

3-甲基吡啶与 4-甲基吡啶的分离

孙春霞, 彭盘英, 王玉萍, 崔世海, 海燕

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 采用相平衡釜测定了醇类、酚类和有机羧酸类萃取剂对 3-甲基吡啶和 4-甲基吡啶相对挥发度的影响, 探讨了以对甲基苯磺酸为萃取剂, 萃取精馏分离 3-甲基吡啶和 4-甲基吡啶的可能性, 研究了萃取剂用量和 3-甲基吡啶浓度对相对挥发度的影响, 可以使相对挥发度从 1.02 提高到 1.5 以上, 并且相对挥发度受 3-甲基吡啶浓度的影响较大。

[关键词] 3-甲基吡啶, 4-甲基吡啶, 萃取剂, 对甲基苯磺酸

[中图分类号] O626, [文献标识码] A, [文章编号] 1672-1292(2004)02-0011-03

0 引言

3-甲基吡啶和 4-甲基吡啶是重要的化工基本原料, 广泛应用于农药、医药和日用化学品的合成^[1,2]。乙醛与氨催化合成 3-甲基吡啶时, 得到主要含 3-甲基吡啶和 4-甲基吡啶的混合物, 两者比例约为 3:1。由于它们沸点接近, 性质相似, 用普通精馏法或其它分离方法如结晶、溶剂萃取等, 很难使二者得到经济有效的分离。有大量的文献报道, 通过加入二元醇类物质与其中的一种异构体形成络合物, 再在有机溶剂中结晶来分离 3-甲基吡啶和 4-甲基吡啶, 但这些物质结构复杂, 不容易制备, 而且结晶产品收率很低, 很难实现工业应用^[3~5]。采用解离萃取法分离 3-甲基吡啶和 4-甲基吡啶, 可以获得较高的分离因数^[6,7], 具有一定的工业应用前景。国内有报道采用双溶剂多级逆流萃取来分离煤焦化副产品中的 3-甲基吡啶和 4-甲基吡啶, 得到产品的纯度在 96% 以上, 收率在 60% 左右^[8,9]。也有人提出用特殊精馏方法来分离 3-甲基吡啶和 4-甲基吡啶, 但共沸精馏法能耗大, 且必须和其它分离方法联合使用, 才能实现完全分离^[10]。Francoise 等提出以三氟乙酸为萃取剂, 进行反应性萃取精馏来分离该体系, 只进行了理论计算^[11,12], 缺乏工业化生产的实践, 且三氟乙酸腐蚀性强, 国内生产厂家也很少。

萃取精馏法是分离同分异构体最有效的方法之一^[13]。其基本原理是在精馏塔中加入一种或几种萃取剂, 萃取剂通过与液相中某关键组分发生作用而提高待分离组分的相对挥发度, 使组分得以分离。本文采用相平衡釜测定了一系列萃取剂对 3-甲

基吡啶和 4-甲基吡啶相对挥发度的影响, 探讨了以对甲基苯磺酸作为萃取剂分离 3-甲基吡啶和 4-甲基吡啶的可能性。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

原料液由国内某生产企业提供, 红棕色液体, pH 值为 8~9, 主要成分是 3-甲基吡啶和 4-甲基吡啶, 其中含 3-甲基吡啶约 70%。萃取剂 1, 3-丁二醇、1, 4-丁二醇、1, 5-戊二醇为化学纯(C. P.), 其它萃取剂均为分析纯(A. R.)。

仪器: 相平衡釜; 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 实验方法

在相平衡釜中加入一定量的原料液和萃取剂, 加热至沸腾, 回流平衡 0.5 h。取气相和液相样品, 采用气相色谱法分析其中 3-甲基吡啶和 4-甲基吡啶的含量, 并计算相对挥发度。

色谱分析条件: 色谱柱为 supelcowax 30 m × 0.53 mm × 1.04 μm 的毛细管柱, 载气 H₂, 使用氢火焰检测器, 柱温 60℃, 汽化室和检测器温度 230℃。

2 实验结果

2.1 萃取剂种类的选择

按一定物质的量之比向原料液中加入不同种类的萃取剂, 置于相平衡釜中回流平衡, 研究不同种类萃取剂对分离效果的影响, 实验结果见表 1。

收稿日期: 2003-06-20。

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(1978-), 女, 硕士研究生, 主要从事“三废”治理与资源化的学习与研究。E-mail: chemsex@sina.com

通讯联系人: 彭盘英(1952-), 教授, 主要从事“三废”治理与资源化的教学与研究。E-mail: pengpanying@njnu.edu.cn

表 1 实验测定的气-液相平衡数据

萃取剂	平衡气相含量/ %	相对挥发度 α_{AB}
无	71. 1	1. 02
乙二醇	72. 9	1. 10
1, 3 丁二醇	73. 1	1. 09
1, 4 丁二醇	72. 5	1. 09
1, 5 戊二醇	72. 1	1. 07
环己醇	72. 1	1. 07
苯甲醇	71. 7	1. 10
糠醇	72. 5	1. 10
糠醛	71. 9	1. 06
苯酚	71. 5	1. 05
水杨酸	73. 2	1. 10
草酸	74. 5	1. 23
磺基水杨酸	78. 5	1. 34
对甲基苯磺酸	85. 7	2. 06
硫酸+ 乙二醇	75. 3	1. 28

注: (1) 萃取剂与原料液中 4 甲基吡啶的物质的量之比为 1: 1.
(2) 平衡气相含量特指 3 甲基吡啶的质量分数, 下同.

从分子结构来看, 甲基的位置不同造成了 3 甲基吡啶与 4 甲基吡啶的性质差别. 在液相, 甲基是供电子基, 4 甲基吡啶中氮原子的电子云密度高于 3 甲基吡啶中氮原子的电子云密度. 另外, 4 甲基吡啶中甲基离氮原子较远, 对其空间位阻小, 溶剂化作用也小, 所以 4 甲基吡啶的碱性略强于 3 甲基吡啶, 形成氢键的能力也略强于 3 甲基吡啶.

由表 1 可见, 加入萃取剂后相对挥发度均有所增加. 吡啶类化合物含有的氮原子具有孤对电子, 所选的萃取剂均含有羟基, 可与之形成强氢键作用. 吡啶环上取代基的位置不同, 萃取剂的结构不同, 均导致分子间作用力的大小不同, 从而不同程度地提高相对挥发度.

采用醇、醛和酚类萃取剂, 相对挥发度提高得不明显, 这可能是通常的氢键作用力较弱所致; 用有机酸, 特别是有机磺酸作萃取剂, 相对挥发度明显提高, 这可以解释为在非水介质中, 发生了有机酸与吡啶碱的酸碱反应, 这种反应可认为是基于氢键的分子缔合作用^[14].

2.2 萃取剂用量对 α_{AB} 的影响

改变萃取剂的加入量, 按一定物质的量之比向原料液(3 甲基吡啶含量约 70% 保持不变) 中加入萃取剂, 置于相平衡釜中回流平衡, 研究萃取剂用量对 α_{AB} 的影响, 实验结果见表 2 和图 1.

表 2 萃取剂用量对 α_{AB} 的影响

* 萃取剂比	α_{AB}			
	糠醇	乙二醇	环己醇	对甲基苯磺酸
0. 3: 1	1. 04	1. 04	1. 04	1. 13
0. 7: 1	1. 05	1. 15	1. 04	1. 54
1: 1	1. 08	1. 11	1. 07	2. 06
1. 5: 1	1. 07	1. 11	1. 05	2. 06
2: 1	1. 10	1. 18	1. 07	2. 06

* 萃取剂比为 n 萃取剂: n 混合液中的 4 甲基吡啶.

从图 1 可以看出, 对于醇类萃取剂, 随着萃取剂用量的增加, 相对挥发度 α_{AB} 有所增大, 但变化不明显; 而以对甲基苯磺酸为萃取剂, 随萃取剂用量的增加, 相对挥发度 α_{AB} 明显增大, 且萃取剂比大于 1 时, α_{AB} 就基本保持不变.

2.3 3 甲基吡啶浓度对 α_{AB} 的影响

以对甲基苯磺酸为萃取剂, 在萃取剂的加入量保持不变的情况下, 改变混合液中 3 甲基吡啶的浓度, 在相平衡釜中回流平衡, 研究 3 甲基吡啶浓度对 α_{AB} 的影响.

实验结果见表 3 和图 2. 随着 3 甲基吡啶浓度的增大, 相对挥发度 α_{AB} 也在不断地增大, 萃取精馏体系是一个强烈的非理想体系, 相对挥发度受 3 甲基吡啶浓度的影响很大.

表 3 3 甲基吡啶浓度对 α_{AB} 的影响

3 甲基吡啶浓度/ %	α_{AB}
10	1. 16
35	1. 32
50	1. 41
76	2. 06
90	2. 23

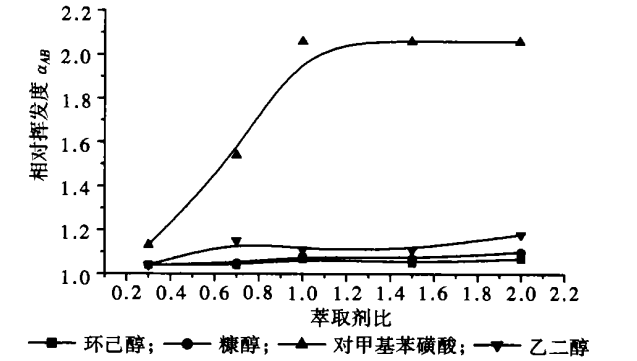


图 1 萃取剂用量对 α_{AB} 的影响

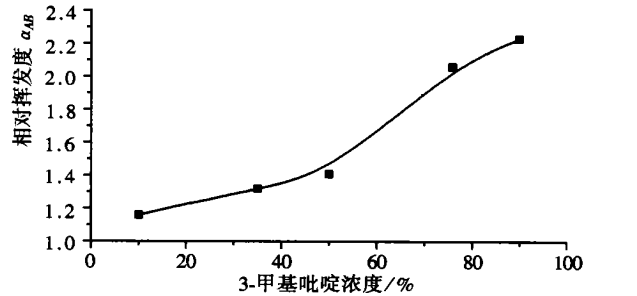


图 2 3 甲基吡啶浓度对 α_{AB} 的影响

3 结论

(1) 为采用萃取精馏法分离 3 甲基吡啶和 4 甲基吡啶, 实验筛选了醇类、酚类和有机羧酸类萃取剂, 实验发现有机羧酸类萃取剂可以较大地提高

两者的相对挥发度.

(2) 采用对甲基苯磺酸为萃取剂,研究了萃取剂的用量和混合液浓度对分离性能的影响,可以使相对挥发度从 1.02 明显提高到 1.5 以上,并且相对挥发度受 3-甲基吡啶浓度的影响较大.

(3) 实验结果表明,可以采用对甲基苯磺酸为萃取剂来分离 3-甲基吡啶和 4-甲基吡啶的混合物.

[参考文献]

- [1] 肖国民,张进. 烷基吡啶的合成及应用前景[J]. 化工技术经济, 2001, 19(4): 7-9.
- [2] 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.
- [3] Kenji D, Koichi T, Fumio T. Separation of picoline isomers by clathrate complex formation[J]. Nippon Kagaku Kaishi, 1986, (7): 927-931.
- [4] Fumio T, Koichi T. Separation of pyridine bases[P]. 日本专利: JP 6115872, 1986 01-23.
- [5] Masatoshi M, Kazuo K, Takakazu N, *et al.* Separation of pyridine bases[P]. 日本专利: JP 6185364, 1986 04-30.
- [6] Gaikar V G, Mahapatra A. Separation of close boiling point mixtures (*p*-cresol/*m*-cresol, guaiacol/alkylphenols, 3-picoline/4-picoline, substituted anilines) through dissociation ex-

- tractive crystallization[J]. Ind Eng Chem Res, 1989, 28(2): 199-204.
- [7] Gaikar V G, Sharma M M. Separations through reactions and other novel strategies[J]. Sep Purif Meth, 1989, 18(2): 111-176.
- [8] 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.
- [9] 孙发堂. 离心萃取器分离 β -甲基吡啶馏分[J]. 天津化工, 1998, 12(2): 2-5.
- [10] Jan V, Ivan C, Ladislav C. Separation of 3-pyridine fraction by distillation[P]. 捷克专利: CS 242025, 1987-09-15.
- [11] Duprat F, Gau G. Reactive distillation of pyridine mixtures with an organic acid(I): determination of the reactive distillation equilibrium[J]. Can J of Chem Eng, 1991, 69(6): 1320-1326.
- [12] Duprat F, Gau G. Reactive distillation of pyridine mixtures with an organic acid(II): parametric sensitivity and optimization of the process[J]. Can J of Chem Eng, 1991, 69(6): 1327-1335.
- [13] 李肖华,计建炳,朱丰国. 分离旋性戊醇和异戊醇萃取剂的选择[J]. 浙江工业大学学报, 1998, 26(2): 104-105.
- [14] Mahapatra A, Gaikar V G, Sharma M M. New strategies in extractive distillation: use of aqueous solutions of hydrotropes and organic bases as solvent for organic acids[J]. Separation Science and Technology, 1988, 23(4&5): 437-450.

Separation of 3-Picoline and 4-Picoline

SUN Chunxia, PENG Panyong, WANG Yuping, CUI Shihai, DING Haiyan

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: The effect of different extractants such as alcohols, phenol and carboxylic acids on the relative volatility(α_{AB}) of 3-picoline and 4-picoline was determined in a recirculating still. The possibility of 4-methylbenzenesulfonic acid (*p*-TSA) as a proper extractant was discussed in the extractive distillation of 3-picoline and 4-picoline. The extractant enhanced α_{AB} from 1.02 to over 1.5. The effects of extractant amount the concentration of 3-picoline on α_{AB} was also studied.

Key words: 3-picoline, 4-picoline, extractive distillation, extractant, *p*-methylbenzenesulfonic acid

[责任编辑: 严海琳]