

苯酚结晶法提纯 2-甲基喹啉

宋云艳,熊杰明,李佩佩,岳 辉,曹前明,张丽萍*

(北京石油化工学院,北京 102617)

摘要:以洗油中提取的粗 2-甲基喹啉(喹哪啶)馏份为原料,通过苯酚结晶和重结晶的方法精制提纯 2-甲基喹啉。分别考察了原料与苯酚的质量比、甲苯的加入量、结晶温度等因素对 2-甲基喹啉结晶提纯效果的影响。结果表明,在一定范围内,随着结晶温度降低,2-甲基喹啉的质量分数逐渐降低,收率则逐渐升高; $m(\text{原料}):m(\text{苯酚})=1.7:1$ 时的收率最高;重结晶及 3 次结晶过程中甲苯的加入量对产品的收率及质量分数的影响不大;经过 3 次结晶后可得到质量分数高于 99% 的 2-甲基喹啉产品。

关键词:2-甲基喹啉;喹哪啶;结晶;含量;苯酚

中图分类号:TQ524

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)12-0081-03

Purification of quinaldine by phenol crystallization

SONG Yun-yan, XIONG Jie-ming, LI Pei-pei, YUE Hui, CAO Qian-ming, ZHANG Li-ping*

(Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: Crystallization and recrystallization of phenol is used to purify the crude 2-methylquinoline (quinaldine) extracted from coal tar raw material. The effects of ratio of raw material and phenol, the amount of toluene, the crystallization temperature, etc, on the purification of 2-methylquinoline are studied. The results show that within a certain range, the purity of quinaldine decreases with the decrease in crystallization temperature. In contrast, the yield is improved. The highest yield can be achieved when the mass ratio of raw material and phenol is 1.7:1. The amount of toluene added during recrystallization and crystallization process has little influence on the yield and purity of 2-methylquinoline. The purity of 2-methylquinoline after 3 times of rystallization is above 99%.

Key words: 2-methylquinoline; quinaldine; crystallization; purification; phenol

2-甲基喹啉($C_{10}H_9N$)又称喹哪啶(Quinaldine),是一种重要的喹啉衍生物,常用作照相胶片感光剂、医药、消毒剂、种子杀虫剂等^[1]。洗油中喹啉类化合物的质量分数为 5%~10%,经稀硫酸洗涤得到硫酸喹啉盐基溶液,再用蒸气去除其中的中性油杂质,然后用碱或氨水分解出来^[2]。分离出来的粗 2-甲基喹啉及其同系物经脱水、高效精馏,切取沸程为 246~269℃的馏分段,即可得到质量分数为 60%~80%的 2-甲基喹啉馏份,其杂质主要有 8-甲基喹啉、异喹啉、喹啉等^[3]。由于 2-甲基喹啉与 8-甲基喹啉的沸点几乎相同,精馏难以获得 87% 以上的 2-甲基喹啉,用 Aspen Plus^[4]模拟精馏过程需要较大的回流比与较多的塔板数,耗能较大;2-甲基喹啉与各杂质成分之间的熔点也无显著差异,因此也无法直接通过结晶法提纯。

考虑到喹啉、异喹啉、2-甲基喹啉以及 8-甲基喹啉都含有氮原子,具有弱碱性,可以跟酸性物质反应生成盐类或加合物,成盐之后熔点升高,并与其他盐类或加合物的熔点差异增大。利用这个特性,2-甲基喹啉可以采用磷酸盐法、芳烃加合法、尿素加合

法等分离精制。由于磷酸对设备的腐蚀严重,中和过程中产生大量废水,尿素加合产物分解过程非常困难,操作不便,拟采用苯酚加合法提纯。苯酚是一种弱酸,2-甲基喹啉、8-甲基喹啉、喹啉、异喹啉都能与其形成加合物,但 2-甲基喹啉加合物熔点较高,容易结晶析出,从而实现分离。另外,苯酚沸点较低,与 2-甲基喹啉经精馏很容易分离,该法工艺简单,无设备腐蚀和工业废水,比较易于接受。为得到高纯度 2-甲基喹啉,可以采用多次结晶的方法逐步提纯^[5-14]。由于结晶体系黏度大,晶体过滤分离比较困难,可采用甲苯洗涤晶体以提高产品纯度^[15,19]。

1 实验

1.1 实验原料

2-甲基喹啉粗品来自山西天煜煤化有限公司,用气相色谱测得:2-甲基喹啉质量分数为 69.5%,8-甲基喹啉质量分数为 10.46%,喹啉质量分数为 8.38%,异喹啉质量分数为 5.49%^[16-17];苯酚、甲苯、无水甲醇等来自北京兴业诚信化工有限公司,分

收稿日期:2014-06-23

作者简介:宋云艳(1988-),女,硕士生, songyunyan@bipt.edu.cn;张丽萍(1970-),女,本科,实验师,通讯联系人, 010-81292150, zhangli ping@bipt.edu.cn。

析纯。

1.2 实验仪器

气相色谱仪采用 GC7900(上海天美):柱温为 160℃,气化室温度为 280℃,FID 检测器温度为 280℃,结晶温度通过低温冷却液循环机控制。

1.3 实验过程

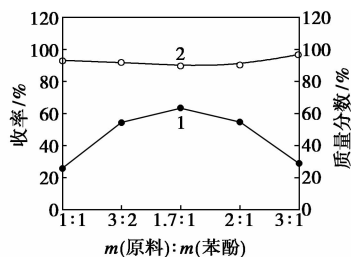
2-甲基喹啉混合物与苯酚按一定比例加入烧瓶并混合均匀之后,借助低温冷却液循环机对其降温结晶,通过过滤,使固液分离^[18],再经过蒸馏分离去除苯酚,即得到纯度较高的 2-甲基喹啉。结晶过程缓慢降温,整个结晶时间大约 15 h。晶体加热融化后重结晶及 3 次结晶,测得 2-甲基喹啉质量分数几乎没变化,因此要得到更纯的 2-甲基喹啉,需要加溶剂甲苯多次结晶。

2 结果与讨论

2.1 一次结晶原料与苯酚质量比的影响

原料与苯酚按不同质量比混合,在相同条件(18℃)下结晶,得到 2-甲基喹啉的质量分数与收率关系曲线,如图 1 所示。其中收率计算式为:

$$\theta = [(\text{晶体中 2-甲基喹啉的质量分数} \times \text{晶体质量}) / (\text{原料中 2-甲基喹啉的质量分数} \times \text{原料质量})] \times 100\%$$



1—收率;2—质量分数

图1 原料与苯酚质量比对第1次结晶
2-甲基喹啉收率的影响

从图 1 中可看出,随着苯酚所占比例的增大,2-甲基喹啉的收率呈先增后降趋势,有个最高点;质量分数的变化趋势与收率情况相反,存在 1 个最低点。当苯酚较少时,2-甲基喹啉与苯酚反应不完全,结晶收率偏低。当原料与苯酚质量比为 1.7:1 混合时,2-甲基喹啉的收率最高;当苯酚继续增加时,2-甲基喹啉的收率有所下降,即随着苯酚质量的增加,2-甲基喹啉全部溶解于苯酚中达不到饱和状态。

2.2 结晶温度对一次结晶的影响

原料与苯酚按质量比为 1.7:1 混合,在不同温度下结晶,得到 2-甲基喹啉的质量分数与收率关系,如表 1 所示。

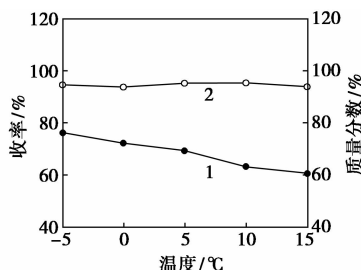
表1 温度对重结晶产物收率及质量分数的影响

温度/℃	15	10	5
收率/%	59.49	64.00	71.66
质量分数/%	88.83	88.00	79.63

从表 1 中可看出,当原料与苯酚的质量比一定时,一定范围内,随着温度的降低,2-甲基喹啉的收率升高,质量分数下降。

2.3 温度对重结晶产物的收率及质量分数的影响

由于结晶体系黏度大,晶体过滤分离比较困难,可采用甲苯洗涤晶体以提高产品纯度,由于甲苯不与 2-甲基喹啉与苯酚加合物进行反应,在较高温度时能溶解大量的 2-甲基喹啉与苯酚的加合物,而低温时只能溶解少量的加合物,并且具有易与晶体分离除去等优点,因此,选择甲苯为重结晶溶剂^[19]。取原料与苯酚质量比为 1.7:1 进行第 1 次结晶,重结晶时晶体与甲苯质量比为 5:1,分别在 -5、0、5、10、15℃ 进行重结晶,所得收率及质量分数如图 2 所示。



1—收率;2—质量分数

图2 温度对重结晶产物收率及质量分数的影响

由图 2 可知,第 1 次结晶条件相同,在不同温度下,经过重结晶所得产物的质量分数相差不大,产物收率随着温度的降低逐渐升高,-5℃ 时重结晶收率可达 76.2%,质量分数达 94.5%。

2.4 重结晶及三次结晶晶体与甲苯比例的影响

改变重结晶与 3 次结晶时晶体与甲苯质量比,所得结果如图 3 所示。

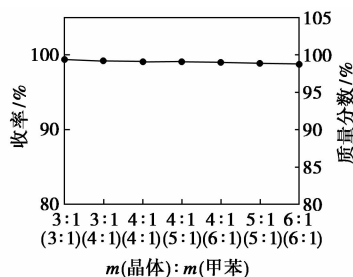


图3 晶体与甲苯比例对产物收率及
质量分数的影响

由图 3 可知,甲苯的加入量对 2-甲基喹啉总收率及质量分数的影响不大,从经济上考虑应尽量节约能源,但是当重结晶及 3 次结晶晶体与甲苯质量比分别为 5:1、6:1 时,所得 2-甲基喹啉质量分数达不到 99%,所以从最后 2-甲基喹啉总含量及总收率角度考虑,重结晶与第 3 次结晶,晶体与甲苯质量比分别为 4:1 与 6:1 效果比较好。

2.5 原料与苯酚的质量比对重结晶及三次结晶的影响

在晶体中加入甲苯后加热至 70℃ 左右,待晶体全部融化后缓慢降温结晶。第 1 次结晶原料与苯酚的质量比取 3:2,1.7:1,2:1,重结晶及三次结晶晶体与甲苯质量例均为 3:1 时,第 1 次结晶条件相同时,原料与苯酚在不同比例下的收率及质量分数如表 2、表 3 所示。

表 2 原料与苯酚的不同质量比对重结晶产品收率及质量分数的影响

$m(\text{原料}):m(\text{苯酚})$	3:2	1.7:1	2:1
收率/%	57.8	59.9	67.7
质量分数/%	98.0	98.2	98.6

表 3 原料与苯酚的不同质量比对三次结晶产品收率及质量分数的影响

$m(\text{原料}):m(\text{苯酚})$	3:2	1.7:1	2:1
收率/%	57.5	61.5	60.5
质量分数/%	99.4	99.4	99.6

由图 1、表 2、表 3 可以看出,原料与苯酚在不同质量比下的结晶体,经过重结晶、三次结晶后,分别可得到质量分数 98%、99% 以上的 2-甲基喹啉。其中,在适宜温度下结晶,当原料与苯酚的质量比为 1.7:1 时,三次结晶后所得 2-甲基喹啉的总收率达 38.3%。

3 结论

(1) 通过苯酚加合结晶的方法可以显著提高 2-甲基喹啉的质量分数;原料与苯酚结晶时较适宜的质量比是 1.7:1。

(2) 原料经苯酚重结晶或三次结晶,2-甲基喹

啉的纯度可分别达到 98%、99% 以上。

(3) 重结晶及三次结晶中加入甲苯可提高结晶效果,加入比例对晶体纯度、过程收率影响不大。

(4) 适宜的结晶温度是:第 1 次结晶温度在 5 ~ 10℃,重结晶及三次结晶在 -5 ~ 0℃。

参考文献

- [1] 王箴. 化工辞典[M]. 北京:化学工业出版社,2000:437-437.
- [2] 肖瑞华. 煤焦油化学[M]. 北京:冶金工业出版社,2009:96-98.
- [3] 水恒福. 煤焦油分离与精制[M]. 北京:化学工业出版社,2008:6-9.
- [4] 熊杰明、杨索和. Aspen Plus 实例教程[M]. 北京:化学工业出版社,2013:99.
- [5] Talbiersky Joerg. Method of purifying quinaldine; US, 6020494 [P]. 2000-02-01.
- [6] Zhengfu Zhang. Purification method of quinaldine; CN, 101531633 [P]. 2009-09-16.
- [7] 纪柴山. 2-甲基喹啉的制造方法. 日本:昭 6-29433 [P]. 1994-04-20.
- [8] 冈崎. 2-甲基喹啉的纯化方法. 日本:昭 62-198665 [P]. 1987-09-02.
- [9] Henry Engel Karl. Recovery of quinaldine; US, 2510875 [P]. 1950-06-06.
- [10] Clslak Francis Eotto Merritt M. Purification of quinaldine; US, 2432064 [P]. 1947-12-02.
- [11] 沈颂周, 陶洁. 一种 2-甲基喹啉的精制方法: 中国专利, 201010279820.0 [P]. 2010-09-13.
- [12] Paul Arnall. Improvements in the separation of quinaldine from other bases; US, 736589 [P]. 1955-09-14.
- [13] 李健, 张显强, 郝莹. 从异喹啉釜渣中提取 2-甲基喹啉[J]. 燃料与化工, 2001, 33(2): 99-99.
- [14] 廖伟秋. 2-甲基喹啉的研制[J]. 梅山科技化工增刊, 2003, (s): 36-37.
- [15] 程能林. 溶剂手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2002: 191-197, 381-384.
- [16] 齐美玲. 气相色谱分析及应用[M]. 北京:科学出版社, 2012: 80-102.
- [17] 徐明全, 李仓海. 气相色谱百问精编[M]. 北京:化学工业出版社, 2013. 225-260.
- [18] 鲍颖, 王永莉, 王静康. 溶析结晶研究进展[J]. 化学工业与工程, 2004, 21(6): 429-442.
- [19] 周科衍, 高占先. 有机化学实验. 第三版, 北京:高等教育出版社, 1996: 48-50. ■