

УДК 541.1; 547.575; 542.61; 66.094.524.55

Взаимодействие ванилина с концентрированными растворами гидросульфита натрия

**В.Е. Тарабанько*, Ю.В. Челбина,
А.А. Ильин, К.Л. Кайгородов**

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24*

Received 04.03.2013, received in revised form 11.03.2013, accepted 18.03.2013

Изучено влияние начальных концентраций ванилина и гидросульфита натрия, а также ионной силы раствора на равновесие реэкстракции ванилина в виде гидросульфитного производного в системе октанол-вода. Установлено, что в области насыщенных концентраций гидросульфита натрия ванилин-гидросульфитное производное выпадает в осадок и наблюдаемый коэффициент распределения ванилина из органической фазы в водную и твердую достигает значений 200–250.

Ключевые слова: ванилин, экстракция, реэкстракция, ванилин-гидросульфитное производное.

Окисление лигносульфонатов в щелочной среде в 40–70-х годах XX века было основным методом производства ванилина и в масштабе 1 тыс. т в год сохранилось до настоящего времени [1-3]. С развитием технологий ферментативного гидролиза древесины для получения биобутанола и других жидких топлив возможен возврат крупномасштабного производства ванилина из лигнинов с заменой лигносульфонатов лигнинами ферментативного гидролиза, отходами производства биотоплив [2, 4]. Лигнины ферментативного гидролиза древесины менее конденсированы по сравнению с лигносульфонатами, поэтому первые дают большие выходы ванилина по сравнению со вторыми [4-6]. Ведутся поиски других видов лигнинсодержащего сырья для получения ванилина [7].

Продукты окисления лигнинов, кроме ванилина, в значительных концентрациях содержат различные фенолы, карбоновые кислоты и другие гидроксипроизводные [8, 9], и это свойство реакционных масс затрудняет выделение ванилина и его очистку. Содержание карбонильных групп в лигнинах и продуктах их окисления, наоборот, невелико [8]. Эти особенности продук-

тов окисления лигнинов используются для первичной очистки ванилина бисульфитированием, его реэкстракцией из органической фазы в водный раствор гидросульфита натрия [8, 10]:



Применение бисульфитирования для идентификации и очистки альдегидов общеизвестно, однако количественные данные по устойчивости ванилин-бисульфитного производного крайне ограничены ($K_{\text{obs}} = 350 \pm 20$ при концентрации гидросульфита натрия в растворе до 1 моля на 1 л [11]). Количественные данные по устойчивости других бисульфитных производных ограничиваются в основном бензальдегидом ($\lg K_{\text{obs}} = 3,8$ при pH 4 – 6 [12, 13]). Равновесия других альдегидов и метилкетонов рассмотрены, например, в [14].

Патентная литература, в которой бисульфитирование ванилина применяется для его очистки [15, 16], не содержит решений, позволяющих улучшить процесс, описанный в [10, 17]. Отметим способ осаждения ванилин-бисульфитного производного из водных растворов хлоридами натрия или калия [18]. Избыток хлорида натрия осаждает натрий-ванилинбисульфитное производное путем его высаливания, а в присутствии хлорида калия в осадок выпадает менее растворимое калий-ванилинбисульфитное производное. Осадок отделяют от избытка гидросульфита натрия, после чего ванилин выделяют подкислением. За исключением этого патента, дальнейшее выделение ванилина проводят путем подкисления раствора, содержащего избыток гидросульфита натрия, серной кислотой и удаления сернистого ангидрида. Избыток гидросульфита может быть довольно большим: по данным [10], на 1 кг ванилина расходуется 3,2 кг гидросульфита натрия, что соответствует 4,6-кратному избытку от стехиометрии. Удаляемый сернистый ангидрид может быть возвращен в цикл получения ванилинбисульфитного производного, но избыток гидросульфита в процессе требует дополнительных расходов серной кислоты и щелочи на его разрушение и регенерацию.

Цель настоящей работы заключается в поиске методов повышения эффективности извлечения ванилина из органической фазы в системе экстрагент – водный раствор NaHSO_3 .

Экспериментальная часть

В пробирку к раствору с заданной концентрацией ванилина в октанол добавляли водный раствор NaHSO_3 при соотношении объемов $V_{\text{org}} : V_{\text{aq}} = 10 : 1$, содержимое пробирки встряхивали 5 мин. При этом в области высоких концентраций ванилина и NaHSO_3 выпадал осадок. Органическую и водную фазы от осадка отделяли фильтрованием через стеклянный фильтр. Для расчета концентрации ванилина в органической фазе определяли оптическую плотность раствора ванилина в октанол до и после экстракции ($\lambda = 325$ нм). Для измерения оптической плотности раствор разбавляли до концентрации порядка 10^{-6} М.

Для определения содержания ванилина в осадке его растворяли в воде, подкисляли 30 %-ной серной кислотой и отдували сернистый ангидрид потоком воздуха в течение 5 ч. Полученную взвесь ванилина экстрагировали хлороформом и анализировали методом ГЖХ. Содержание ванилина в водной фазе после отделения октанола и осадка ванилин-гидросульфитного производного также анализировали методом ГЖХ.

Коэффициент распределения ванилина рассчитывали как отношение равновесных концентраций ванилина в водной и органической фазах:

$$D = [\text{Van}]_{\text{aq}}/[\text{Van}]_{\text{org}}, \quad (2)$$

где $[\text{Van}]_{\text{aq}}$ и $[\text{Van}]_{\text{org}}$ – равновесные концентрации ванилина в водной и органической фазах соответственно. В случае трехфазных систем (при образовании осадка ванилингидросульфитного производного) рассчитывали эффективный коэффициент распределения ванилина из органической фазы, в котором вместо равновесной концентрации в водной фазе использовали сумму масс ванилина в водной и твердой фазах, отнесенную к объему водной фазы V_{aq} :

$$[\text{Van}]_{\text{aq}} = (m(\text{Van}_{\text{aq}}) + m(\text{Van}_{\text{solid}}))/V_{\text{aq}}, \quad (3)$$

$$D = (m(\text{Van}_{\text{aq}}) + m(\text{Van}_{\text{solid}}))/(V_{\text{aq}} [\text{Van}]_{\text{org}}). \quad (4)$$

Именно это отношение (4) характеризует эффективность рекстракции ванилина из органической фазы раствором гидросульфита.

Результаты и обсуждение

Наиболее просто из представленных ниже зависимостей выглядит кривая, связывающая наблюдаемый коэффициент распределения ванилина в системе октанол – водный раствор NaHSO_3 с ионной силой, точнее концентрацией вводимого в систему сульфата натрия (рис. 1). Эта зависимость линейна и характеризуется значительной крутизной: коэффициент распределения ванилина падает в три раза при увеличении концентрации Na_2SO_4 от нуля до 1,2 М и практически вдвое – в интервале концентраций 0,5–1,0 М. Для сравнения отметим, что увеличение концентрации NaHSO_3 в том же интервале, от 0,5 до 1,0 М, повышает коэффициент распределения ванилина вдвое [11]. В работе [11] раствор гидросульфита готовили подкислением сульфита натрия серной кислотой, следовательно, этот раствор содержал полмоля сульфата натрия на моль гидросульфита, что следует учитывать при оценке влияния ионной силы на прочность натрий-гидросульфитного производного. В любом случае результаты [11] и рис. 1 показывают, что ионная сила оказывает значительное влияние на равновесие (1).

Влияние сульфата натрия на равновесие (1) не может быть связано с депротонированием гидросульфит-иона сульфат-ионом, так как константы диссоциации гидросульфит- и гидросульфат-ионов различаются слишком сильно (pK_a 7,2 и 1,9 соответственно). В приближении электростатических взаимодействий полученная зависимость объясняется снижением энергии взаимодействия в системе заряд – диполь (гидросульфит-ион и карбонильная группа ванилина соответственно) при увеличении диэлектрической проницаемости среды. Следует иметь в виду и высаливающие эффекты, которые могут в несколько раз менять коэффициенты распределения [19].

Столь сильное влияние ионной силы на константу равновесия образования ванилин-гидросульфитного производного и коэффициент распределения ванилина может проявляться в зависимости последнего от концентрации гидросульфита натрия в растворе. Действительно, при малых концентрациях ванилина (0,02 М) в области концентраций NaHSO_3 2–4 М коэффициент распределения первого почти не зависит от концентрации второго, а при переходе в область концентраций гидросульфита 4,5–6 М падает в два раза (рис. 2). Мы полагаем, что такая необычная зависимость коэффициента распределения ванилина от концентрации гидро-

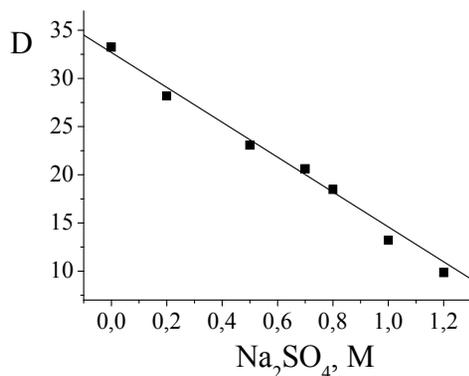


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения ванилина в системе 2,04 М раствор гидросульфита натрия – октанол от концентрации сульфата натрия в растворе. Условия процесса: 0,066 М ванилина в органической фазе, $V_{org}/V_{aq} = 10:1$

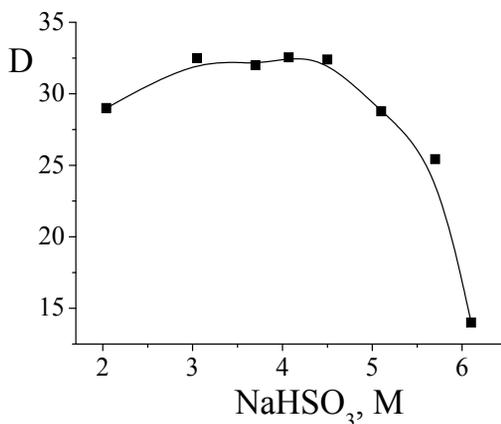


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения ванилина от концентрации гидросульфита натрия в системе октанол – вода. Условия процесса: исходная концентрация ванилина в органической фазе 0,02 М, $V_{org}/V_{aq} = 10:1$

сульфита объясняется значительным влиянием ионной силы, создаваемой ионами Na^+ и HSO_3^- , на рассматриваемое экстракционное равновесие и равновесие (1).

Зависимости наблюдаемого коэффициента распределения (в том числе эффективного, рассчитанного по уравнению (4)) от концентрации ванилина при различных концентрациях гидросульфита натрия представлены на рис. 3.

При концентрации гидросульфита натрия 3,6 М зависимость имеет слабовыраженный экстремальный характер со значениями D_{max} около 50. Нисходящая ветвь кривой при исходной концентрации ванилина более 0,3 М, очевидно, обусловлена снижением равновесной концентрации HSO_3^- -иона вследствие его связывания с ванилином (1).

В области насыщенных концентраций гидросульфита натрия (6,1 М) зависимость кажущегося коэффициента распределения от концентрации ванилина имеет выраженный экстремальный характер со значениями D_{max} вплоть до 250 (рис. 3), что более чем в 10 раз превышает значения коэффициентов распределения, полученных нами ранее при концентрациях

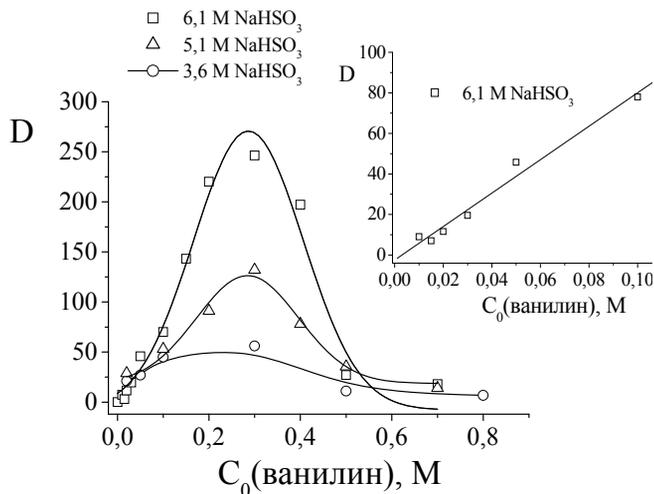


Рис. 3. Зависимость эффективного коэффициента распределения ванилина (4) от его исходной концентрации в системе октанол – вода. Условия процесса: исходная концентрация гидросульфита натрия 6,1 М (верхняя кривая и ее начальный участок справа), 5,1 М (средняя кривая) и 3,6 М (нижняя кривая), $V_{орг}/V_{aq} = 10:1$

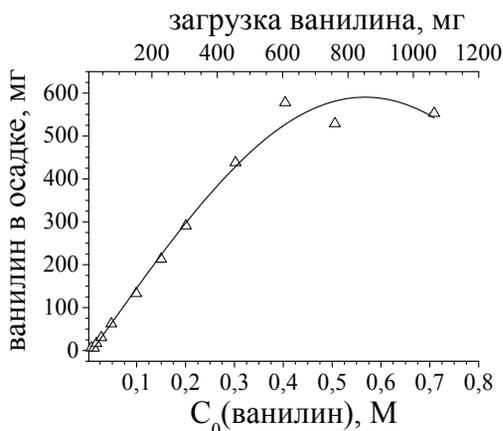


Рис. 4. Зависимость массы ванилина в осадке гидросульфитного производного от его загрузки (верхняя абсцисса). Нижняя координата – исходная концентрация ванилина в октанол. Условия процесса: 1 мл 6,1 М гидросульфита натрия, 10 мл октанола

гидросульфита натрия до 1,2 М [11]. Положение максимума по оси абсцисс соответствует мольному отношению загрузок ванилина и гидросульфита около 1 : 2. Высокие коэффициенты распределения и их экстремальная зависимость обусловлены выпадением осадка ванилин-гидросульфитного производного: его масса определена и содержание ванилина в нем близко к исходной загрузке альдегида (рис. 4). Линейность зависимости массы осадка от массы загруженного ванилина сохраняется вплоть до отношения последнего к загрузке гидросульфита 1 : 2 моль на моль и выше.

При снижении концентрации гидросульфита на 16 %, с 6,1 до 5,1 М, максимальный коэффициент распределения падает вдвое, но экстремальная зависимость сохраняется (рис. 3). Такое резкое падение, очевидно, связано с ослаблением высаливающего эффекта, ростом рас-

творимости ванилин-гидросульфитного производного при снижении концентрации NaHSO_3 в растворе.

Таким образом, нами установлено, что натриевая соль ванилин-гидросульфитного производного выпадает из насыщенных растворов гидросульфита натрия и для этого не требуется дополнительных высаливающих агентов, как это сделано в патенте [18]. Доля выпадающего в осадок ванилина достигает 80–90 и более %, и осадок можно отделить от избыточного гидросульфита натрия в растворе. Это позволяет сократить расход серной кислоты на разложение ванилин-гидросульфитного производного вплоть до стехиометрического.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, грант № 11-03-98032.

Список литературы

1. Diddams D.G., Krum J.K. In Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 2nd Ed., Interscience: New York, 1970. Vol. 21. P. 183-196.
2. Hocking M.B. Vanillin: Synthetic flavoring from spent sulfite liquor // J. Chem. Educ. – 1997. – Vol. 74. – P. 1055–1059.
3. Voilt T., Rohr F.R. Reply to Comments on Demonstration of a Process for the conversion of Kraft Lignin into Vanillin // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. Vol. 49. P. 3501-3503.
4. Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Коропачинская Н.В., Челбина Ю.В., Ильин А.А. Получение ароматических альдегидов из отходов производства биобутанола // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. С. 471-476.
5. Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В., Кудряшев А.В., Кузнецов Б.Н. Влияние природы лигнина на эффективность каталитического окисления в ванилин и сиреневый альдегид // Известия РАН. Серия химическая. 1995. № 2. С. 375-379.
6. Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В. Каталитические методы получения ароматических альдегидов из лигнинсодержащего сырья // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 5-25.
7. Rodrigues Pinto P.C., Borges da Silva E.A., Rodrigues A.E. Insights into Oxidative Conversion of Lignin to High-Added-Value Phenolic Aldehydes // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. Vol. 50. P. 741-748.
8. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная промышленность, 1983. 154 с.
9. Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. М.: Наука, 1973. 189с.
10. Камалдина О.Д., Массов Я.А. Получение ванилина из лигносульфонатов. М.: ЦБТИ ЦИНИС, 1959. 38 с.
11. Тарабанько В.Е., Челбина Ю.В., Кайгородов К.Л. Исследование экстракции ванилина монооктиламином и трибутилфосфатом // Химия растительного сырья. 2008. № 4. С. 89-94.
12. Kokesh F.C., Hall R.E. A Reexamination of the Equilibrium Addition of Bisulfate and Sulfite Ions to benzaldehyde // J. Org. Chem. 1975 Vol. 40. P. 1632-1636.
13. Olson T.M., Boyce S.D., Hoffmann M.R. Kinetics, Thermodynamics, and Mechanism of the Formation of Benzaldehyde-S(IV) Adducts // J. Phys. Chem. 1986 Vol. 90 P. 2482-2488.

14. Губарева М.А. Бисульфитные соединения альдегидов и кетонов. I. К изучению равновесия реакции присоединения в водных растворах // Журн. общ. хим. 1947. Т. 17. Вып. 12. – С. 2259-2264.
15. Major F.W., Nicolle F.M.A. Vanillin Recovery Process. US Pat. 4021493, 1977.
16. Marshall H.B., Vincent D.L. Production of syringaldehyde from hardwood waste pulping liquors. US Pat. 4075248, 1978.
17. Массов Я.А. Факторы, влияющие на бисульфитацию ванилина в процессе экстракции // Сб. тр. ВНИИГС, 1959. Т. VII. С. 157-162.
18. Tcherniak J. Improvements in the Separation and Purification of Vanillin. GB Pat. 268158, 1926.
19. Ефремов А.А., Константинов А.П., Кузнецов Б.Н. Экстракция левулиновой кислоты и левоглюкозенона из водных растворов некоторыми органическими растворителями // Журн. аналитической химии. 1994. Т. 49. № 8. С. 822 – 824.

Interaction of Vanillin with Concentrated Sodium Hydrosulfite Solution

**Valery E. Tarabanko, Yulia V. Chelbina,
Alexander A. Ilyin and Konstantin L. Kaygorodov**
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB of RAS,
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

The influence of initial concentrations of vanillin and sodium hydrosulfite, and ionic strength of solutions on the stripping equilibrium in a water-octanol system has been studied. Vanillin-hydrosulfite adduct was found to precipitate from the saturated sodium hydrosulfite solutions, and the observed distribution ratio of vanillin from organic into water and solid phase attained values of 200–250.

Keywords: vanillin, extraction, stripping vanillin, hydrosulfitation.
