

# 有机胺萃取柠檬酸的萃合物的 结构和性能研究\*

周彩荣

钟 贤

(郑州工学院化学工程系)

**摘 要:** 本文对有机胺萃取水溶液中柠檬酸的萃合物采用双对数法和连续变量法进行了研究, 确定有机胺与柠檬酸萃合物的结构为  $C_8H_8O_7 \cdot 2R_3N$ ; 对平衡过程的反应 变进行了研究, 并探讨了萃取反应的热力学现象, 经实验表明, 有机胺在萃取过程为放热反应。

**关键词:** 柠檬酸、萃取、热力学、有机胺。

**中图分类号:** TQ028 :O656

采用萃取法从柠檬酸水溶液中提取柠檬酸已有报导, 采用有机胺类的萃取剂萃取柠檬酸其萃取性能良好, 从萃取分配性能, 选择率和毒性等各方面综合起来看, 以含有  $C_8$  的叔胺类为宜<sup>(1)</sup>。

由于萃合物结构和性能的研究有理论和实践的意义, 作者采用双对数法和连续变量法来确定有机胺和柠檬酸的萃合物结构。

作者实验中所用有机胺为以  $C_8 \sim C_{10}$  为主的三烷基胺的混合物, 并用 200<sup>#</sup>溶剂油作为稀释剂, 以提高萃取率, 降低成本和消除乳化现象。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

有机胺 大连油脂化工厂产品  $R_3N$ (R 为  $C_nH_{2n+1}$ ,  $n = 8 \sim 10$ );

柠檬酸为分析纯试剂;

稀释剂采用 200<sup>#</sup>溶剂油。

### 1.2 萃取平衡及分析方法

柠檬酸水溶液的定量分析方法为酸碱滴定法, 有机相中含酸量分析用差值法进行。

萃取平衡在碘量瓶中进行, 经充分激烈震荡和适宜的接触时间确保达到萃取平衡。有机相与水相在恒温下分离, 然后进行分析。

## 2 结果与讨论

\* 收稿日期: 1992-02-17

## 2.1 双对数法

柠檬酸 ( $H_3A$ ) 和萃取剂 (S) 之间的萃取络合平衡反应式如下:



反应热力学平衡数  $K$  应为:

$$K = \frac{[H_3A \cdot pS]}{[H_3A][S]^p} \cdot \frac{f_{(H_3A \cdot pS)}}{f_{H_3A} \cdot f_S^p} \quad (2)$$

当实验中水溶液离子强度  $I$  为常数时, 活度系数可视为常数, 则萃取平衡 (浓度) 常数为:

$$K_{ex} = \frac{[H_3A \cdot pS]}{[H_3A][S]^p} \quad (3)$$

由于分配比

$$D = \frac{[H_3A \cdot pS]}{[H_3A]} \quad (4)$$

所以

$$D = K_{ex}[S]^p \quad (5)$$

在萃取络合物中, 络合比在一定条件下可保持不变。以有机胺  $R_3N$  萃取柠檬酸的络合平衡反应为:



因此, 式 (5) 成为:

$$D = K_{ex}[R_3N]^p \quad (7)$$

$$\text{两边取对数} \quad \log D = \log K_{ex} + p \log [R_3N] \quad (8)$$

在一定温度下, 以 200<sup>#</sup> 溶剂油为稀释剂, 在不同浓度的  $R_3N$ —200<sup>#</sup> 溶剂油的有机相中, 对含有 85.16 克/升的纯柠檬酸水溶液进行萃取, 获得不同分配比数值, 见表 1 所示。

表 1 不同配比有机相的分配比数值

$R_3N$ , mol	0.4682	0.5267	0.6019	0.7022	0.8427	1.0534
分配比 $D_{0/A}$	0.6037	0.7268	1.1895	1.726	3.059	6.225

按式 (8) 在座标纸上标绘, 发现分配比  $D$  和浓度 ( $R_3N$ ) 的关系为直线, 见图 1。用线性回归方法, 可得:

$$\log D = 2.9253 \log [R_3N] + 0.7097$$

(相关系数为 0.9977, 标准偏差  $\sigma = 0.1199$ )

可见  $p = 2.9253 \approx 3$ , 萃合物结构为  $H_3A \cdot 3R_3N$ 。

## 2.2 连续变量法

保持有机萃取剂 ( $R_3N$ ) 的浓度与水相中柠檬酸的浓度的总和为 2.0M, 依次连续变

化两相浓度比, 在相比 1:1 (体积比) 的条件下进行萃取, 测定平衡反应产物浓度即为有机相中  $R_3N$  萃取柠檬酸的萃合物浓度, 实验数据见图 2。从图 2 可见, 曲线出现了一个最高点, 当有机胺  $R_3N$  与柠檬酸的浓度比  $\frac{[R_3N]}{[H_2A]} = 2.63 \approx 3$  时, 萃取能力最大。从连续法进一步确认它们的萃合物的结构为  $H_3A \cdot 3R_3N$ 。

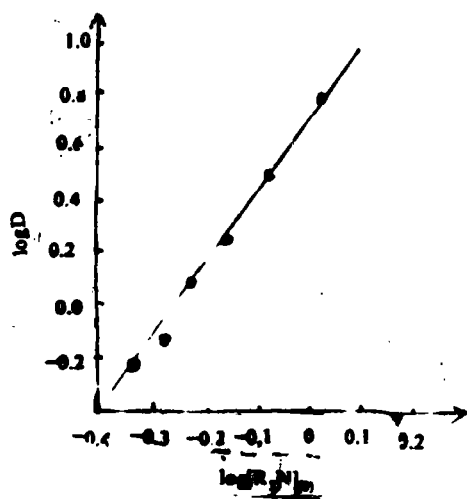


图1 双对数法

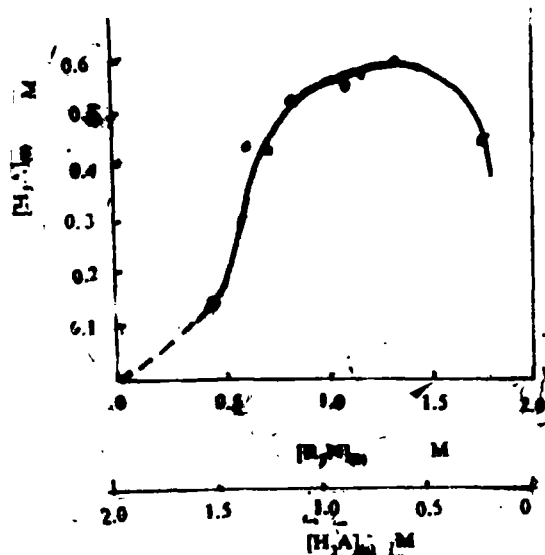


图2 连续变量法

### 2.3 萃取平衡的反应焓变( $\Delta H$ )

现将萃取热力学过程假定为一个宏观过程:

$$k = k_0 e^{\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)} \quad (9)$$

$$\text{可得: } \ln k = \ln k_0 + \left(-\frac{\Delta H}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (10)$$

在实验条件固定情况下, 从式 (5) 可见分配比  $D$  和反应平衡常数  $k$  是线性关系的, 所以

$$\log D = \log D_0 + \left(-\frac{\Delta H}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \times 2.303 \quad (11)$$

当柠檬酸水溶液浓度为 85.16 克 / 升, 有机相: 水相 = 1:1 (体积比),  $R_3N$ : 200<sup>#</sup> 溶剂油 = 1:2 (体积比) 时, 在不同温度下测定的分配比数值列于表 2, 将  $\log D$  对  $1/T$  作图 (见图 3)。

表2 不同温度下的分配比

T/°C	20	30	35	45	55
$D^0/A$	2.412	1.482	1.417	0.8055	0.5532

以  $\log D$  对  $1/T$  作图, 所得直线的斜率为  $-\frac{\Delta H}{R}$ , 经线性回归得:

$$\log D = 1762.074\left(\frac{1}{T}\right) - 5.6218$$

$$\Delta H = -6361.217 \text{ J/mol}$$

(相关系数为0.9930, 标准偏差0.0001256).

由此可见, 有机相在萃取过程中为放热反应. 作者考察了不同配比下的有机相, 所得到的焓变  $\Delta H$  没有一定的规律性, 这说明了萃取过程的热力学关系是相当复杂的, 有待于进一步实验加以明确.

### 3 结 论

3.1 在确定萃取络合物结构时, 采用了双对数法和连续变量法, 提出了用有机胺  $R_3N$  萃取水溶液中柠檬酸的萃合物结构式为  $H_3A3R_3N$ .

3.2 对有机胺在萃取柠檬酸过程中的焓变现象进行了研究, 并求出了萃取平衡中的焓变值.

符号说明

$D$ ——分配比,  $\frac{[H_3A]_{(o)}}{[H_3A]_{(a)}}$

$\Delta H$ ——宏观萃取热力学过程的焓变, 焦耳/摩尔.

$K_{ex}$ ——用浓度表示的实验平衡常数.

$k$ ——宏观萃取热力学过程的反应常数.

$k_0$ ——宏观萃取热力学过程的频率因子.

$M$ ——摩尔浓度.

$p$ ——萃合物中萃取剂分子数目.

$R$ ——通用气体常数, 8.314焦耳/摩尔·开

$S$ ——萃取剂代号

$T$ ——温度

$r$ ——活度系数

下角标

$o$ ——有机相

$a$ ——水相

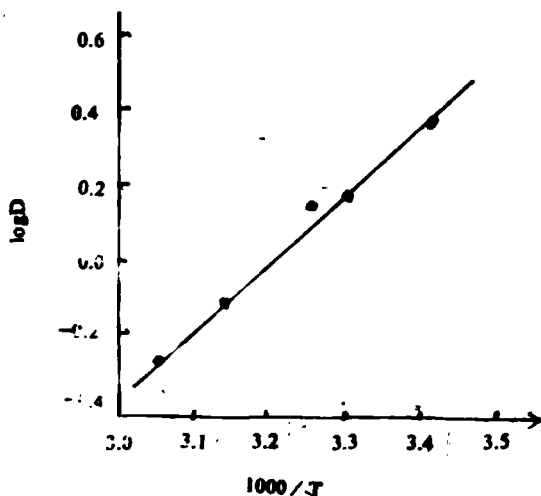


图3 萃取反应的  $\Delta H$  值

(下转 73 页)

## Solution of Effectiveness Factor for Carbon Monoxide Shift Conversion Catalyst

### ——The Orthogonal Collocation Method

Wang Guanglong      Liu Guojī

(Zhengzhou Institute of Technology)

**Abstract:** The orthogonal collocation method has been used to calculate the catalyst effectiveness factor of carbon monoxide shift conversion reaction. Comparing to the  $\eta$  shooting method, it has been shown that the orthogonal collocation method has the advantage of simplicity and rapid calculation speed, and is a feasible tool for the calculation of catalyst effectiveness factor.

**Keywords:** shift conversion reaction, catalyst, effectiveness factor, orthogonal collocation  
(上接第 72 页)

### 参 考 文 献

- (1) 周彩荣, 钟贤. 安徽化工. (4), 1990: 26
- (2) 伊敏, 彭启秀等. 北京大学学报 (自然科学版). (4), 1987: 30
- (3) 张天乐等. 应用化学. 5(2), 1988: 29
- (4) 关根达也, 长谷川佑子. 藤藤译. 溶剂萃取化学. 原子能出版社, 1981.

## Structure-Reactivity Studies on Extraction Complex Citric Acid With Organic Amine

Zhou Cairong      Zhong Xian  
(Zhengzhou Institute of Technology)

**Abstract:** In this paper the structure-reactivity of extraction of citric acid from the aqueous solutions by organic amine has been proposed. The composition of the extracted complex has been determined by double logarithm method and continued variate method.

The thermodynamics phenomena of extraction equilibrium was also studied.

**Keywords:** Extraction, Citric acid, Organic amine, Thermodynamics.