

在硝酸-硫酸-废酸条件下合成硝基氯苯的反应动力学研究

戴传波¹ 牛海波² 张玉玲³

(1. 吉林化工学院化工系, 吉林 吉林市 132022; 2. 吉化建修有限公司, 吉林 吉林市 132022;
3. 中国石油吉林石化公司化肥厂, 吉林 吉林市 132022)

摘要: 通过对硝基氯苯动力学的研究, 为根据市场变化适时调节邻位、对位硝基氯苯的生产提供理论依据。氯苯硝化反应为液液相反应, 在硝酸-硫酸-废酸体系中, 研究了氯苯硝化反应的反应过程, 根据反应传质情况推导了氯苯硝化反应的动力学模型, 并通过实验测得了氯苯在上述体系中硝化反应的宏观动力学方程。

关键词: 硝基氯苯; 硝化; 动力学

中图分类号: TQ24.15

硝基氯苯是重要的有机合成原料^[1], 是通用性较强的有机中间体, 由它深加工制得农药、染料、医药、饲料添加剂、照相促进剂及橡胶抑制剂等合成生产中的重要中间体。

通过对实验结果的数据处理和本文得到了硝化反应宏观动力学方程的模型。

1 动力学方程的建立

1.1 氯苯硝化机理

氯苯硝化过程^[2]属于液-液两相反应, 在低硝化程度时, 硝化速度比传质速度快得多, 是传质控制。

此种硝化反应是在靠近两种界面的酸相中进行的, 其步骤为: 氯苯由有机相向相界面扩散; 氯苯由相界面向酸相扩散; 扩散进入酸相时, 氯苯反应生成一硝基氯苯, 反应在一个很薄的区域内可完成; 形成的硝基氯苯通过酸性扩散, 返回到相界面; 硝基氯苯从相界面扩散到有机相; 硝酸从酸相向相界面扩散, 在扩散途中与氯苯进行反应; 硝酸反应生成水扩散返回至酸相; 部分硝酸从相界面扩散到有机相。

在以上步骤中, 、 是控制步骤。

2.2 宏观动力学模型

为简化模型的推导, 可作如下假设^[3]:

1) 在有机相中进行硝化很少, 可忽略不计。

2) 用工业混酸进行一硝化时, 酸相中的均相硝化速度^[4-5] (即本征硝化反应速度)

$$-r_B = k c_{B,A}^m c_{N,A}^n \quad (1)$$

式中, $c_{N,A}$ 为酸相中硝酸溶液浓度 (mol/L); $c_{B,A}$ 为酸相中氯苯浓度 (mol/L); r_B 为氯苯的硝化反应速率 (mol/L · min); A 为酸相; m, n 为反应级数; k 为反应速率常数。 $c_{N,A}$ 认为是常数, 在酸相内与界面处都相等; $c_{B,A}$ 是变量, 在反应中它是逐渐变化的。

3) 由于反应是传质控制, 所以传质速度起支配作用, 硝化速度取决于相界面处氯苯的传质速度。

氯苯传质速度的表示式为

$$R_B = S_i \left[\frac{dc_{B,A}}{dX} \right]^* \quad (2)$$

式中, R_B 为氯苯扩散速度 (mol/L); S_i 为相界面面积; 为氯苯在酸相中湍流扩散系数; X 为反应区长度; * 为表示反应在相界面处进行。

S_i , 为常数, 可由实验测定; $\left[\frac{dc_{B,A}}{dX} \right]^*$ 是待求的变量。

假定模型的相界面的浓度分布如图 1 所示。

在反应区 X 内取厚度为 dx 的薄层, 作为单位面积上的物料衡算, 对于全混釜可得如下方程

$$\frac{dc_{B,A}}{dx} - \frac{d}{dX} \left(c_{B,A} + \frac{dc_{B,A}}{dx} dx \right) = r_B dx \quad \text{即} \\ \frac{d^2 c_{B,A}}{dx^2} = k c_{B,A}^m c_{N,A}^n \quad (3)$$

方程的边界条件是在反应区的末端, 氯苯的浓度梯

收稿日期: 2004-09-06

第一作者: 男, 1972 年生, 副教授, 博士

E-mail: daichb@163.com

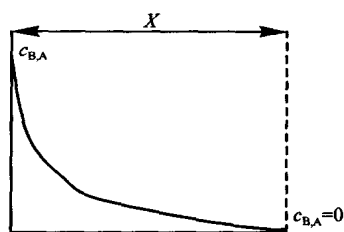


图1 相界面浓度分布图

Fig. 1 Distribution of concentration on the interface of phases

度 $\frac{dc_{B,A}}{dx} = 0$; 而在界面处, 由于处于相平衡, 所以

$$c_{B,A}^* = \frac{c_{B,OR}}{\phi}$$

式中, $c_{B,OR}$ 为有机相中氯苯的浓度 (mol/L); $c_{B,A}^*$ 为平衡时酸相中氯苯浓度 (mol/L); ϕ 为氯苯在两相中分配系数。

对(3)式进行变换

$$\text{令 } \frac{dc_{B,A}}{dx} = p \text{ 则 } \frac{d^2 c_{B,A}}{dx^2} = \frac{dp}{dx} = \frac{dp}{dc_{B,A}} \frac{dc_{B,A}}{dx} =$$

$p \frac{dp}{dc_{B,A}}$ 代入(3)式得

$$p = \frac{d}{dc_{B,A}} = kc_{B,A}^m c_{N,A}^n \quad (4)$$

对于(4)式, 由反应区的右边界积分至左边界, 则

$$\int_0^p p dp = kc_{N,A} \int_0^{c_{B,A}^*} c_{B,A}^m dc_{B,A} \frac{p^{*2}}{2} = \frac{k}{m+1} c_{N,A}^n c_{B,A}^{*(m+1)}$$

$$\text{故 } p^* = \left(\frac{dc_{B,A}}{dx} \right)^* = \sqrt{\frac{2kc_{N,A}^n}{m+1}} c_{B,A}^{*\frac{m+1}{2}}$$

代入(2)式中, 得

$$R_B = S_i \sqrt{\frac{2kc_{N,A}^n}{m+1}} c_{B,A}^{*\frac{m+1}{2}} = \frac{S_i}{\phi^{\frac{m+1}{2}}}$$

$$\sqrt{\frac{2k}{m+1}} c_{B,OR}^{\frac{m+1}{2}} c_{N,A}^{\frac{n}{2}} \quad (5)$$

令

$$K = \frac{S_i}{\phi^{\frac{m+1}{2}}} \sqrt{\frac{2k}{m+1}}$$

$$m = \frac{m+1}{2}, n = \frac{n}{2}$$

则(3)式可简化为

$$R_B = Kc_{B,OR}^m c_{N,A}^n \quad (6)$$

式(6)为氯苯-硝化的宏观动力学方程(模型)。

为推导方便, 把(6)式简写为

$$-r_B = Kc_B^m c_N^n \quad (7)$$

式中, c_N 为酸相中硝酸溶液浓度 (mol/L); c_B 为酸相中氯苯浓度 (mol/L); K 为硝化反应的速率常数。

在(7)式中, $-r_B = \frac{dc_B}{dt}$ 。当 c_B 和 t 的变化相对整个反应的变化显得很小的时候, 可以将此式写成差分的形式

$$-r_B = \frac{dc_B}{dt} = \frac{c_B}{t} = \frac{c_{B(i+1)} + c_{Bi}}{t_{i+1} - t_i} \quad (8)$$

式中, t 为硝化反应进行的时间 (min); i 为实验取样顺序。

把(2)式代入(1)式得

$$-\frac{c_{B(i+1)} - c_{Bi}}{t_{i+1} - t_i} = Kc_{Bi}^m c_{Ni}^n$$

取对数得

$$\ln \frac{c_{Bi} - c_{B(i+1)}}{t_{i+1} - t_i} = \ln K + m \ln c_{Bi} + n \ln c_{Ni} \quad \text{其中,}$$

c_{Bi} , $c_{B(i+1)}$, t_i , t_{i+1} , c_{Ni} 均为实验所得数据, 所以令

$$Y = \ln \frac{c_{Bi} - c_{B(i+1)}}{t_{i+1} - t_i}, X_1 = \ln c_{Bi}, X_2 = \ln c_{Ni}$$

则

$$Y = \ln K + mX_1 + nX_2 \quad (9)$$

X_1 , X_2 , Y 为实验引入参数。

通过对实验所得数据进行线性回归分析即可得出本反应的宏观动力学方程。

2 实验部分

2.1 实验药品

氯苯、硝酸、硫酸皆为分析纯, 工业废酸为生产硝基氯苯过程中产生的废酸, 成分不确定, 但废酸中硫酸摩尔分数 > 70 %。

2.2 合成

在 1000 mL 四口烧瓶中装有搅拌器、冷凝器和温度计, 按一定的配比加入氯苯和混酸, 控制反应温度进行反应。每 15 min 或 30 min 取样, 分离出有机相, 依次用水、3 % 氢氧化钠溶液和水洗, 称质量, 用气相色谱仪分析。

2.3 分析

采用 SC-7 型毛细色谱分析, 用 CDM-IB 型数据处理机进行数据处理, 采用毛细玻璃色谱柱。柱径 $\phi 0.32$ mm, 柱长 36 m, 溶剂为二氯甲烷, 柱温: 125 (5 min) 165 (5 min) (5 / min), 汽化温度 250

,柱气压为 1.0 MPa \times 0.1 MPa,进样 0.2 μ L。

3 结果及讨论

3.1 硝酸-硫酸体系

在硝酸-硫酸-废酸体系中的动力学实验,其结果如表 1 所示。

表 1 硝酸-硫酸-废酸体系中的动力学实验结果

Table 1 Experimental results of kinetics in the systems of nitric acid-sulfuric acid-waste acid

时间 /min	$c(\text{CB})$ /(mol/L)	$c(\text{M-NCB})$ /(mol/L)	$c(\text{p-NCB})$ /(mol/L)	$c(\text{o-NCB})$ /(mol/L)	$c(\text{D-NCB})$ /(mol/L)	酸值 /(mol/L)
15	25.74	0.65	48.49	25.12	0	0.329
30	23.35	0.51	55.88	20.25	0.005	0.325
45	18.35	0.6	58.18	22.85	0	0.299
60	17.69	0.6	58.56	23.24	0	0.279
75	16.48	0.61	59.03	23.88	0	0.252
90	15.87	0.65	58.46	25.02	0	0.246
105	15.03	0.69	57.5	26.76	0.012	0.237
120	14.96	0.69	57.32	27.03	0	0.232
135	14.82	0.68	57.17	27.32	0.008	0.229
150	14.61	0.7	57.64	27.05	0	0.226
165	14.51	0.71	57.74	27.04	0.01	0.224
180	13.26	0.76	56.7	29.28	0.01	0.192

酸值为混合物中含酸量相当于用氢氧化钾滴定所消耗的氢氧化钾的浓度。

3.2 动力学方程的回归与计算

应用程序进行回归计算后得宏观动力学方程的模型为

$$-r_B = 6.47 (\text{L}^{4.95} \cdot \text{mol}^{-4.95} \cdot \text{min}^{-1}) c_B^{3.46} c_N^{2.49}$$

式中,硝化反应速度常数 $K = 6.47 (\text{L}^{4.95} \cdot \text{mol}^{-4.95} \cdot \text{min}^{-1})$,方程回归的误差为 8.35 %。

参 考 文 献

- [1] 梁诚.我国硝基氯苯生产现状与发展策略[J].江苏化工,2002(3):16-20
- [2] John P Field, Alec N, Strachan. Dependence of the rate constant and activation energy of aromatic nitration on mixed acid composition [J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1982,21:352-355
- [3] Hugh W Gibbs, Lyndsay Main, Roy B Moodie. Electrophilic aromatic substitution [J]. J C S Perkin, 1981 (2):848-851
- [4] 陈甘棠.化学反应工程[M].北京:化学工业出版社,1981,10-23
- [5] 朱丙辰.化学反应工程[M].北京:化学工业出版社,2002,5-196

Kinetics of the reaction of nitro-chlorobenzene in the system of nitric acid-sulfuric acid-waste acid

DAI Chuan-bo¹ NIU Hai-bo² ZHANG Yu-ling³

(1. Department of Chemical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin Jilin 132022;

2. Jilin Jihua Construction Company Limited, Jilin Jilin 132022;

3. Petrochina Jilin Petrochemical Company Fertilizer Plant, Jilin Jilin 132022, China)

Abstract: Nitro-chlorobenzene is an important organic synthetic material and an organic intermediate in common use. The demand ratios of σ -nitro-chlorobenzene to p -nitro-chlorobenzene change greatly in different periods. The studies on the kinetics can provide a theoretic basis for adjustment in time of the production of σ -nitro-chlorobenzene and p -nitro-chlorobenzene according to demand of the market. The nitration of chlorobenzene is a liquid homogeneous reaction. In the system of nitric acid-sulfuric acid-waste acid, the processes of nitration of chlorobenzene were studied, the kinetics models were derived based on the mass transfer, and the macroscopic kinetics equations of the nitration were experimentally determined.

Key words: nitro-chlorobenzene; nitration; kinetics

(责任编辑 云志学)