

异喹啉及其同系物的分离

周霞萍¹, 王德龙¹, 何衍庆², 王大方², 王为国², 吕苗³, 张海平³, 周杰³, 李乃民³

(1. 华东理工大学能源化工系, 上海 200237; 2. 华东理工大学自动控制系, 上海 200237; 宝钢化工技术中心, 上海 200942)

摘要:以喹啉残油为原料, 通过改性丝光沸石填料和金属丝网(孔板)填料增加异喹啉及其同系物分离时的物性差异, 并通过设定、调节 PID 参数, 考察不同条件下自整定控制对实验的影响. 结果表明: 在自制的容积为 3 L 的半自动精馏装置中, 利用功能填料由 PID 控制可以得到总收率 80%~85%、纯度 95%~98% 的喹啉、异喹啉, 甲基喹啉.

关键词:异喹啉及其同系物; 同分异构体; 填料; PID 自整定控制

中图分类号: TQ52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2003)03-0274-04

1 前言

异喹啉、甲基喹啉是与喹啉结构、物性相似的同分异构体, 可用于制造感光材料、药物和测定稀有金属的化学试剂等^[1-3]. 分离提纯异喹啉、甲基喹啉的方法有多种, 如与硫酸、磷酸先成盐再碱熔分解法、用金属盐或尿素的络合分离法、色层分离法(工业色谱法)^[4]、悬浮结晶法、包括已有国内专利的初馏、硫酸成盐及精馏的联合分离法, 均因或存在共熔共结晶现象对原料要求高, 或仅存于理论上的支持, 或操作环境较差而未形成环境友好的较大规模的绿色工艺.

本文依据异喹啉及其同系物作为焦油碱基 PK_a 的不同(如喹啉 $PK_a=9.5$, 异喹啉 $PK_a=8.6$), 利用丝光沸石填料^[5]和金属丝网(孔板)填料, 用为此特定系统设计的 Proportional Integral Derivative (PID) 自整定仪控制成套分离设备, 研究用精馏方法有效回收喹啉残油中的异喹啉、甲基喹啉等.

2 实验

2.1 原料及分析

喹啉残油主要成份: 甲基吡啶 0.85% (φ , 下同), 喹啉 7.92, 异喹啉 25.84, 甲基喹啉 24.98, 甲基萘 1.30, 吡啶 5.20.

分析仪器及方法: 日产 GC-9A 毛细管气相色谱-氢火焰检测器, CR-6A 微处理机; GB 结晶点、折射率测定方法.

2.2 实验装置

在容积为 3 L (分离柱 $\phi 40$ mm \times 1600 mm, 填充高度 1500 mm) 的半自动分离装置中, 精馏和共沸精馏主要呈间歇(批量)形式进行; 其中丝光沸石填料(分子直径约 7.0 Å)由上海华亨化工厂提供, 并根据实验需要将原来 NH_4^+ 型通过离子交换改制成 Na 型; 散堆式丝网(孔板)填料, 环直径 2 mm, 高 2 mm, 金属丝网孔约 80 目, 比表面积为 $97 \text{ m}^2/\text{m}^3$, 由上海化工研究院填料研究中心提供.

2.3 实验步骤及 PID 自整定原理

将原料装入 3 L 精馏釜中(根据实验目标, 填充柱内选用丝网孔板填料一种, 或在塔顶处加丝

光沸石填料), 开启 PID 自整定控制仪. 由于间歇精馏为非定态过程, 随精馏的进行釜液组成会不断变化, 故在初馏中 PID 控制应拟定回流比不变, 以获取喹啉、异喹啉、甲基喹啉等主要馏份; 而在后续精馏中, 则要恒定塔顶温度, 以分别获取合格的产品.

实验中温度通过 $zk-0$ 可控硅调节器、压力通过 KYB 变送器在仪表测量状态下进行比例带量程、控制环时间等一、二、三级参数设定、修改, 在退出参数后即开始自动演算, 并按(1) PID 自整定工作状态; (2) 阀位控制状态; (3) 按比值或差值的运算结果输出等几个环节进行全程控制.

2.4 PID 控制分离参数

(1) 定回流比 R

$A = 100 - Rt_1 / [(t_1 + t_2) \times 0.03]$, 其中: t_1 为塔顶出料定时开阀的时间(s 或 min), t_2 为塔顶出料定时关阀的时间(s 或 min), A 为塔顶温度控制器输出值(0~100).

(2) 变回流比 R

出料阀占空比可以不变. PID 根据塔顶、塔底温度自行调节、自动输出, 包括与其它分离参数的联动控制.

2.5 PID 控制装置校验

采用正庚烷-甲基环己烷等进行装置的理论板测定及参数校正.

3 结果与讨论

洗油中的焦油碱基化合物喹啉、异喹啉和甲基喹啉沸点接近(见表 1), 相对挥发度也接近, 从喹啉残油中回收异喹啉、甲基喹啉, 若采用直接精馏法, 虽然操作环境较好, 但需改进塔填料和提高馏出组份的控制精度, 否则能耗较高, 分离难度较大.

表 1 异喹啉及其同系物的物性参数

Table 1 Property parameter of isoquinoline and homologue

Name	Molecular formula	Boiling point (°C)	Melting point (°C)	Density (g/ml)	Index of refraction (20°C)
Quinoline	C ₉ H ₇ N	237.3	-15.6	1.0950	1.6268
Isoquinoline	C ₉ H ₇ N	243.0	25.6	1.0980	1.6148
2-methylquinoline	C ₁₀ H ₉ N	246.9	-2.0	1.0585	1.6126
4-methylquinoline	C ₁₀ H ₉ N	265.5	9.0	1.0862	1.6206
2,4-methylquinoline	C ₁₁ H ₁₁ N	264.3		1.0611	1.6075

3.1 改进塔填料和PID控制并重的实验结果及讨论

筛选填料的实验主要是在由 PID 控制的装置上进行的. 由于塔顶堆积一定数量的改性丝光沸石填料效果不十分明显, 所以本文主要用单种丝网(孔板)填料, 正己烷($T_b=98.4^\circ\text{C}$)和甲基环己烷($T_b=100.8^\circ\text{C}$)试剂, 进行塔的理论板测定, 并考察 PID 控制中, 时间分配器、阀位调节与温度、压力、回流比的关系等情况.

图 1 是经过初馏后, 由三段富集馏份进行间歇精馏的分离轨迹. 其初始组成(可由横坐标第 1 点读出)如喹啉 1(q_1)和异喹啉 1(iq_1)的体积分数为

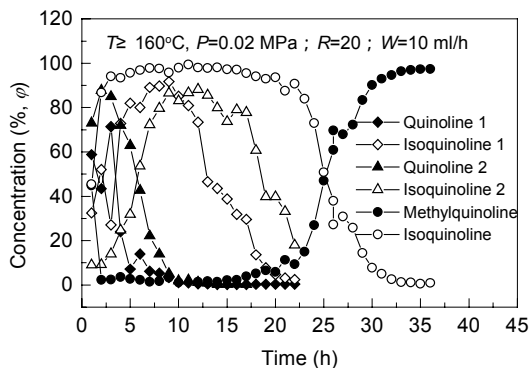


图 1 PID 控制异喹啉及其同系物的分离效果图
Fig.1 Effect of PID controlled separation of isoquinoline and homologue

58.78%, 32.47%; q_2 和 iq_2 为 73.06% 和 9.00%; iq_1 , mq_1 为 45.45% 和 44.86%。以图中 iq_1 , mq_1 对来讨论, 异喹啉分离纯度最高点达 99.4% (横坐标第 11 点) 和 98.03% (横坐标第 12 点), 若根据初馏和精馏前后的异喹啉绝对量计算, 单次回收率可达 95%, 总回收率 > 85%; 而以图中 q_1 , iq_1 对来讨论, 在未采用 PID 控制时, 相似工艺条件 (金属螺旋圈填料 2 mm × 2.5 mm) 下, 异喹啉的最高浓度虽然也能接近 90%, 但其最高浓度的一次收率仅为 PID 控制时的 20%~30%。而改为丝网孔板型填料后, 由于其丰富的毛细结构和液体表面润湿情况的改善, 加上控制精度的提高, 分离效果则大为改善; 此外, 由图 q_2 , iq_2 对可以了解, 喹啉残油中的异喹啉若不足 10%, 在本实验条件下可提纯至 80%。所以在合适的塔填料支持下, 利用工况条件好的精馏法, 通过二次精馏可以替代操作环境欠佳的加成结晶法等。

3.2 工艺改进及用 PID 辅助筛选分离因子的正交设计结果

实验选用正交表 $L_8(2^7)^{[6]}$ 。实验条件 (见表 2): 回流比 $R_1=10$, 异喹啉馏出量 $W_1=10$ ml/h, 温度 $T_1=150^\circ\text{C}$, $R_2=20$, $W_2=20$ ml/h, $T_2=160^\circ\text{C}$ 。从表 2 结果并考虑交互作用可知 A_2B_1 是 $A \times B$ 的最优双因子水平组合; A_2C_2 是 $A \times C$ 的最优双因子水平组合; 而 B_1C_1 是 $B \times C$ 的最优双因子水平组合。综合各单双因子的最优组合可以确定, 3 个因子的最优组合是 $A_2B_1C_2$ 。

表 2 异喹啉及同系物分离正交设计数据
Table 2 Orthogonal designed data of isoquinoline and homologue separation

Column	A	B	A×B	C	A×C	B×C	Isoquinoline (%)
	R	W	R×W	T	R×T	W×T	
	1	2	3	4	5	6	
1	1	1	1	1	1	1	82.86
2	1	1	1	2	2	2	80.18
3	1	2	2	1	1	2	82.92
4	1	2	2	2	2	1	84.41
5	2	1	2	1	2	1	91.66
6	2	1	2	2	1	2	92.67
7	2	2	1	1	2	2	88.15
8	2	2	1	2	1	1	90.09
X_{ij}	82.59	86.84	85.32	86.40	87.14	87.26	87.02
X_{2j}	90.64	86.39	87.92	86.84	86.10	85.98	86.21
S_j	129.61	0.41	13.52	0.39	2.16	3.28	1.31

4 结论

(1) 利用散堆丝网 (孔板) 填料, 在自制的 3 L 半自控组合式装置中: 在回流比 $R=10\sim 20$, 温度 $150\sim 160^\circ\text{C}$ 等条件下, 通过 PID 控制喹啉残油在初馏富集馏份的基础上, 再各自精馏, 可以获得总收率 80%~85%、纯度 95%~98% 的喹啉、异喹啉与甲基喹啉产品。

(2) 在相似工艺条件下, 通过塔填料由金属螺旋型改为丝网 (孔板) 填料, 并用 PID 自整定控制方式与手动实验装置比较, 单次精馏最高的馏份收率可提高到 60%~70%, 且重复性好。

参考文献:

- [1] 许晓海, 赵平, 虞继舜. 炼焦化工实用手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 374-376.
- [2] Myers M R, He W, Spada A P, et al. Quinoline and Quinoxaline Compounds which Inhibit Platelet-derived Growth Factor and/or p56lck Tyrosine Kinases [P]. US Patent: 06180632, 2001-01-30.

- [3] Thomas A P, Johnstone C, Hennequin L F A. Quinazoline Derivatives as VEGF Inhibitors [P]. US Patent: 06184225, 2001-02-06.
- [4] 邓修, 吴俊生, 郁威. 化工分离工程 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 392-393.
- [5] 周公度, 段连运. 结构化学基础 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2002. 244-246, 343.
- [6] 刘剑平, 陆元鸿, 曹宵临. 概率论与数理统计方法 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2000. 286.

Separation of Isoquinoline and Its Homologue

ZHOU Xia-ping¹, WANG De-long¹, HE Yan-qing², WANG Da-fang²,
WANG Wei-guo², LU Miao³, ZHANG Hai-ping³, ZHOU Jie³, LI Nai-min³

(1. Dept. Chem. Eng. Ener. Res., East China Univ. Sci. & Technol., Shanghai 200237, China;

2. Dept. Automat., East China Univ. Sci. & Technol., Shanghai 200237, China;

3. Technol. Cent., Shanghai Baosteel Chemical Industrial Co. Ltd., Shanghai 200942, China)

Abstract: With quinoline resid as raw material, the influence of PID control on the experimental result under different conditions was evaluated by configuring PID parameters and amplifying properties difference between isoquinoline and its homologue through the use of modified mordenite and metal wire mesh fillings. The result of experiment shows that it is able to obtain quinoline and isoquinoline whose yields range from 80% to 85% and purity ranges from 95% to 98% in the self-made 3 L semi-auto rectification equipment.

Key words: isoquinoline and its homologue; isomer; filling; PID