

2-氯-5-甲基吡啶结晶母液的分离

孙春霞, 彭盘英, 崔世海, 王玉萍

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

[摘要] 用萃取精馏法处理 2-氯-5-甲基吡啶结晶母液, 得到 95% 以上含量的 2-氯-3-甲基吡啶与 2-氯-5-甲基吡啶. 萃取剂经循环使用分离效果没有下降. 同时讨论了影响萃取精馏分离效果的一些因素.  
[关键词] 萃取精馏, 2-氯-3-甲基吡啶, 2-氯-5-甲基吡啶, 结晶母液  
[中图分类号]TQ028.1<sup>+</sup> 3, [文献标识码]B, [文章编号]1672-1292-(2003)02-0012-03

0 引言

2-氯-5-甲基吡啶是农药吡虫啉合成中的重要中间体<sup>[1~3]</sup>, 其纯度直接影响最终成药的质量. 采用 3-甲基吡啶氧化法生产 2-氯-5-甲基吡啶, 同时生成约 20% 的异构体 2-氯-3-甲基吡啶<sup>[4]</sup>. 目前有关上述两种组分的分离方法主要有普通精馏法和低温结晶-粗馏法. 普通精馏法在生产上实施难度大, 因为二者属同分异构体, 沸点接近, 相对挥发度(约 1.2)小, 要达到 95% 以上的分离度, 需要很高的理论塔板数和很大的操作回流比, 进而导致塔内压降增大, 塔釜再沸器温度升高, 而该物质在较高温度下容易结焦, 造成 2-氯-5-甲基吡啶的大量损失, 收率降低. 低温结晶-粗馏法能获得 95% 含量的 2-氯-5-甲基吡啶, 但操作条件苛刻, 且残留母液中含较多 2-氯-5-甲基吡啶, 亦导致收率降低. 二者的分离目前国内外尚无更为理想的方法.

萃取精馏法一般用于分离沸点接近的物质或恒沸物, 也是分离同分异构体最有效的方法之一<sup>[5]</sup>. 其基本原理是在精馏塔中加入一种或几种萃取剂, 提高待分离组分的相对挥发度, 使组分得以分离. 经过一系列实验研究, 我们采用萃取精馏法处理 2-氯-5-甲基吡啶结晶母液, 得到 95% 以上含量的 2-氯-3-甲基吡啶与 2-氯-5-甲基吡啶. 萃取剂经循环使用, 分离效果没有下降.

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

试剂: 丙酮(A.R.), 萃取剂(C.P.), 原料液为 2-氯-5-甲基吡啶结晶母液, 由国内某吡虫啉生产企业提供, 性质见表 1.

表 1 2-氯-5-甲基吡啶结晶母液性质

外观	2-氯-3-甲基吡啶	2-氯-5-甲基吡啶	密度
淡黄色透明液体	30%	70%	1.14

仪器: 连续萃取精馏装置一套(自制), 精馏塔内径 24 mm, 内装 2.5 mm 不锈钢丝填料; GG-920 型气相色谱仪, 上海分析仪器厂; CDP-4A 型积分仪, 上海五丰科学仪器有限公司.

1.2 实验及分析方法

精馏塔装置如图 1 所示. 萃取精馏塔采用自制的带真空夹层玻璃柱填料塔. 填料层高 1.37 m. 先用甲基环己烷和正庚烷混合物在全回流条件下测定理论塔板数. 填料层相当于 14.5 块理论板, 其中提馏

收稿日期: 2003-01-19.  
基金项目: 国家“211”工程重点学科建设项目“不同时空尺度环境演变和生态建设项目”资助.  
作者简介: 孙春霞, 女, 1978-, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事“三废”治理与资源化的学习与研究.  
通讯联系人: 彭盘英, 1952-, 南京师范大学化学与环境科学学院环境科学系教授, 硕士生导师, 主要从事“三废”治理与资源化研究.

段4.5块,精馏段8.5块,萃取剂回收段1.5块.萃取精馏实验采用减压精馏方式,用电磁棒和晶体管继电器控制回流比.通过液体流量计控制进料速度.萃取剂和原料液冷液连续进料.

处理工艺流程见图2.原料液和萃取剂分别从萃取精馏塔中下部和中上部进塔,2-氯-3-甲基吡啶从萃取精馏塔塔顶馏出.2-氯-5-甲基吡啶与萃取剂的混合物从萃取精馏塔塔釜排出,送入萃取剂回收塔(普通精馏塔).从萃取剂回收塔顶部得到2-氯-5-甲基吡啶,萃取剂回收塔塔釜得到的萃取剂循环使用.

采用气相色谱法分析2-氯-3-甲基吡啶、2-氯-5-甲基吡啶和萃取剂的含量.色谱柱以PEG-20M为固定液,载气N<sub>2</sub>,使用氢火焰检测器,柱温140℃,汽化室和检测器温度260℃.

2 实验结果和讨论

2.1 萃取剂的选择

萃取精馏法分离效果的好坏关键在于萃取剂的选择.萃取剂的选择性要高,加入少量萃取剂即能增加原溶液中两组分的相对挥发度;萃取剂本身挥发性小,与原溶液互溶;易于回收,价廉易得.

按一定物质的量之比向结晶母液中加入不同种类的萃取剂,置于相平衡釜中,平衡4h,取气相和液相样品作气相色谱分析,并计算相对挥发度,研究不同萃取剂对分离效果的影响,结果见表2.

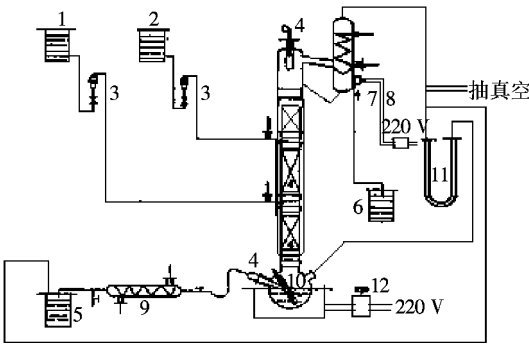
从表2可知,加入萃取剂后相对挥发度均有所增大.所选萃取剂能改变这两个组分间的相对挥发度,主要是由于改变了原体系中物质的分子间作用力.吡啶类化合物所含的N原子具有孤对电子,与某些含羟基的萃取剂可以产生强氢键作用.但萃取剂结构不同,吡啶环上取代基的位置不同即位阻不同,均导致分子间作用力大小不同,不同程度地提高相对挥发度.

CQJ-3和CQJ-4均能较大地提高两种同分异构体的相对挥发度,但目前国内尚无CQJ-4的工业化产品,来源不便,因此选择CQJ-3为适宜的萃取剂.

2.2 萃取剂用量的选择

以CQJ-3为萃取剂,回流比为10,改变萃取剂用量进行萃取精馏实验,结果见表3.

从表3可知,随着萃取剂用量的增加,相对挥发度先增大后减小,说明萃取剂过量或过小都不利于二者的分离.这是因为本实验选择的回流比较大,塔顶回流量大,塔内萃取剂的实际浓度小,若萃取剂用量过小,则



1. 料液高位槽; 2. 萃取剂高位槽; 3. 转子流量计; 4. 温度计; 5. 釜液接收器; 6. 馏出液接收器; 7. 电磁铁; 8. 回流比控制器; 9. 釜液冷凝器; 10. 塔釜; 11. 压差计; 12. 塔釜加热电源

图1 萃取精馏装置图

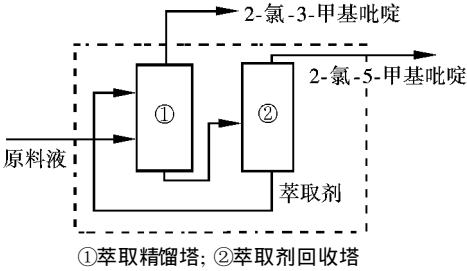


图2 工艺流程图

表2 不同萃取剂对相对挥发度  $\alpha_{AB}$  的影响

萃取剂种类	萃取剂用量* / %			
	I 1.4	I 1	I 0.5	I 0.25
CQJ-1	1.39	1.32	1.21	1.33
CQJ-2	1.21	1.42	1.24	1.17
CQJ-3	1.36	1.55	1.54	1.64
CQJ-4	1.38	1.53	1.43	1.57
CQJ-5	1.34	1.37	1.37	1.35

\*  $\alpha_{AB}$  即 2-氯-3-甲基吡啶对 2-氯-5-甲基吡啶的相对挥发度

\*\* 母液中 2-氯-5-甲基吡啶与萃取剂的物质的量之比

表3 萃取剂用量对分离效果的影响 ( $R=10$ )

萃取剂用量*	塔顶浓度** / %	塔釜浓度** / %	相对挥发度 $\alpha_{AB}$
I 0.2	82.8	19.0	1.38
I 0.4	91.5	11.4	1.57
I 0.6	95.2	20.6	1.57
I 0.8	81.3	22.5	1.37

\* 母液中 2-氯-5-甲基吡啶与萃取剂的物质的量之比

\*\* 2-氯-3-甲基吡啶相对于 2-氯-5-甲基吡啶的百分含量

萃取剂不能有效的均匀分布在填料塔中,导致分离效果不佳;随着萃取剂用量的增加,塔内萃取剂的实际浓度增大,相对挥发度增大,有利于分离;但萃取剂用量过大时,由表 2 可知,同样会导致相对挥发度减小使分离效果不佳.因此,选择适宜的萃取剂用量为 1: 0. 4~ 0. 6.

2.3 回流比的选择

以 CQF-3 为萃取剂,其用量不变时,改变回流比进行萃取精馏实验,实验结果见表 4.

由表 4 可知,在萃取剂用量一定时,回流比越大,分离效果越好.增大回流比可以实现气液间的有效传质.但回流比越大,萃取精馏所需能耗也越大.因此,选择适宜的回流比为  $R = 10$ .

2.4 萃取剂的回收和循环使用

萃取剂的可回收性和回收萃取剂的使用效果如何是决定萃取精馏能否应用于分离 2-氯-5-甲基吡啶结晶母液的关键之一.从理论上讲,萃取剂仅仅是作为萃取精馏的载体,只要没有损失,回收后是可以无限次循环使用的.在以 CQF-3 为萃取剂的萃取精馏过程中,萃取精馏塔塔顶产品和萃取剂回收塔塔顶产品中均未检测到 CQF-3,回收得到的萃取剂经过多次循环使用,分离效果没有发生明显变化,说明选择该萃取剂进行萃取精馏是可行的.

2.5 理论塔板数的确定

以 CQF-3 为萃取剂,萃取剂用量为 1: 0. 4,回流比为 10,改变萃取精馏塔的填料层高度进行萃取精馏实验,实验结果见表 5.由表 5 可知,增加填料层高度即增加了理论塔板数,可以较大地提高产品纯度,以达到工业生产要求.

表 4 回流比对分离效果的影响

萃取剂用量*	回流比 $R$	塔顶浓度* / %	塔釜浓度** / %
1: 0. 6	10	95. 2	20. 6
	8	88. 4	17. 7
	6	80. 0	14. 0
1: 0. 4	10	91. 5	11. 4
	8	81. 2	10. 8
	6	80. 9	12. 8

\* 母液中 2-氯-5-甲基吡啶与萃取剂的物质的量之比  
\*\* 2-氯-3-甲基吡啶相对于 2-氯-5-甲基吡啶的百分含量

表 5 理论塔板数的确定

理论塔板数	塔顶			塔釜		
	浓度* / %	真空度/MPa	温度/℃	浓度* / %	真空度/MPa	温度/℃
14	91. 5	0. 098	84	11. 4	0. 093	121
43	97. 2	0. 098	85	1. 5	0. 093	125

\* 2-氯-3-甲基吡啶相对于 2-氯-5-甲基吡啶的百分含量

3 结论

根据以上实验结果得出如下结论:

- (1) 以 CQF-3 为萃取剂的萃取精馏实验,初步探讨了萃取剂用量和回流比对分离效果的影响.冷液进料时,适宜的操作条件为:回流比  $R = 10$ ,萃取剂用量为 1: 0. 4~ 0. 6.
- (2) 萃取剂经循环使用,分离效果没有明显下降.
- (3) 采用萃取精馏法分离 2-氯-5-甲基吡啶结晶母液得到较纯的 2-氯-3-甲基吡啶和 2-氯-5-甲基吡啶是可行的.采用具有 43 块理论塔板的萃取精馏塔,以 CQF-3 为萃取剂,回流比为 10,萃取剂用量为 1: 0. 4 进行萃取精馏,可以得到 97. 2% 的 2-氯-3-甲基吡啶和 98. 5% 的 2-氯-5-甲基吡啶.

[参考文献]

[1] 尚而才,刘长令,杜英娟. 吡啶类农药的研究进展[J]. 化工进展,1996,15(5): 11~ 14.  
[2] 冯晓亮,徐林祥. 2-氯-5-氯甲基吡啶的合成方法及其在农药合成中的应用[J]. 浙江化工,2001,32(2): 50~ 51.  
[3] 刘长令,汪灿明,于春睿,等. 3-甲基吡啶及其衍生物在农药合成中的应用[J]. 农药,1999,38(6): 1~ 3.

(下转第 66 页)

恒功率工作方式,这两种工作方式可以平滑过渡.

[参考文献]

- [1] Marlen Varnovitsky. Development and Comparative Analysis of a Pulse-Width Modulation Strategy[J]. IEEE Trans Ind Electron, 1984, IE-31(3): 272~276.
- [2] 吴安顺. 高效率抑制 PWM 型逆变器谐波的梯形调制信号[J]. 电气传动, 1987, (6): 10~14.
- [3] Phoivos, Ziogas D. The Delta Modulation Technique in static PWM Inverters[J]. IEEE Trans Ind Appl, 1981, IA17(2): 199~204.

## Study and Practice of A New Type TPWM Technique

Shi Guosheng

(College of Electrical and Electronic Engineering, Nanjing Normal University, 210042, Nanjing, PRC)

**Abstract:** A new type trapezoid-wave PWM technique employed in VFVS (varying-frequency and varying-speed) system was studied. The circuit principle and wave transformation as well as organization of sub-circuit are demonstrated systemically. Furthermore, the delta PWM inverter, the key unit in system, are also discussed in paper. Experiment results show that the new technique has an ideal effect in harmonic wave suppression, high efficiency of energy conversion and advantage of smoothly conversion between constant torque and constant power.

**Key words:** trapezoid-wave, pulse-width modulation, system principle, wave conversion

[责任编辑: 严海琳]

(上接第14页)

- [4] 乔萍, 闻建平. 2-氯-5-甲基吡啶合成的研究进展[J]. 现代化工, 2001, 21(12): 23~26.
- [5] 李肖华, 计建炳, 朱丰国. 分离旋性戊醇与异戊醇萃取剂的选择[J]. 浙江工业大学学报, 1998, 26(2): 104~106.

## The Separation of 2-Chloro-5-methylpyridine from Mother Liquor

Sun Chunxia, Peng Panyang, Cui Shihai, Wang Yuping

(College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

**Abstract:** A  $\Phi 24$  mm distillation column was established to separate 2-Chloro-3-methylpyridine and 2-chloro-5-methylpyridine from mother liquor by extractive distillation. The purity of both products was over 95% (wt.). The results show that the recovered extractant can be reused. The main operational parameters in the extractive distillation process is also discussed.

**Key words:** extractive distillation, 2-chloro-3-methylpyridine, 2-chloro-5-methylpyridine, mother liquor

[责任编辑: 严海琳]