

吲哚的结晶提纯研究

彭晓希^{1,2},熊杰明^{1*}

(1. 北京石油化工学院化学工程学院, 北京 102617;

2. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要:以煤焦油中提取的粗吲哚为原料,通过工业常用的结晶提纯技术进行分离精制,考察了不同的溶剂类型、结晶溶剂质量比、溶剂中关键溶剂与惰性溶剂质量比、结晶温度及原料中吲哚质量分数等因素对吲哚结晶产品收率和产品纯度的影响。结果表明:较适宜的溶剂类型为甲醇水混合溶剂,溶剂质量比为1.5,混合溶剂中甲醇与水的质量比为3:2,结晶温度为0℃,适宜应用结晶进行分离的原料吲哚质量分数应不低于80%,90%以上最佳,在此条件下进行结晶可以获得白色片状吲哚晶体,产品纯度高于99%,产品收率在75%以上。

关键词:吲哚;结晶;提纯;分离

中图分类号:TQ252

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)02-0059-03

Crystallization purification of indole

PENG Xiao-xi^{1,2}, XIONG Jie-ming^{1*}

(1. Beijing Institute of Petrochemical Technology, Chemical Engineering, Beijing 102617, China;

2. Beijing University of Chemical Technology, Chemical Engineering, Beijing 100029, China)

Abstract: With the crude indole extracted from coal tar as raw material, the purification of indole is carried out through crystallization, a basic industrial purification technology. The effects of types of solvent, ratio of the key solvent and the inert solvent, solvent ratio, crystallization temperature and the indole content in raw materials on the yield are studied. The optimal crystallization conditions are shown as follows: mixed methanol and water as suitable solvent, 3:2 of methanol and water in mixed solvent, 0℃ of crystallization temperature, more than 80% (better above 90%) of indole content in the raw material. Under such conditions the purity and yield of indole is over 99% and higher than 75%, respectively.

Key words: indole; purification; crystallization; separation

吲哚(C₈H₇N)^[1-2]最基本的生产方法包括合成法和煤焦油提取法。合成法生产成本较高,因此,从煤焦油中提取吲哚具有可观的经济效益^[3-4]。焦油中直接提取的吲哚纯度较低,质量分数一般小于90%,无法满足制备香水、医药特别是制备色氨酸时所需的纯度。因此需要对所提取的粗吲哚进行进一步的精制。

粗吲哚中的杂质主要为喹啉、异喹啉、2-甲基喹啉等,由于喹啉、异喹啉等杂质沸点与吲哚极其相近,无法通过普通蒸馏使其完全分离,又喹啉、异喹啉与吲哚间熔点相差较大,因此工业上一般采用结晶法对吲哚进行精制^[5-7]。结合本实验物系特性,笔者选择溶液结晶。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

实验原料为煤焦油中提取的粗吲哚,来源于山

西天煜煤化有限公司,其主要成分如表1所示。

表1 煤焦油提取吲哚粗产品组成 %

组分	w(喹啉)	w(异喹啉)	w(吲哚)	w(2-甲基喹啉)
粗吲哚1	1.04	2.23	83.28	8.20
粗吲哚2	0.48	0.08	90.23	0.16

试剂:正己烷、正庚烷、石油醚、甲苯、甲醇等均作为分析纯,兴业诚信化工有限公司生产。

主要仪器:气相色谱 GC7900(上海天美生产);冷冻超速离心机(湖南湘仪生产);磁力搅拌器、数显恒温水浴(国华仪器生产)。

1.2 实验原理

利用吲哚溶解度与温度的关系,高温下吲哚大量溶解于溶剂中,当温度降低时,吲哚在溶剂中的溶解度减小,溶液达到过饱和,低温下不能溶解的吲哚,从母液中析出,可溶性的杂质则留存在母液中,达到提纯的效果。再通过离心使母液与晶体分开,

将晶体置于暗室中真空干燥,去除表面残余溶剂即得纯吡啶产品。

1.3 实验方法

取一定量吡啶粗原料,加入烧瓶中,并向其中加入一定量的溶剂,置于 50℃ 的恒温水浴中,当吡啶完全融化后,对混合液进行搅拌,使吡啶完全溶解于溶剂中。而后将混合液置于冷冻超速离心机中,调节冷冻离心机的温度,在一定温度下使吡啶冷却结晶,一段时间后通过离心使晶体与母液分离。取母液进行色谱分析,确定其中吡啶残余量,将晶体置于暗室中真空干燥去除表面的残余溶剂,并取晶体进行色谱分析,确定吡啶产品的纯度。而后再按照上述步骤进行二次结晶即重结晶,所加入的溶剂可以通过简单蒸馏进行回收,循环使用,由于溶剂具有挥发性,需要加入少量新鲜溶剂进行补充,以确保实验效果。

2 实验结果与讨论

2.1 实验试剂的选取

适宜的结晶溶剂应具备以下特点^[8-13]：

- (1) 在 50℃ 时吡啶的溶解度为 0.5 ~ 30 g/100 g 溶剂；
- (2) 溶剂沸点为 30 ~ 150℃；
- (3) C₅ ~ C₉ 的芳烃或者环烷烃、醇类及其水合物较适宜。

主要考察沸点为 100℃ 左右的脂肪族烃、烃和甲苯的混合物及甲醇和水的混合物对结晶效果的影响,通过实验找出较适宜的溶剂,实验结果如图 1 所示。

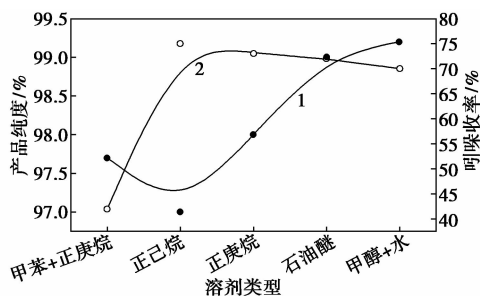


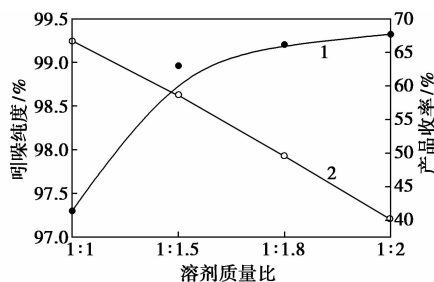
图 1 溶剂类型对吡啶结晶产品纯度和收率的影响

从图 1 可以看出,不同的溶剂类型对吡啶结晶的影响存在明显差异,主要原因是吡啶在不同溶剂中的溶解度存在差异,所以不同溶剂结晶效果不同。同时从图 1 可以得出,吡啶产品纯度和收率是 2 个

互斥的量,即一个量增加的同时,另一个量必然减小,原因是产品收率较高时,其中所夹带的杂质量也随之增加,从而导致产品纯度降低,反之亦然。笔者选择甲醇与水的混合溶剂。

2.2 甲醇与水混合溶剂溶剂比对结晶的影响

固定甲醇与水质量比例为 2:1,结晶温度为 10℃,考察不同甲醇水混合溶剂质量比对结晶的影响,结果如图 2 所示。



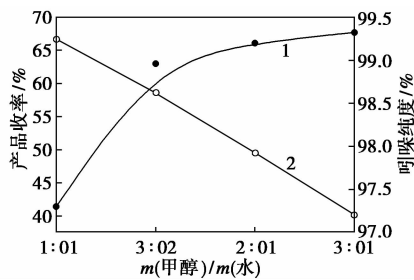
1—吡啶纯度;2—产品收率

图 2 不同溶剂质量比对吡啶结晶的影响

从图 2 可以看出,随着溶剂质量比的增加,结晶吡啶产品收率逐渐降低,产品纯度逐渐增加。主要原因是随着溶剂的增加,溶剂中所溶解的杂质逐渐增加,因此所结晶出的吡啶产品中杂质量降低,纯度提高。同时由于吡啶在溶剂中也具有溶解性,溶剂量的增加势必带走更多的吡啶,因此产品收率降低。从产品纯度和收率综合考虑,较适宜的溶剂质量比为 1.5。

2.3 混合溶剂中甲醇与水质量比对结晶的影响

固定甲醇与水混合液与原料比为 1.5:1,结晶温度为 10℃,考察不同甲醇与水质量比对结晶的影响,结果如图 3 所示。



1—吡啶纯度;2—产品收率

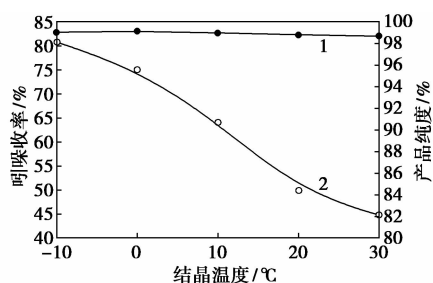
图 3 甲醇与水质量比对结晶的影响

从图 3 可以看出,固定溶剂质量比和结晶温度,当溶剂中甲醇与水质量比变化时,产品纯度随着甲醇与水比例的增大而增加,但产品收率则随着甲醇量的增加而减小。其主要原因是甲醇是溶剂中真正起溶解作用的物质,而水是惰性溶剂,用来降低降低

吡啶在甲醇中的溶解性,当溶剂中甲醇的比例逐渐变大时即意味着溶剂中所溶解的杂质和吡啶量的增多,从而产品纯度会增高,但产品收率相应降低。在获得较高产品纯度的前提下,尽量得到较高的收率,所以,选择甲醇与水的质量比为3:2。

2.4 结晶温度的影响

固定溶剂质量比为1.5,甲醇与水的质量比为3:2,考察不同结晶温度对结晶效果的影响,结果如图4所示。



1—产品纯度;2—吡啶收率

图4 结晶温度对结晶的影响

从图4可以看出,产品纯度随温度基本不发生变化,温度主要影响产品的收率,且随着结晶温度的降低,产品收率逐渐增加。原因是吡啶在溶剂中的溶解度随温度的增加而增加,当结晶温度降低时,溶剂中所能溶解的吡啶量减少,吡啶以结晶的形式析出,温度越低吡啶溶解度越小,所析出的产品越多,因而收率越高。而纯度主要受溶剂性质的影响,当固定溶剂质量比与溶剂类型时,产品纯度基本不发生变化。从成本与节能综合考虑,选择结晶温度为0℃。

2.5 原料纯度的影响

尽管所获得的吡啶粗产品的纯度分析结果为90%,但在实际蒸馏过程中,蒸馏的前馏分和后馏分产品纯度并不能达到90%,蒸馏过程中的产品纯度呈先增加后减小的趋势,因此有必要在使用甲醇水体系进行结晶过程中对不同的结晶原料进行讨论。实验结果如表2所示。

表2 不同纯度吡啶结晶原料结晶实验

原料吡啶质量分数/%	能否结晶	结晶溶剂质量比	结晶产品纯度/%
70	否	—	—
80	能	1:1.5	99.1
90	能	1:1.5	99.4
95	能	1:1.5	99.8

从表2可以看出,不同的结晶原料的实验结果存在差异,且当原料吡啶质量分数低于80%时,无法通过结晶对吡啶进行提纯,主要原因在于结晶原料纯度过低时,其中夹带大量的喹啉、异喹啉、2-甲基喹啉等,而喹啉系在常温下为液体,且对吡啶具有很强的溶解性,大大增加了吡啶在溶剂中的溶解度,从而无法通过结晶进行提纯分离。应用结晶方法进行提纯的粗吡啶纯度应高于80%。

3 结论

(1)以甲醇水混合溶液为溶剂,在适宜条件下可获得纯度99%的吡啶,且收率达70%以上。

(2)以甲醇水体系进行结晶实验时,较适宜的溶剂质量比为1.5:1,甲醇水溶剂中甲醇与水的质量比为3:2,结晶温度为0℃,通过结晶提纯的粗原料吡啶质量分数应高于80%,90%以上为最佳。

(3)结晶后产品纯度高于99%,满足医药、香料原料的基本要求。甲醇溶剂价格低廉,来源广泛,且回收成本低,经济效益好。

参考文献

- [1] 刘培云. 高纯度吡啶的制备[J]. 梅山科技, 2003, (s1): 40-41.
- [2] 彭晓希,熊杰明,等. 工业甲基萘中喹啉与吡啶的研究[J]. 计算机与应用化学, 2014, 31(2): 111-113.
- [3] Riddick J A. Organic Solvents[M]. NY: Wiley InterScience, 1970.
- [4] 钟伟,曹钢,等. 熔融结晶技术研究及应用进展[J]. 中外能源, 2010, 15(6): 95-99.
- [5] 伍川,岳之平,杨红群,等. 溶液结晶研究进展[J]. 江西化工, 2003, 4: 7-12.
- [6] 王海鹰,刘雄民,等. 八角茴香油溶剂结晶分离的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12(4): 105-108.
- [7] 张伟君,高军,等. 升华精制工艺进展[J]. 中国化工, 1996, 11: 27-28.
- [8] 陆杰,王静康. 反应结晶研究进展[J]. 化学工程, 1999, 27(4): 24-27.
- [9] 中村猛纪. 吡啶的制造方法: JP, 1056659A[P]. 1989-03-03.
- [10] 盐谷藤彦. 吡啶类的精制方法: JP, 59062565A[P]. 1984-04-10.
- [11] 山本晶生,山本博之. 吡啶类的精制方法: JP, 61063654A[P]. 1986-04-01.
- [12] 佐藤芳树,山本佳孝. 吡啶的分离精制法: JP, 1311062A[P]. 1989-12-15.
- [13] 藤本研一,佐久间清. 吡啶的制造方法: JP, 57098259A[P]. 1982-06-18. ■