

真空间歇精馏法分离紫罗兰酮异构体

束铭杰, 潘鹤林*, 吴艇港, 戴万里
(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要: 采用真空间歇精馏法实现了 α -紫罗兰酮和 β -紫罗兰酮异构体混合物的分离, 考察了原料液组成、回流比、塔顶采出率、塔釜加热温度、塔节保温温度对异构体分离的影响, 同时探讨了精馏操作时间对产品质量的影响。结果表明, 在适宜的精馏操作条件下, 塔釜产品 β -紫罗兰酮的质量分数高于 96%, 同时收率能保持在 90% 以上, 满足医药中间体应用要求。

关键词: 紫罗兰酮; 异构体; 真空; 间歇精馏; 分离

中图分类号: TQ655

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)12-0160-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.12.038

Separation of ionone isomers by vacuum batch distillation

SHU Ming-jie, PAN He-lin*, WU Ting-gang, DAI Wan-li

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: α -Ionone and β -ionone are separated by vacuum batch distillation. The effects of raw material composition, reflux ratio, recovery ratio at the top of the tower, tower kettle heating temperature and tower section heat preservation temperature on isomers separation are investigated. Moreover, the influences of distillation operation time on product quality are also studied. The results show that under the moderate distillation operating conditions, the mass fraction of β -ionone in the tower kettle is higher than 96%, and the yield remains above 90%, meeting the requirements of pharmaceutical intermediates.

Key words: ionone; isomers; vacuum; batch distillation; separation

紫罗兰酮分子式为 $C_{13}H_{20}O$, 属萜类物质, 外观为无色至淡黄色透明液体, 因具有类似紫罗兰花的香气而得名, 又称香堇酮、环柠檬烯基丙酮, 是一种用途广泛的精细化工产品。Tiemann 等于 1893 年首次发现并合成出紫罗兰酮^[1]。在自然界中, 紫罗兰酮主要有 α 、 β 、 γ 3 种异构体, 并存在少量顺式、反式及旋光异构体。工业生产的紫罗兰酮主要以 α 、 β 2 种异构体的混合物形式存在。 α -紫罗兰酮 (α -ionone) 化学名称 4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮, 由于其香气被稀释后柔和而浓郁, 作为一种重要的香料被广泛用于日化品、肥皂、卷烟等工业。 β -紫罗兰酮 (β -ionone) 化学名称 4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮, 作为一种重要的医药中间体^[2-4] 被广泛用于维生素 A、胡萝卜素类化合物、视黄酸的合成工艺^[5]。此外, 它还具有较强的抗致畸、抗癌变、抗微生物作用以及降血脂等功效, 生物活性广泛^[6]。

由于同分异构体结构非常相似, 化学方法合成的紫罗兰酮难以达到作为医药中间体的要求, 即 $w(\beta\text{-ionone}) > 95.0\%$ 。为了尽可能地将紫罗兰酮混

合物分离, 提高 β -紫罗兰酮纯度, 本文中研究了用真空精馏法分离回收 β -紫罗兰酮的方法, 使 β -紫罗兰酮质量分数达到 95% 以上, 满足应用要求。

1 模拟部分

1.1 模拟方法

采用 Aspen Plus 模拟软件对紫罗兰酮分离过程进行模拟计算, 选用 RADFRAC 模块, 热力学方程选用 NRTL 热力学模型, 根据模拟结果确定实验操作适宜的操作压力及回流比。

1.2 模拟结果

经过多次对精馏操作参数的模拟计算, 得出最优的模拟结果为: 操作压力 100~200 Pa, 回流比 3~5。塔顶采出产品组成: β -紫罗兰酮占 99%, α -紫罗兰酮占 1%, 此时共需 80 块理论板。

2 实验部分

2.1 原料与仪器

2.1.1 原料

紫罗兰酮异构体常压沸点在 265℃ 左右, β -紫

罗兰酮沸点较 α -紫罗兰酮高 2~3℃。原料为棕黄色透明液体,其中 β -紫罗兰酮质量分数为 78%~86%, α -紫罗兰酮质量分数为 10%~15%,杂质质量分数为 5%~6%,由浙江医药工业有限公司新昌制药厂提供。

2.1.2 仪器

电加热填料精馏塔:塔径 24 mm, θ 环不锈钢多层矩状丝网填料,填料高度 2 000 mm(相当于 80~90 块理论塔板数);Agilent-7890 气相色谱仪;2X-8 型旋片真空泵。

2.2 分析方法

采用 Agilent-7890 气相色谱仪,色谱柱类型为 SE-30(0.25 mm×30 m×0.25 μ m),程序升温:柱初始温度 190℃,保持 6 min,升温速率 15℃/min,升温至 268℃,升温速率改为 20℃/min,升温至 300℃,保持 20 min,载气为氮气,分流比 1:100,进样量 0.1 μ L,气化室温度 300℃(FID),定量数据计算方法采用面积归一化法。

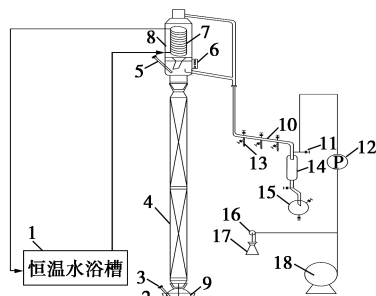
2.3 真空间歇精馏

2.3.1 实验装置

由于 α 、 β 紫罗兰酮在常压下的沸点十分接近,不利于精馏操作,分离过程所需要的理论板数很大(由 Aspen 模拟得需要 80 块),普通的板式塔难以达到分离要求,故本文中采用了填料塔。

α 、 β -紫罗兰酮 2 组分相对挥发度较低,采用普通的常压精馏难以将轻重组分完全分离。对于理想

物系,精馏操作压强越小,物系相对挥发度越大,越有利精馏。因此须选择真空精馏分离 α 、 β -紫罗兰酮,使 2 物质形成较大的沸点差和相对挥发度,实验装置如图 1 所示。



1—恒温水浴槽;2—电加热装置;3—釜液测温热电偶;4—填料塔;5—塔顶蒸汽测温热电偶;6—回流比控制器(具摇摆漏斗);7—冷凝器;8—精馏头;9—塔釜;10—真空取样接输器;11—真空总阀;12—数显真空压力表;13—放空阀;14—气液分离器;15—废液接收槽;16—缓冲阀门;17—缓冲瓶;18—真空泵

图 1 间歇精馏装置示意图

2.3.2 精馏操作步骤

量取一定体积的紫罗兰酮混合物加入塔釜中,将塔釜与塔节固定连接,关闭小容量真空双联接料系统处所有阀门,启动真空泵。待真空度计显示读数小于 200 Pa,打开真空总阀使系统抽真空。塔釜加热升温,调节塔段保温温度,同时调节回流比控制器使精馏塔处于全回流状态。全回流 2 h 后,调节回流比至 3~5,按一定时间间隔或一定体积批次取

(上接第 159 页)

履行了承担的社会责任,产生了良好的经济效益和社会效益。

3 结论

(1)水冷和冷冻液冷却相结合并在有机溶剂接收罐出口设置二级冷凝器的工艺方式可实现对水悬浮造粒过程产生有机溶剂的有效回收,溶剂回收率从 60%提高至 90%。

(2)通过循环冷却水吸收抽真空过程产生的热量,实现了自来水在水环式真空泵和水箱间的循环流动。经工艺优化后废水排放量由 23 m³/d 降至 1 m³/d。

参考文献

[1] 李永祥,马建福,刘天生,等.某高聚物包覆 RDX 的影响因素[J].含能材料,2005,13(6):382-384.

[2] 张伟斌,杨雪海,杨仍才,等.流固耦合端流驱动 TATB 造粒凝结涡旋[J].含能材料,2014,22(3):376-381.

[3] Philip S H. Coating process for plastic bonded explosive: US, 6485587[P].2002-11-26.

[4] Hyung S Kim, Hyoun S Kim. Method for preparing compactable explosive: US, 5565651[P].1996-10-15.

[5] David J Kasprzyk, David A Bell. Characterization of a slurry process used to make a plastic-bonded explosive[J]. Propellants Explosive Pyrotechnics, 1999, 24(3):333-338.

[6] 王金梅,任保增,陈革新,等.挥发性有机废气净化工艺的选择[J].现代化工,2014,34(2):134-136.

[7] 康志鹏,李保军,贺高红,等.尾气中氯甲烷深度回收方法的比较[J].石油化工,2011,40(11):1220-1224.

[8] 黄维秋,石莉,胡志伦,等.冷凝和吸附集成技术回收有机废气[J].化学工程,2012,40(6):13-17.

[9] 冯军.冷凝法油气回收装置研究和应用[J].低温与特气,2008,26(6):21-23.

[10] 童志权.工业废气净化与利用[M].北京:化学工业出版社,2001:121-126.

[11] 郑新,李红旗,张伟,等.冷凝法甲苯回收系统性能研究与优化[J].制冷技术,2015,43(2):67-73.■

样,待塔顶样品中 β -紫罗兰酮质量分数 >95%,则塔釜液中 β -紫罗兰酮质量分数满足要求。

2.3.3 塔釜液去色

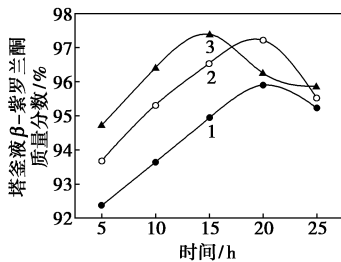
将精馏所得釜液称重,按摩尔比 $n(\text{紫罗兰酮}) : n(\text{NaHSO}_3) = 1 : 3$ 加入 NaHSO_3 ,在 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 下回流反应 $6 \sim 8 \text{ h}$ 。冷却至室温后加入等体积萃取剂,搅拌,缓慢滴加 $10\% \text{ NaOH}$ 水溶液,至溶液 $\text{pH} = 12 \sim 13$,静置分出水相。再用溶剂萃取水相 2 次,至溶剂层无色,合并有机相,水洗至中性,干燥后经减压蒸馏蒸去溶剂得到淡黄色成品。

3 结果讨论

3.1 间歇精馏过程

3.1.1 塔釜液组成的影响

在回流比 ($R=3$)、塔釜加热温度 (140°C)、塔节保温温度 (塔节 I 115°C ,塔节 II 120°C)、塔内压力 ($100 \sim 160 \text{ Pa}$) 及填料高度 (2 m) 相同的情况下,选取塔釜液 I [$w(\beta\text{-ionone}) = 79.74\%$, $w(\alpha\text{-ionone}) = 13.26\%$]、塔釜液 II [$w(\beta\text{-ionone}) = 83.27\%$, $w(\alpha\text{-ionone}) = 10.71\%$] 和塔釜液 III [$w(\beta\text{-ionone}) = 86.52\%$, $w(\alpha\text{-ionone}) = 8.09\%$],考察塔釜液组成对分离过程的影响。塔釜液中 $\beta\text{-ionone}$ 的质量分数随精馏时间的变化趋势如图 2 所示。



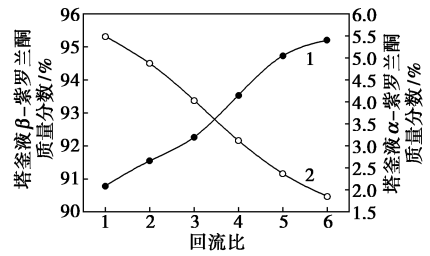
1—塔釜液 I; 2—塔釜液 II; 3—塔釜液 III

图 2 塔釜液组成对分离过程的影响

由图 2 可知,塔釜液中 β -紫罗兰酮质量分数越高,越容易在较短时间内实现异构体的分离,因此预先对原料进行初步蒸馏有利于提高最终产品质量。随着时间的推移,塔釜液中 β -紫罗兰酮质量分数先增加后降低,这主要是长时间的受热会导致原料自聚合,生成部分高聚物,使杂质增多,难以分离。

3.1.2 回流比的影响

选取塔釜液 III 作为考察对象,在塔釜加热温度 (140°C)、塔节保温温度 (塔节 I 115°C ,塔节 II 120°C)、塔内压力 ($100 \sim 160 \text{ Pa}$)、填料高度 (2 m)、塔顶采出率 D/F 为 0.1 条件下,回流比对塔釜液组成的影响如图 3 所示。



1— α -紫罗兰酮; 2— β -紫罗兰酮

图 3 回流比对塔釜液组成的影响

由图 3 可知,回流比 R 越大,塔内上升蒸气量越大,越有利于脱除轻组分,使塔釜液中 β -紫罗兰酮质量分数达到要求。然而增大回流比主要方法是通过增大塔底加热速率和塔顶的冷凝量,这就意味着能耗的增大;从节能的角度,适宜回流比应为 $3 \sim 5$,这与 Aspen 模拟的结果一致。

3.1.3 塔顶采出率 D/F 的影响

选取塔釜液 III 作为考察对象,在回流比 ($R=5$)、塔釜加热温度 (140°C)、塔节保温温度 (塔节 I 115°C ,塔节 II 120°C)、塔内压力 ($100 \sim 160 \text{ Pa}$)、填料高度 (2 m) 条件下,塔顶采出率 D/F 对塔釜液组成的影响如图 4 所示。

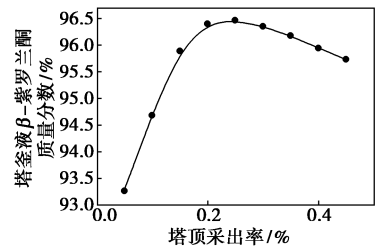
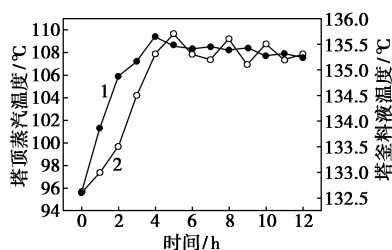


图 4 塔顶采出率对塔釜液组成的影响

由图 4 可知,随着塔顶采出率的逐渐增大,塔釜液中 β -紫罗兰酮质量分数先增大后减小。当采出率超过 0.12 时,塔釜液 β -紫罗兰酮质量分数达到 95% 以上,满足医药中间体要求。对于不同的塔釜组成,控制采出率在 $0.1 \sim 0.4$ 即可满足分离要求。

3.1.4 塔釜加热温度的影响

塔釜加热主要是提供热负荷,使料液各组分气化沿塔段上升至塔顶冷凝回流。塔釜加热温度低会导致塔顶回流量少,不利于精馏过程;而塔釜加热温度太高则会导致液沫夹带甚至液泛,同样不利于精馏过程。此外,由于紫罗兰酮异构体均含有碳碳双键,若塔釜加热温度过高,容易发生聚合反应生成高聚物,使塔釜 β -紫罗兰酮收率降低。由图 5 可知,随着反应时间的推进,塔釜料液温度逐渐保持在 $135 \sim 136^\circ\text{C}$,因此在选择塔釜加热温度时不宜过高,应控制在 $140 \sim 150^\circ\text{C}$ 。



1—塔顶蒸汽温度;2—塔釜料液温度

图5 全回流2 h后塔顶蒸汽温度/塔釜料液温度随时间变化曲线

3.1.5 塔节保温温度的影响

塔节保温温度主要影响塔顶的出料速度。若塔段保温温度过低,塔内冷回流明显,轻重组分难以到达塔顶,塔顶滴状出料;提高塔段保温温度,冷回流效应降低,塔顶回流明显,出料明显增多;若塔段保温温度过高,则耗能过高,经济效益降低。

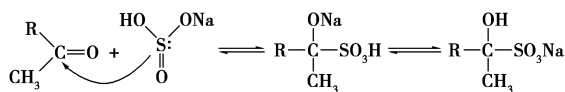
表1列出了不同塔段保温温度下单位时间内塔顶的出料量。从节省精馏操作时间和节能考虑,应控制塔节I保温温度在115~120℃,塔节II保温温度在120~125℃,此时回流效果最佳。

表1 不同塔节保温温度下单位时间内塔顶的出料量

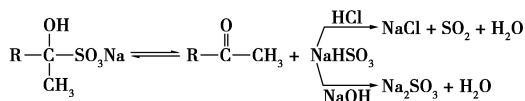
塔节I保温温度/℃	115	120	125	130
塔节II保温温度/℃	120	125	130	135
单位时间内塔顶出料量/(mL·h ⁻¹)	73.4	79.4	83.5	85.6

3.2 塔釜液去色

由于紫罗兰酮含有碳碳双键,长时间受热会发生加聚反应生成部分高聚物,致使塔釜液产品颜色较深,不符合应用要求,因此需对其进行去色处理。塔釜液去色利用的基本原理是紫罗兰酮与NaHSO₃发生亲核加成反应^[7],该反应是可逆反应,反应机理如下:



加成产物 α -羟基磺酸钠易溶于水,可通过萃取操作分离其他有机杂质。向含有加成产物的水溶液中加入适量酸或碱,能使反应体系中的NaHSO₃不断被除去,加成产物也不断分解成紫罗兰酮析出,用溶剂萃取经干燥、减压蒸馏从而获得无色至淡黄色紫罗兰酮产品^[8],机理如下:



3.3 产品含量测定及表征

由气相色谱分析测得塔釜液 β -紫罗兰酮质量分数可达98%(见图6),满足工业医药中间体要求。

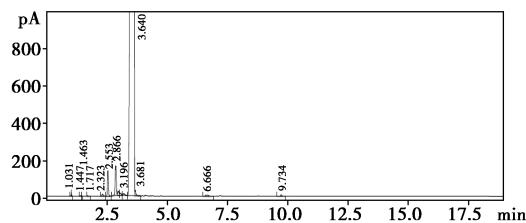


图6 产品的GC谱图

4 结论

研究了利用真空精馏从紫罗兰酮混合物中提纯 β -紫罗兰酮的方法。较适宜的条件为:对混合物应先进行初步蒸馏,填料高度2 m(理论板数80~90块),回流比3~5,塔釜加热温度140~150℃,塔节I保温温度115~120℃,塔节II保温温度120~125℃,塔内压力100~160 Pa,塔顶采出率0.1~0.4,精馏操作时间5~10 h。精馏得到的塔釜液粗品经去色操作,可得到 $w(\beta\text{-紫罗兰酮}) > 95\%$ 的产品,收率达90%。此方法提纯 β -紫罗兰酮的效果极佳,具有良好的工业应用价值。

参考文献

- [1] 潘士印,王力新,蔡泽贵,等.紫罗兰酮及类似化合物的合成[J].化学研究与应用,2006,18(5):479-487.
- [2] Kashid M N, Yuranov I, Raspail P, et al. Cyclization of Pseudoionone to β -ionone: Reaction mechanism and kinetics[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(13): 7920-7926.
- [3] Hu L, Du M, Zhang J, et al. Chemistry of the main component of essential oil of litsea cubeba and its derivatives[J]. Open Journal of Forestry, 2014, 4(5): 457-466.
- [4] Yuan C, Burgyan M, Bunch D R, et al. Fast, simple, and sensitive high-performance liquid chromatography method for measuring vitamins A and E in human blood plasma[J]. Journal of Separation Science, 2014, 37(17): 2293-2299.
- [5] 沈润溥,胡四平,宋小华,等.由 α -环柠檬醛直接缩合制备 β -紫罗兰酮的研究[J].高校化学工程学报,2011,25(3):538-542.
- [6] 顾胜华,李湘洲,张盛伟. β -紫罗兰酮合成的研究进展[J].中国食品添加剂,2015,(4):173-178.
- [7] 徐寿昌.有机化学[M].2版.北京:高等教育出版社,1993:280-281.
- [8] 米谷浩夫. α -おひび β -ヨノン混合物の分离方法:JP,40-7183 [P].1965-04-10.■