C, 回流比为 2~3, 开始时邻硝基甲苯含量可达 99%, 后来逐渐下降, 直至含量小于 0.5%, 停止加热。釜料作为第二个连续精馏塔的原料。

3.2 连续精馏塔

试验结果见表 2, 并作如下讨论。

表 2 试验结果

Table 2 Experimental data

		组分含量 composition (%)			
		邻硝基甲苯 o-nitrotoluene	6-氯-2-硝基甲苯 6-chloro-2-nitrotoluene	4-氯-2-硝基甲苯 4-chloro-2-nitrotoluene	多氯化物 multi-chloro-nitrotoluene
精馏段 rectifying section	柱顶 top	0	96.81	3.19	0
	柱底 bottom	0.39	51.60	48.01	0
提馏段 stripping section	柱顶 top	0	53.28	46.60	0.12
	柱底 bottom	2.37	7.98	89.65	0

3.2.1 按理想溶液计算各段的平均相对挥发度 先由表 1 推算各组分的 Antoine 常数, 见表 3。后由表 3 的 Antoine 常数计算一定温度下的饱和蒸汽压, 再求相对挥发度。

表 3 各组分的 Antoine 常数

Table 3 Antoine's constants of components

	A	B	C
6-氯-2-硝基甲苯 6-chloro-2-nitrotoluene	6.9364	684.6	65.61
4-氯-2-硝基甲苯 4-chloro-2-nitrotoluene	-19.4100	26157.3	-1278.8

注: Antoine 方程为 $\log P^s = A - B/(t + C)$, P^s 为饱和蒸汽压(Pa); t 为温度(°C); A、B、C 为 Antoine 方程常数。下面各式中的下标 1 代表 6-氯-2-硝基甲苯, 2 代表 4-氯-2-硝基甲苯。

精馏段塔顶温度 110 °C, $\alpha_{\text{顶}} = P_1^s/P_2^s = 8.19/7.00 = 1.17$

精馏段塔底温度 141 °C, $\alpha_{\text{底}} = P_1^s/P_2^s = 31.49/28.48 = 1.11$

精馏段平均相对挥发度, $\alpha_{\text{精}} = (\alpha_{\text{顶}} \cdot \alpha_{\text{底}})^{1/2} = 1.14$

提馏段塔顶温度 105 °C, $\alpha_{\text{顶}} = P_1^s/P_2^s = 6.29/5.62 = 1.12$

提馏段塔底温度 142 °C, $\alpha_{\text{底}} = P_1^s/P_2^s = 31.49/28.48 = 1.11$

提馏段平均相对挥发度, $\alpha_{\text{提}} = (\alpha_{\text{顶}} \cdot \alpha_{\text{底}})^{1/2} = 1.12$

3.2.2 由实验数据计算各段的平均相对挥发度 由表 2 依据吉利兰(Gilliland)关联式^[4], 反算各段的平均相对挥发度。

$\log \alpha = \log[(X_1/X_2)_{\text{顶}} \cdot (X_2/X_1)_{\text{底}}] / N$ (X 为摩尔分率, N 为理论塔板数)

精馏段平均相对挥发度, $\alpha_{\text{精}} = 1.13$; 提馏段平均相对挥发度, $\alpha_{\text{提}} = 1.09$ 。

3.2.3 理论计算与实验计算结果比较 从以上分析可知, 由实验数据反算的各段平均相对

挥发度与按理想溶液计算的各段平均相对挥发度一致性相当好,说明该体系可简化作二元理想溶液处理。

4 结论与建议

- 4.1 通过间歇精馏试验,摸索了分离 6-氯-2-硝基甲苯混合物的具体操作过程及参数。在本试验条件下,可制得含量 $\geq 96\%$ 的 6-氯-2-硝基甲苯产品。
- 4.2 为简化操作、节省能量、提高收率,宜采用二塔连续精馏的流程,但考虑厂里实际情况,为节省投资,尽可能利用原设备,故除邻硝基甲苯的第一塔可采用间歇精馏操作,而分离沸点差小的 6-氯-2-硝基甲苯同分异构体,宜采用连续精馏操作,以提高收率。
- 4.3 保证产品质量的关键是在第一塔中把邻硝基甲苯除尽,第二塔中保持较高的回流比。
- 4.4 连续精馏塔可简化作二元理想溶液处理。
- 4.5 试验结果为工业装置的设计与工业生产提供了依据。

参考文献:

- [1] 樊能延. 有机合成事典[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1992.
- [2] 化学工程手册编委会. 化学工程手册(第一篇)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [3] 李肖华, 陈平, 于风文, 等. 愈创木酚的分离研究[J]. 浙江化工, 1999, (1): 39-44.
- [4] 谭天恩, 麦本熙, 丁惠华. 化工原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.

STUDY ON THE SEPARATION OF 6-CHLORO-2-NITROTOLUENE MIXTURE

LI Xiao-hua, YAO Ke-Jian, YU Feng-Wen, CHEN Ping

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Through distillation experiment, the process and parameters of separation of 6-chloro-2-nitrotoluene mixture have been studied in a ϕ 26 mm batch distillation column packed with high efficiency triangle metal packing of 900 mm height, equivalent to 27 theoretical plates. The results showed that the purity of 6-chloro-2-nitrotoluene was over 96% by two-tower distillation.

Key words: 6-chloro-2-nitrotoluene; 4-chloro-2-nitrotoluene

欢迎订阅《广西林业科学》

《广西林业科学》是由广西林业科学研究院主办的综合性林业科技刊物。1972年创刊,季刊,大16开48页,国内外公开发行,国内统一刊号CN45-1072/S,国际刊号ISSN1006-1126。主要栏目有:学术园地、科技简报、实用技术、园林绿化美化、企业之窗、林业论坛、技术信息等。该刊为林业核心期刊之一,1996年加入《中国学术期刊(光盘版)》。常年办理订阅手续。每期定价4.00元,全年16元(含邮资)。邮局汇款请寄:530001广西南宁市邕武路23号 广西林科院《广西林业科学》编辑部(电话0771-3332345)。