

有机胺萃取发酵清液中 柠檬酸的研究(I)*

周彩荣 钟 贤

(郑州工学院化学工程系)

摘 要: 本文研究了有机胺萃取发酵清液中柠檬酸的动力学, 确定了萃取机理, 考察了添加剂 200[#]溶剂油, 醋酸丁酯和油酸以及温度对萃取的影响。

关键词: 有机胺, 柠檬酸, 萃取, 动力学

溶剂萃取柠檬酸的研究近年已有一些报导, 多数是属于分离工艺方面的, 而有关系统的萃取机理报导极少。有机胺是重要的萃取剂, 用它来萃取发酵清液中的柠檬酸还未见有人研究过。为此, 本文研究了上升液滴法用有机胺萃取发酵清液中柠檬酸的萃取动力学。

1 实验部分

1.1 试剂: 有机胺, 大连油酯化工厂产品 R_3N (R 为 C_nH_{2n-1} , $n=8\sim 10$); 柠檬酸发酵清液取自许昌柠檬酸厂; 其他所用试剂规格均不低于分析纯级。

首先用吸附剂在适当温度下预处理柠檬酸发酵清液, 以除去柠檬酸清液中存在的蛋白质等, 过滤后收集清液备用。

1.2 实验装置: 上升液滴法实验装置见图 1, 它主要是由进料柱和萃取柱两部分组成。实验时, 有机相溶液装入进料柱(1)其液面处于高位槽(2)某一合适位置。水相由加液漏斗(4)装入萃取柱(3), 且液面保持在柱顶细管 (7)中某一高度。测试时, 打开毛细管 (5)的控制活塞, 有机相即以液滴形式从毛细管 (5)口逸出。液滴经水相进行萃取,

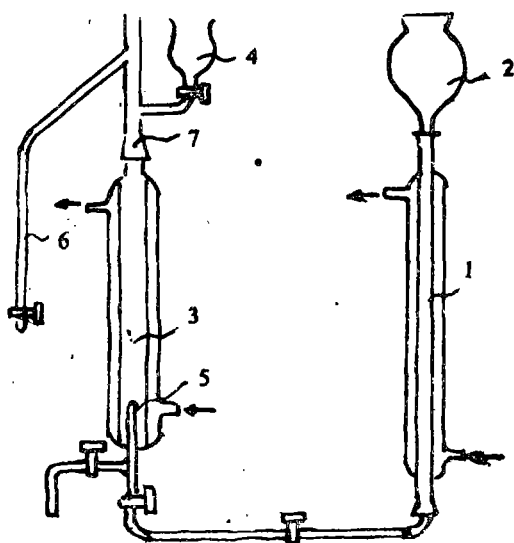


图1 上升液滴实验装置示意图

1. 进料柱, 2. 高位槽, 3. 萃取柱
4. 加料漏斗, 5. 毛细管, 6. 集液管, 7. 顶柱

* 收稿日期: 1989.12.02

在柱顶复形成连续相, 然后流入刻度集液管(6)中, 实验中通过改变萃取柱的高度以改变上升液滴与水相接触时间。曾采用了 840, 770, 660, 560 和 450 (mm) 五种不同的柱身长度, 相应的接触时间用秒表测定。

1.3 实验温度: 除了研究温度对萃取速率的影响外, 其他实验温度均控制在 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 。实验中, 水相柠檬酸浓度用 0.1N 氢氧化钠标准溶液滴定, 有机相中柠檬酸浓度用蒸馏水 (80°C 下) 多次错流反萃取, 同水相分析一样分析反萃取液。

实验中需测定以下数据:

Δt : 液滴经过萃取柱所需时间(s)。

N: Δt 时间内逸出的液滴数。

V: Δt 时间内 N 滴液体的体积(cm^3)。

2 数据处理

萃取速率 R 定义为单位时间(s)通过单位界面面积(cm^2)萃入有机相中柠檬酸的量(mol 或 g), 即

$$R = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} \quad (\text{mol} / \text{cm}^2 \cdot \text{S}) \text{ 或 } (\text{g} / \text{cm}^2 \cdot \text{S})$$

其中: $\Delta m = V \cdot \Delta [\text{H}_3\text{A}]_{(0)}$

$$\text{故: } R = \frac{V}{A} \cdot \frac{\Delta [\text{H}_3\text{A}]_{(0)}}{\Delta t} \quad (1)$$

式中, 下标(0)表示有机相; Δm 和 $\Delta [\text{H}_3\text{A}]_{(0)}$ 分别表示为通过萃取柱前后进入有机液滴中的柠檬酸量的变化和柠檬酸浓度的变化; A 为 Δt 时间内流出的有机相呈液滴状态时的表面积。若将有机相液滴视为刚性球体, 则可从实验数据求得其半径 $r = \sqrt[3]{3V / 4N\pi}$, 于是式(1)中的 V / A 值可由下式求出:

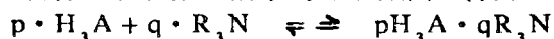
$$\frac{V}{A} = \sqrt[3]{V / 36N\pi}$$

这样, 从式(1)中可计算出萃取速率 R。

3 实验结果和讨论

3.1 萃取机理

柠檬酸是一种酸度较强的有机酸, 胺具有孤对电子的氮原子。当胺与柠檬酸混合时, 胺分子中氮的孤对电子就和柠檬酸中的 H^+ 离子形成稳定的配位键而生成相应的柠檬酸胺盐 (或称络合物), 溶于有机溶剂。反应可用下式表示:



式中, p 和 q 为其反应的化学计量系数, 萃取反应速率可用下式表示:

$$R = k_f [\text{H}_3\text{A}]_{(0)}^a [\text{R}_3\text{N}]_{(0)}^b - k_b [\text{H}_3\text{A}]_{(0)}^f [\text{R}_3\text{N}]_{(0)}^g \quad (2)$$

因实验在远离平衡条件下进行, 测得的速率值可视为初始速率, 故将(2)式右端第二项略

去, 得:

$$R = k_f [H_3A]^a [R_3N]_{(0)}^{b'} \quad (3)$$

按 (3) 式, 以 $\log R$ 对各变量对数值作图, 即可以从斜率求得各相应量的级数。考虑到萃取剂对萃取速率的影响往往表现的十分复杂⁽²⁾, 而且常常和添加剂的种类有关, 考虑到添加剂 200[#]溶剂油、醋酸丁酯和油酸对萃取速率可能都有影响, 因而假设萃取反应速率可表示为:

$$R = k_f [H_3A]^a [R_3N]_{(0)}^{b'} [200^{\#}\text{溶剂油}]_{(0)}^c [\text{醋酸丁酯}]_{(0)}^d [\text{油酸}]_{(0)}^e \quad (4)$$

(2)~(4)式中, k_f 和 k_b 分别为正、逆向萃取反应速率常数; $[H_3A]$ 和 $[H_3A]_{(0)}$ 分别为水相和有机相中柠檬酸的摩尔浓度; $[R_3N]_{(0)}$ 、 $[200^{\#}\text{溶剂油}]_{(0)}$ 、 $[\text{醋酸丁酯}]_{(0)}$ 和 $[\text{油酸}]_{(0)}$ 分别表示有机相中有机胺、200[#]溶剂油、醋酸丁酯和油酸的摩尔浓度; a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 为待定常数。

3.2 结果

实验测定了 303K 时萃取速率与 $[H_3A]$ 、 $[R_3N]_{(0)}$ 的关系, 考察了 200[#]溶剂油, 醋酸丁酯和油酸浓度对萃取速率的影响, 确定了正向萃取反应的活化能。结果绘于表 1 和图 2~5。

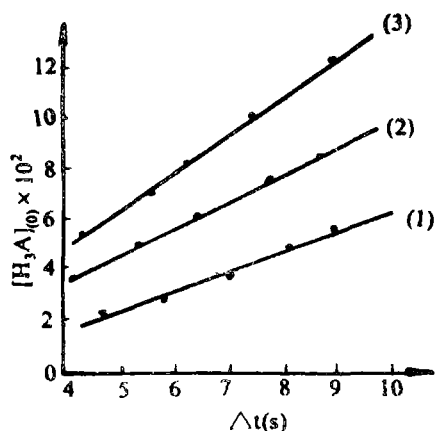


图2 $[H_3A]_{(0)} \sim t$ 关系

(1) $[H_3A] = 0.1557M$, (2) $[H_3A] = 0.2202M$

(3) $[H_3A] = 0.3393M$

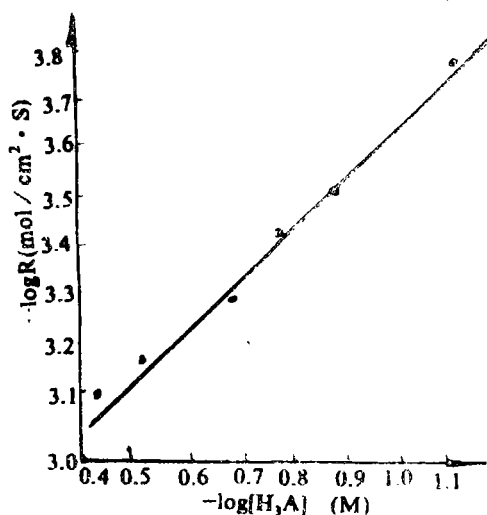


图3 $\log R \sim \log [H_3A]$ 关系

有机胺: 200[#]溶剂油醋酸丁酯油酸

= 1 : 2 : 0.6 : 0.4 (体积比)

从图 2~3 可见: $[H_3A]_{(0)} \sim t$, $\log R \sim \log [H_3A]$ 之间均存在良好的线性关系。经最小二乘法对数据进行处理, 图 3 的曲线斜率为 1.013。可以认为, 萃取速率对水相柠檬酸浓度 $[H_3A]$ 的级数为 1, 即 $a = 1$ 。

表 1 有机胺, 200[#]溶剂油、醋酸丁酯和油酸浓度与萃取速率的关系

项 目	序 号						
	1	2	3	4	5	6	7
接触时间 t (S)	6.81	7.03	6.83	6.86	7.06	7.06	7.20
液滴数 N	5.351	5.562	5.331	5.400	5.437	5.377	5.537
N 液滴滴体积 V (cm ³)	0.04215	0.04223	0.4103	0.4403	0.04319	0.04292	0.04078
[R ₃ N] _(o)	0.3371	0.3330	0.4435	0.5267	0.6482	0.8427	1.2038
[醋酸丁酯] _(o)	1.2763	1.2432	1.1996	1.1396	1.0516	0.9117	0.6512
[油 酸] _(o)	0.3543	0.3451	0.3330	0.3163	0.2920	0.2531	0.1808
[200 [#] 溶剂油] _(o)	2.555	2.738	2.402	2.281	2.106	1.825	1.304
[H ₃ A] _(o)	0.0809	0.1008	0.1169	0.1226	0.1420	0.1406	0.1117
R × 10 ⁴ (mol/cm ² · S)	5.147	5.373	6.988	7.433	8.217	8.230	6.243

[H₃A] = 0.2201M

对表 1 数据, 当水相中柠檬酸浓度为常数时, 采用四元指数模型综合分析, 设:

$$R = k[R_3N]_{(o)}^b [200^{\#}\text{溶剂油}]_{(o)}^c [\text{醋酸丁酯}]_{(o)}^d [\text{油酸}]_{(o)}^e$$

用多元线性逐步回归, 其结果:

$$b = 1.708, \quad c = 0.5488, \quad d = 2.22, \quad e = 0$$

(复相关系数 $r = 0.9945$, 残差平方和 $Q = 6.101 \times 10^{-4}$, 残差标准差 $S = 0.01426$, F 值 $F = 90.835$)。由 F 检验, 上述拟合曲线合格。

由此可以认为, 萃取速率对有机胺浓度的级数为 1.5 ($b = 1.708$, 近似看作 1.5)。在萃取过程中, 醋酸丁酯浓度对萃取速率影响较为显著, 其次为 200[#]溶剂油的浓度, 油酸对萃取速率的影响不显著, 可忽略。

图 4 是温度对萃取速率影响的实验结果, 表明反应速率随温度升高而有所增加。LogR 对 $1000/T$ 关系曲线的斜率为 -2136.019, 由阿累尼乌斯公式求得萃取反应的表现活化能为 40.89KJ/mol。

综上所述, 在 200[#]溶剂油, 醋酸丁酯和油酸介质中, 有机胺萃取柠檬酸的经验速率方程可表示为:

$$R = k_f [H_3A] [R_3N]_{(o)}^{1.5} [200^{\#}\text{溶剂油}]_{(o)}^{0.5} [\text{醋酸丁酯}]_{(o)}^{2.2}$$

据实验测得, 在 30℃ 时, k_f 为 0.002310。在水相柠檬酸浓度低于 0.4M, 有机胺浓度低于 1M, 醋酸丁酯和油酸的体积比为 3:2 条件下, 利用上述经验式所得计算值与实验值吻合较好, 见图 5。

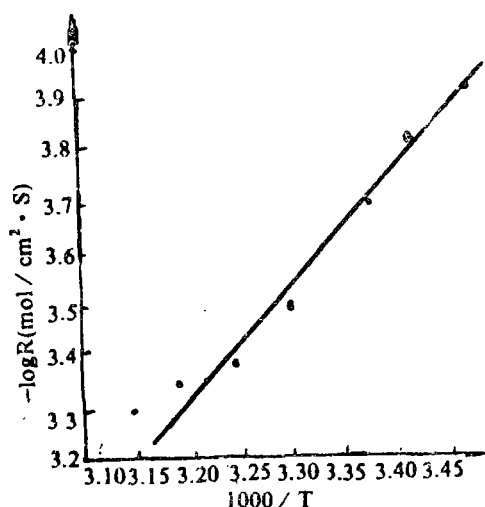


图4 温度对萃取速率的影响
 $(\text{H}_3\text{A}) = 0.2299\text{M}$ 其余条件同图3

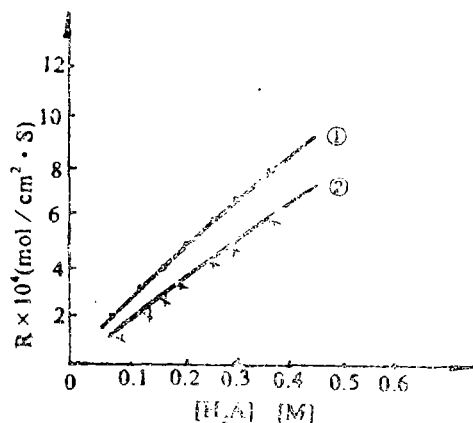


图5 实验值与计算值比较曲线
 条件同图3, ①实验曲线, ②计算曲线

参 考 文 献

- (1) 孙思修, 沈静兰. 化学通报, (1), 40(1986)
- (2) 秦启宋等. 复旦学报(自然科学版), 20(2), 1981
- (3) Pyatnitskii I.V., Tabens Kaya T.V., Makarchuk T.L.Zh. Anal. Khim., 28, 550(1973)

Studies on the Extraction of Citric Acid from Fermentation Aqueous Solution by Alkyl Amine with Single Drop Method(I)

Zhou Cairong Zhong Xian
 (ZhengZhou Institute of Technology)

Abstract: The extraction of citric acid from fermentation aqueous solution by alkyl amine with single drop method has been studied.

The orders of this reaction have been found to be 1 and 1.5 for concentration of citric acid in aqueous phase and alkyl amine in organic phase respectively. The rate constant was calculated to be 0.002310 at 303K. The influences of oleic acid, butyl acetate and 200#paraffin concentration on the extraction rate are also discussed.

Keywords: alkyl amine, citric acid, extraction, kinetics