

NaHSO₃ 法分离紫罗兰酮异构体过程研究

束铭杰¹, 潘鹤林^{1*}, 戴万里¹, 吴艇港¹, 胡四平², 虞国祺²

(1. 华东理工大学化工学院, 上海 200237; 2. 浙江医药股份有限公司维生素厂, 浙江 绍兴 312000)

摘要: 采用 NaHSO₃ 为亲核试剂与紫罗兰酮异构体反应生成 α-羟基磺酸钠, 利用紫罗兰酮异构体的 NaHSO₃ 加成物在碱性中分解再生速度的不同实现 α-紫罗兰酮和 β-紫罗兰酮的分离。重点考察了水、助剂、物料摩尔比、反应温度及反应时间对紫罗兰酮转化率的影响, 同时探讨了溶液 pH 对 β-紫罗兰酮收率及纯度的影响。结果表明, 在最优反应条件下, α-羟基磺酸钠合成过程中紫罗兰酮的转化率可达 98% 以上; 通过调节溶液 pH 至最优范围内, 可得到纯度高于 95% 且收率在 75% 以上的 β-紫罗兰酮; 继续调节溶液 pH 至 13.5, 经多次回收富集后可得到纯度高于 90% 的 α-紫罗兰酮。

关键词: 紫罗兰酮; 异构体; 亚硫酸氢钠; 分离; pH

中图分类号: TQ655

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)01-0133-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.01.031

Study on separation process of ionone isomers by NaHSO₃ method

SHU Ming-jie¹, PAN He-lin^{1*}, DAI Wan-li¹, WU Ting-gang¹, HU Si-ping², YU Guo-qi²

(1. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Vitamin Factory, Zhejiang Medicine Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)

Abstract: NaHSO₃ is used as a nucleophile reagent to react with the ionone isomers to synthesize sodium alpha hydroxy sulfonate. The separation of α-ionone and β-ionone is achieved by the different decomposition and regeneration rates of the NaHSO₃ adduct substances with different ionone isomers. The effects of water, assistants, molar ratio between materials, reaction temperature and reaction time on the conversion of ionone are investigated. The influence of pH value on the yield and purity of β-ionone is also studied. The results show that the conversion rate of ionone can exceed 98% under the optimum reaction conditions during the synthesis process of sodium alpha hydroxy sulfonate, and the purity of β-ionone can exceed 95% while its yield can be above 75% by adjusting the pH value of the solution into the optimum range. Furthermore, α-ionone with a purity of more than 90% can be recovered by continuing to adjust the pH value to 13.5 and through multiple enrichments.

Key words: ionone; isomers; sodium bisulfite; separation; pH

紫罗兰酮是一种具有广泛应用价值的精细化学品, 其主要有 α、β、γ 3 种同分异构^[1]。其中, 高纯度的 α-紫罗兰酮可作为高级香料用于日化香精和烟用香精^[2-3], 而高纯度的 β-紫罗兰酮则可作为医药中间体用于制备维生素 A 和视黄酸等重要化学物质^[4-5]。目前, 市售的紫罗兰酮主要是 α-紫罗兰酮和 β-紫罗兰酮的混合物, 只能作为低级香料使用, 附加值不高。为了得到高纯度的产品, 笔者用 NaHSO₃ 作亲核试剂, 用于分离紫罗兰酮异构体。

甲基酮分子中羰基上的 C 原子能与 HSO₃⁻ 中的 S 原子相结合进行加成反应^[6], 紫罗兰酮异构体均是甲基酮, 因此, 利用的基本原理是紫罗兰酮与 NaHSO₃ 发生亲核加成反应生成 α-羟基磺酸钠, 该反应是可逆反应, 为使反应能尽快完成, 可向反应体

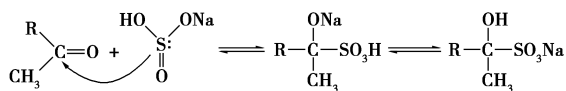


图 1 紫罗兰酮与亚硫酸氢钠亲核加成反应历程

系中加入助剂以提高反应速率。其反应历程如图 1 所示。

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杂质。向反应液中加入适量酸或碱, 能使反应体系中的 NaHSO₃ 不断被除去, 加成产物也随之分解成紫罗兰酮析出^[7], 用溶剂萃取经减压蒸馏可得无色至淡黄色产品。其反应机理如图 2 所示。

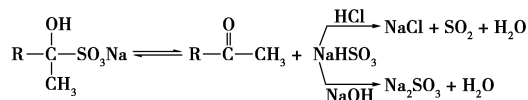


图 2 α-羟基磺酸钠分解过程

1 实验部分

1.1 原料与仪器

原料: 紫罗兰酮异构体混合物, 其中 $w(\beta\text{-ionone})$ 为 79.74%, $w(\alpha\text{-ionone})$ 为 13.26%, 其他杂质占 7%。

收稿日期: 2017-07-03

作者简介: 束铭杰 (1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事精细化工及化工分离过程的研究工作, mjshu93225@163.com; 潘鹤林 (1965-), 男, 硕士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事精细化工及医药中间体的开发研究, 通讯联系人, panhl@ecust.edu.cn。

主要试剂:亚硫酸氢钠、氢氧化钠、环己烷、去离子水、助剂 A、助剂 B。

仪器:四口烧瓶、FA204 型分析天平、PHSJ-4F 型雷磁 pH 计、循环水式多用真空泵、SZCL-II 型数显电加热套、旋转蒸发器、Agilent-7890 型气相色谱仪、7890-5975C 型气相质谱连用仪、傅里叶红外光谱仪。

1.2 实验方法

取一定质量的原料液加入带有回流冷凝管的四口烧瓶中,同时按一定摩尔比加入等量 NaHSO_3 ,再加入适量助剂 A 及去离子水,于 110°C 下搅拌回流反应 8~10 h。反应液冷却至室温后,加入等体积萃取剂环己烷,静置分液,得到有机相 I 和水溶液 I。将有机相 I 减压蒸馏得未反应原料及杂质,称重并取样进行检测。

向水溶液 I 中再加入等体积环己烷,搅拌,缓慢滴加 30% NaOH 水溶液至溶液 pH 为 11.9~12.3,静置分液,用环己烷洗涤水相至无色,合并有机相,得到有机相 II 和水溶液 II。有机相 II 经减压蒸馏后得高纯度的 β -紫罗兰酮,称重并取样检测。

进一步向水溶液 II 中加入等体积环己烷,调节溶液 pH 至 13.5,经上述步骤可将 α -紫罗兰酮回收富集,经多次重复操作后得到高纯度 α -紫罗兰酮。

2 结果讨论

2.1 α -羟基磺酸钠合成过程讨论

2.1.1 水的作用

水在反应体系中主要有两个作用:一是溶解 NaHSO_3 生成亚硫酸氢根负离子,以便于进攻羰基上的碳原子,从而生成产物 α -羟基磺酸钠;二是使产物溶解于水相中以打破可逆反应的平衡,使反应能充分向正反应方向进行。据文献[6]记载, α -羟基磺酸钠在过量的饱和 NaHSO_3 溶液(质量分数 $\geq 40\%$)中会结晶析出,为保证加成反应的顺利进行,应控制水的用量。在探讨各因素对紫罗兰酮转化率的影响时,均采用质量分数为 30%~35%的亚硫酸氢钠水溶液。

2.1.2 助剂的作用

在 NaHSO_3 用量为 $1.5 \text{ mol NaHSO}_3 / (\text{mol 紫罗兰酮})$,水用量相同,反应温度为 110°C ,反应时间为 8 h 等不变的条件下,选取 3 份 50 g 原料液作为考察对象,并向前 2 组原料液中按 1 mol 助剂/(mol 紫罗兰酮)加入对应质量的助剂 A 和 B,第 3 组作为空白组,考察了助剂 A 和助剂 B 对紫罗兰酮转化率的影响,结果如表 1 所示。

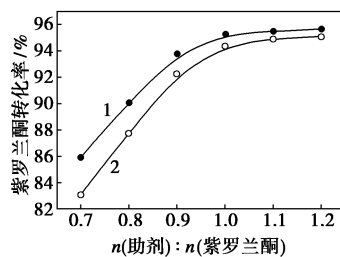
表 1 不同助剂对紫罗兰酮转化率的影响

助剂	未反应原料 质量/g	未反应原料中 紫罗兰酮质量分数/%	紫罗兰酮 转化率/%
A	3.40	65.37	95.22
B	4.04	64.91	94.36
无	27.38	79.68	76.54

由表 1 可以看出,在其他条件不变的前提下,向反应体系添加助剂能有效提高紫罗兰酮的转化率。表明助剂 A 和助剂 B 均能显著提高反应速率,降低反应所需时间,从而间接降低反应所需的能耗。

2.1.3 助剂的选择和用量

在 NaHSO_3 用量为 $1.5 \text{ mol NaHSO}_3 / (\text{mol 紫罗兰酮})$,水用量相同,反应温度为 110°C ,反应时间为 8 h 等不变的条件下,选取 10 份 50 g 原料液,考察助剂 A 和 B 对紫罗兰酮转化率的影响,结果如图 3 所示。



1—助剂 A;2—助剂 B

图 3 助剂用量对紫罗兰酮转化率的影响

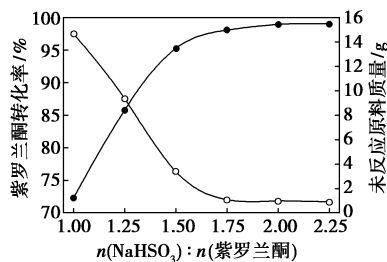
由图 3 可以看出,在其他条件不变的前提下,对于助剂 A 和 B 而言,紫罗兰酮的转化率均随着助剂用量的增加而增大;当 $n(\text{A}):n(\text{紫罗兰酮})$ 大于 1.0 时,紫罗兰酮转化率增加的幅度趋于平缓,继续增加助剂的用量对反应无明显的促进作用。此外,由图 3 中曲线对比可知,助剂 A 的效果要稍优于助剂 B。因此,选取助剂 A 作为反应助剂,其适宜用量为 $n(\text{A}):n(\text{紫罗兰酮})=1:1$ 。

2.1.4 物料摩尔比的影响

在助剂 A 用量为 $1 \text{ mol A} / (\text{mol 紫罗兰酮})$,水用量相同,反应温度为 110°C ,反应时间为 8 h 等不变的条件下,选取 6 份 50 g 原料液,考察不同的物料摩尔比对紫罗兰酮转化率的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出,当其他反应条件不变时,随着 NaHSO_3 与紫罗兰酮摩尔比的逐渐增大,紫罗兰酮转化率先快速增长后趋于平缓并稳定在 98% 左右。这主要是由于加成反应是可逆反应,当 NaHSO_3 用量增加时,紫罗兰酮的转化率必然会随之增大;同

时,产物 α -羟基磺酸钠易溶于水,而反应体系中存在的水能打破这种可逆平衡,使反应不断向正反应方向进行,紫罗兰酮转化率也可以达到98%左右。在保证紫罗兰酮充分反应的前提下,为使反应过程能耗最低,最适宜物料摩尔比为 $n(\text{紫罗兰酮}):n(\text{NaHSO}_3)=1:1.75$ 。

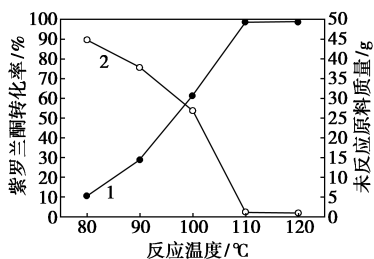


1—紫罗兰酮转化率;2—未反应原料质量

图4 物料摩尔比对紫罗兰酮转化率的影响

2.1.5 反应温度的影响

在NaHSO₃用量为1.75 mol NaHSO₃/(mol 紫罗兰酮),助剂A用量为1 mol A/(mol 紫罗兰酮),水用量相同,反应时间为8 h等不变的条件下,选取5份50 g原料液,考察反应温度对紫罗兰酮转化率的影响,结果如图5所示。



1—紫罗兰酮转化率;2—未反应原料质量

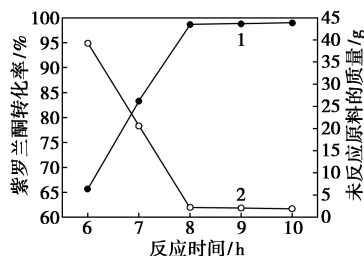
图5 反应温度对紫罗兰酮转化率的影响

由勒夏特列原理可知,温度对可逆反应的影响主要表现在:对于吸热反应,升高反应温度促使平衡向正向移动;对于放热反应,升高反应温度促使平衡向逆向移动^[8]。由图5可以看出,在其他反应条件不变的前提下,随着温度的逐渐升高,紫罗兰酮转化率先快速增长后趋于平缓,由此可以看出, α -羟基磺酸钠的合成过程是一个吸热过程。当反应温度维持在110°C左右时,紫罗兰酮转化率已经达到98%以上,继续升高反应温度反而会增加能耗;此外,若温度过高,会造成体系中水的暴沸。因此,适宜的反应温度应控制在110°C左右。

2.1.6 反应时间的影响

在NaHSO₃用量为1.75 mol NaHSO₃/(mol 紫罗兰酮),助剂A用量为1 mol A/(mol 紫罗兰酮),

水用量相同,反应温度为110°C等不变的条件下,选取5份50 g原料液,考察反应时间对紫罗兰酮转化率的影响,结果如图6所示。



1—紫罗兰酮转化率;2—未反应原料质量

图6 反应时间对紫罗兰酮转化率的影响

由图6可以看出,在其他反应条件不变的前提下,随着反应时间的不断增加,紫罗兰酮的转化率不断增加,当反应进行8 h后,转化率达到98%以上,加成反应基本完成。若继续增加反应时间,则会使反应过程能耗不断增加。在保证紫罗兰酮转化率的前提下,适宜的反应时间应选为8 h。

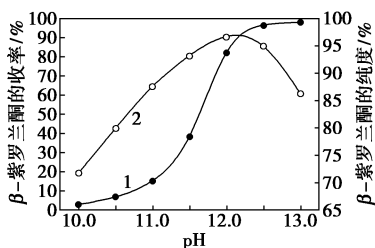
2.2 β -紫罗兰酮回收过程讨论

据专利中报道^[9],紫罗兰酮异构体的亚硫酸氢钠加成物在碱溶液中的分解再生速度相差较大,通过调节水溶液的pH,可以有效地将 β -紫罗兰酮和 α -紫罗兰酮分离开。

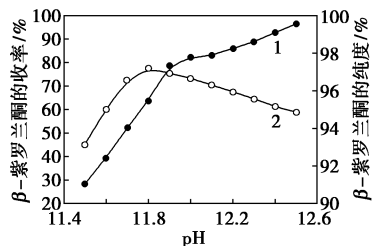
选取原料液I在最优反应条件下制备得到的水溶液I作为考察对象,用30% NaOH水溶液调节水溶液I的pH,考察pH对 β -紫罗兰酮收率及纯度的影响,结果如图7所示。

从图7(a)可知, β -紫罗兰酮的收率随着pH的增大先快速增长后趋于平缓;当pH大于12.5时, β -紫罗兰酮的收率高于96%,此时若继续提高溶液的pH对回收 β -紫罗兰酮的没有太大意义。从图7(a)中亦可以看出,当pH在11.5~12.5之间时, β -紫罗兰酮的纯度高于95%,满足医药中间体要求。

为了确定最优的pH,考察了pH在11.5~12.5范围内对 β -紫罗兰酮收率及纯度的影响,结果如图7(b)所示。由图7(b)可以看出, β -紫罗兰酮的纯度随着pH的增大先增加后减小,且在pH为12.0时达到峰值,继续增大溶液的pH, β -紫罗兰酮的纯度不升反降,这主要是由于此时 α -紫罗兰酮的亚硫酸氢钠加成物开始逐渐分解成 α -紫罗兰酮而析出,使得所得产品中 β -紫罗兰酮的纯度随之降低。当控制pH在11.9~12.3之间时, β -紫罗兰酮的纯度均高于95%同时能保持收率在75%以上,因此,回收 β -紫罗兰酮的适宜pH调节范围为11.9~12.3。



(a)



(b)

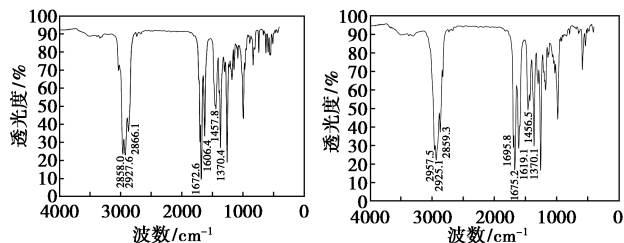
1— β -紫罗兰酮收率, 2— β -紫罗兰酮纯度

图 7 pH 对 β -紫罗兰酮收率及纯度的影响

2.3 产品含量测定及表征

2.3.1 FT-IR 分析

将分离得到的产品经红外光谱进行定性分析, 结果如图 8 所示。



(a) β -紫罗兰酮产品的
红外光谱图

(b) α -紫罗兰酮产品的
红外光谱图

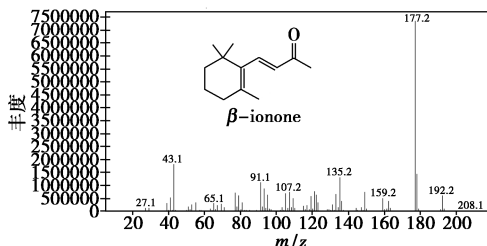
图 8 产品的红外光谱图

由图 8(a) 可以看出, 2958.0 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_3$ 的反对称伸缩特征峰, 2927.6 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_2$ 的特征峰, 2866.1 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_3$ 的对称伸缩特征峰, 1672.6 cm^{-1} 是 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩特征峰, 1606.4 cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{C}$ 共轭双键的伸缩特征峰, 1457.8 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_3$ 的反对称变形特征峰, 1370.4 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_3$ 的对称变形特征峰。

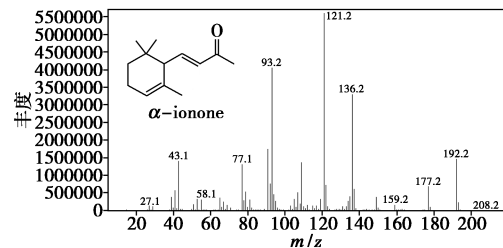
由图 8(b) 可以看出, 2957.5 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_3$ 的反对称伸缩特征峰, 2925.1 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_2$ 的特征峰, 2859.3 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_3$ 的对称伸缩特征峰, 1695.8 cm^{-1} 和 1675.2 cm^{-1} 是 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩特征峰, 1619.1 cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{C}$ 共轭双键的伸缩特征峰, 1456.5 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_3$ 的反对称变形特征峰, 1370.1 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_3$ 的对称变形特征峰^[10]。

2.3.2 GC-MS 分析

分离得到的产品的质谱图如图 9 所示。两者匹配度均在 99% 以上, 证明了 NaHSO_3 法分离紫罗兰酮异构体方法的可靠性。



(a) β -紫罗兰酮产品的质谱图



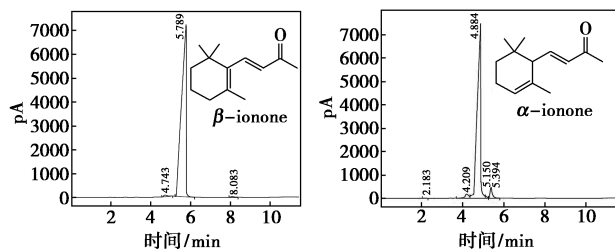
(b) α -紫罗兰酮产品的质谱图

图 9 产品的质谱图

由图 9(a) 和图 9(b) 可以看出, $m/z = 192.2$ 代表紫罗兰酮的分子离子峰, $m/z = 177.2$ 代表 R^+ ($\text{R}=\text{CH}_3$) 的碎片离子峰, $m/z = 43.1$ 代表 CH_3CO^+ 的碎片离子峰。

2.3.3 GC 分析

分离得到产品的气相色谱图如图 10 所示。



(a) β -紫罗兰酮产品的
气相色谱图

(b) α -紫罗兰酮产品的
气相色谱图

图 10 产品的气相色谱图

经气相色谱定量分析可知, 经分离 NaHSO_3 法得到的 β -紫罗兰酮纯度为 97.41%, α -紫罗兰酮纯度为 92.89%。

3 结论

采用 NaHSO_3 法分离紫罗兰酮异构体得到高纯度 β -紫罗兰酮和 α -紫罗兰酮, 具体分为 α -羟基磺酸钠合成过程和紫罗兰酮回收过程。

(下转第 138 页)

硫酸钾生产中也存在母液回用的问题,有研究以硫酸钾提钾母液均匀沉淀法获得的前驱物为原料,制备出了高活性亚微米级 MgO 粉体材料^[12]。综合来看,精钾母液的循环回用已经是钾盐生产的必备环节之一。

马海类型的盐湖生产所面临的一个主要瓶颈在于原矿的供应不足,因此将精钾母液中的钾组分转化为浮选原矿是符合当地生产实际的有效举措^[13]。由于利用精钾母液制备原矿的研究鲜有报道,笔者以精钾母液为原料,配比适量的水氯镁石制备浮选原矿,并进行工艺优化尝试。为解决氯化钾生产所面临的原矿供应瓶颈及钾资源的充分利用问题提供了一个新的途径。

1 试验部分

以马海盐湖冷分解-正浮选工艺排出的精钾母液和盐田中析出的水氯镁石为原料,根据相图理论,混合、结晶后进行过滤,得到的滤饼用作浮选的固体钾原矿,并优化影响钾矿质量的工艺参数。精钾母液和水氯镁石矿的化学成分如表 1 所示。待优化的参数包括精钾母液和水氯镁石的质量比、结晶时间、结晶温度、搅拌速度和搅拌时间等。

表 1 试验原料的化学组成 质量分数/%

名称	KCl	NaCl	MgCl ₂	H ₂ O
精钾母液	9.30	4.51	8.70	77.49
水氯镁石矿	6.16	25.03	22.78	14.23

试验装置包括控温磁力搅拌器、SHZ-III 循环水真空泵等。K⁺ 采用季铵盐法测定;Mg²⁺ 采用 EDTA 容量法测定;Cl⁻ 通过银量法分析;利用差减法求算 Na⁺ 的质量分数。试验过程中氯化钾的回收率按照滤饼中的氯化钾含量与精钾母液/水氯镁石的氯化钾总含量之比进行计算。

2 结果与讨论

2.1 原料质量比对原矿制备的影响

将不同质量比的水氯镁石与精钾母液在混合搅拌机中于 25℃、1 200 r/min 条件下搅拌 20 min,静置 30 min 后进行固液分离。对所得滤饼、滤液中的氯化钾质量分数进行分析,计算氯化钾回收率,结果如表 2 所示。

表 2 不同原料配比条件下的原矿组成和氯化钾收率

m(精钾母液)/g	m(水氯镁石)/g	产物质量/g	质量分数/%					KCl 收率/%	
			KCl	MgCl ₂	MgSO ₄	NaCl	H ₂ O		
600	200	滤液	733.70	7.51	9.73	3.55	8.56	70.65	—
		滤饼	66.30	21.79	5.10	5.65	33.65	33.81	21.21
400	200	滤液	469.32	5.82	12.87	2.43	5.61	73.28	—
		滤饼	130.68	18.76	5.09	2.16	36.88	40.66	49.51
300	300	滤液	434.23	5.45	14.82	3.76	4.58	71.38	—
		滤饼	165.77	16.31	12.87	2.43	34.98	36.84	58.29
200	400	滤液	363.65	5.51	19.18	2.60	0.21	72.50	—
		滤饼	236.35	15.74	12.14	3.55	52.69	23.88	86.03
200	600	滤液	181.52	3.98	20.24	5.26	2.20	68.32	—
		滤饼	618.48	8.26	11.88	6.67	36.10	38.08	91.95

(上接第 136 页)

α-羟基磺酸钠合成过程最优反应条件为:NaHSO₃ 用量为 n(紫罗兰酮):n(NaHSO₃)=1:1.75,助剂 A 用量为 n(紫罗兰酮):n(A)=1:1,水用量为 m(NaHSO₃):m(水)=3:7,反应温度为 110℃,反应时间为 8 h,此时紫罗兰酮的转化率达到 98% 以上。

紫罗兰酮回收过程最优反应条件为:先利用萃取剂将未反应的原料及杂质除去,后调节水溶液 I 的 pH 至 11.9~12.3,用萃取剂回收 β-紫罗兰酮,β-紫罗兰酮的收率在 75% 以上且纯度高于 95%;继续调节水溶液 II 的 pH 至 13.5 以回收 α-紫罗兰酮,经多次富集重复操作后可得到纯度高于 90% 的 α-紫罗兰酮产品。

参考文献

[1] 胡铁,王焯,皮少锋,等.柠檬醛合成紫罗兰酮的工艺优化[J].食品与机械,2014,30(1):224-227.

[2] 谭新良,朱卓越,梨艳玲,等.过氧叔丁醇氧化合成 3-氧代-α-紫罗兰酮[J].香料香精化妆品,2010,(4):14-16.

[3] 高茜,向能军,吴亿勤.卷烟中添加 α-紫罗兰酮对主流烟气挥发性成分影响的研究[J].香料香精化妆品,2010,(2):21-25.

[4] 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.

[5] 于欣红.维生素 A 和普伦司特关键中间体的合成工艺研究[D].上海:华东理工大学,2011.

[6] 徐寿昌.有机化学[M].第 2 版.北京:高等教育出版社,1993:280-281.

[7] 袁联群,董瑾,孟建良,等.从生产 β-紫罗兰酮的精馏副产物中分离回收 β-紫罗兰酮[J].上海应用技术学院学报,2004,4(4):290-293.

[8] Surrey U O, Studios S C. Le Chatelier's principle[J]. 化学教育, 2012, 21(5):287-290.

[9] 米谷浩夫.α-おひβ-ヨノン混合物の分离方法,日本特许公报:JP,40-7183[P].1965-04-10.

[10] 王培名,许乾慰.材料研究方法[M].北京:科学出版社,2005:269-272. ■