

有机胺萃取发酵清液中 柠檬酸的研究 (II)*

周彩荣 钟 贤

(郑州工学院化工系)

摘 要: 本文用单液滴法研究了纯水反萃取有机胺-200[#]溶剂油中柠檬酸的动力学,建立了反萃取动力学经验方程,并考察了温度对反萃取速率的影响。

关键词: 有机胺, 柠檬酸, 反萃取, 动力学。

中国图书分类号: TQ203

有机胺是从薯干粉发酵清液中萃取柠檬酸的有效萃取剂。前文[1]已报导过用有机胺(简化表示为 R_3N) 从发酵清液中萃取柠檬酸的动力学研究。对该过程的反萃取动力学研究至今未见报导。本文报导采用单液滴法研究用纯水反萃取有机相中柠檬酸的动力学。

1 实验部分

1.1 实验装置, 见文献[1]。

1.2 试剂和原料, 与研究(I)相同。

1.3 实验操作条件和步骤:

实验时, 将萃取得到的含有柠檬酸的萃取液装入进料柱其液面处于高位槽某一合适位置。蒸馏水由加液漏斗装入萃取柱, 且液面保持在柱顶细管中某一高度。测试时, 打开毛细管的控制活塞, 进料柱中的有机相即以液滴形式从毛细管口逸出。液滴经水相进行反萃取, 在柱顶复形成连续相, 然后流入刻度集液管中, 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。

除了研究温度对反萃取速率的影响时, 实验温度有所变化外, 其他实验温度均控制在 $80 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

1.4 分析方法 整个实验中, 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多级错流反萃取, 收集水相进行分析, 其方法同上。

实验中还测定了以下数据:

* 收稿日期: 1990.09.12

Δt : 液滴经过萃取柱所需的时间 (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

反萃取速率 R' 定义为单位时间 (S) 通过单位界面面积 (cm^2) 萃入水相中柠檬酸的量 (mol 或 g), 即

$$R' = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} \quad \text{mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{S}) \text{ 或 } \text{g} / (\text{cm}^2 \cdot \text{S}) \quad (1)$$

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

$$\text{故 } R' = \frac{V}{A} \cdot \frac{\Delta [\text{H}_3\text{A}]_{(0)}}{\Delta t} \quad (2)$$

式中, 下标 (0) 表示有机相; Δm 和 $\Delta [\text{H}_3\text{A}]_{(0)}$ 分别表示为通过反萃取柱前后有机液滴中柠檬酸量的变化和柠檬酸浓度的变化; A 为 Δt 时间流出的有机相呈液滴状态时的总表面积. 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 $r = \sqrt[3]{3V/4\pi N}$, 于是, 式 (2) 中的 $\frac{V}{A}$ 值可由下式求出

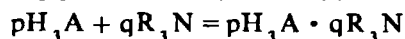
$$\frac{V}{A} = \sqrt[3]{\frac{V}{36\pi N}}$$

这样从式 (2) 可计算出反萃取速率 R' .

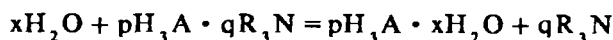
3 实验结果和讨论

3.1 反萃取机理

在文献[1]中已讨论了萃取机理为



而反萃取过程可表示为



式中, x , p 和 q 分别表示 H_2O , H_3A 和 R_3N 的化学计量系数.

萃取和反萃取是一对矛盾的统一体. 萃取时要求萃取剂对柠檬酸具有较高的分配比, 而反萃取选择的条件完全与萃取条件相反, 要求被萃取物的分配比很小, 使溶质 (柠檬酸) 能够很容易地反萃取到水溶液中. 但当确定萃取体系之后, 通过温度的改变, 使得络合物的结合力减弱, 才能使溶质从有机相中方便地转入水相. 由此, 反萃取速率可用下式表示:

$$R' = k_b [\text{H}_3\text{A}]_{(0)}^a [\text{R}_3\text{N}]_{(0)}^b - k_f [\text{H}_3\text{A}]_{(0)}^f [\text{R}_3\text{N}]_{(0)}^g \quad (3)$$

因实验在远离平衡条件下进行, 测得的速率可视为初始速率, 故将 (3) 式右端第二项略去, 得:

$$R' = k_b [\text{H}_3\text{A}]_{(0)}^a [\text{R}_3\text{N}]_{(0)}^b \quad (4)$$

按 (4) 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值, 考虑到添

加剂 200[#] 溶剂油、醋酸丁酯和油酸对反萃取速率可能有影响, 因而假设反萃取速率可表示为:

$$R' = k_b [H_3A]_{(o)}^a [R_3N]_{(o)}^b [200^{\#} \text{溶剂油}]_{(o)}^c [\text{醋酸丁酯}]_{(o)}^d [\text{油酸}]_{(o)}^e \quad (5)$$

式(3~5)中, k_b 和 k_f' 分别为正、逆向反萃取速率常数; $[H_3A]_{(o)}$, $[R_3N]_{(o)}$, $[200^{\#} \text{溶剂油}]_{(o)}$, $[\text{醋酸丁酯}]_{(o)}$ 和 $[\text{油酸}]_{(o)}$ 分别表示有机相中柠檬酸, 有机胺, 200[#] 溶剂油, 醋酸丁酯和油酸的摩尔浓度; a, b, c, d, e 为待定常数。

3.2 结果

实验测定了温度为 80℃ (353K) 时, 反萃取速率与有机相柠檬酸和有机胺的浓度的关系; 考察了 200[#] 溶剂油、醋酸丁酯和油酸的浓度对反萃取速率的影响; 确定了在 80℃ 下反萃取的活化能。结果绘于图 1~3 和表 1~2。

3.2.1 有机相中柠檬酸浓度对反萃取速率的影响

当有机相组成为有机胺: 200[#] 溶剂油: 醋酸丁酯: 油酸 = 1: 2: 0.6: 0.4 (体积比) 时, 有机相中柠檬酸含量在 0.1~0.3M 范围内, $\log R' \sim \log [H_3A]_{(o)}$ 之间存在良好的线性关系, 线性回归, 其斜率为 0.7636 (相关系数 $r = 0.9814$, 残差平方和 $Q = 1.894 \times 10^{-4}$, 剩余标准差 $S = 6.882 \times 10^{-3}$), 即 $a = 0.7636$, 表明反萃取速率与有机相柠檬酸浓度的 0.7636 次方成正比。

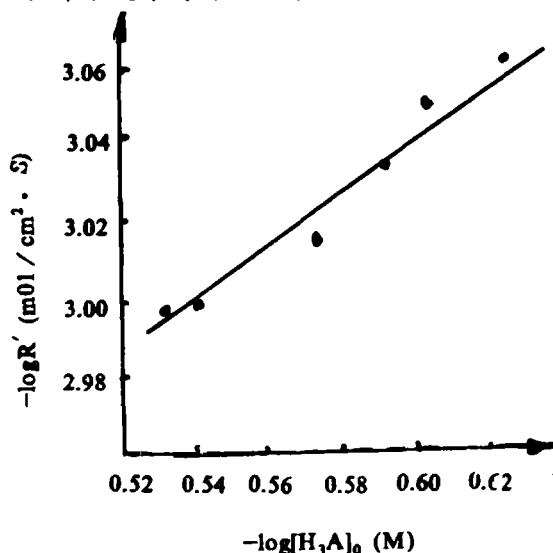


图 1 $\log R' \sim \log [H_3A]_{(o)}$ 关系
有机胺: 200[#] 煤油: 醋酸丁酯: 油酸
= 1: 2: 0.6: 0.4 (体积比)

表 1: 有机胺、200[#] 溶剂油、油酸和醋酸丁酯浓度与反萃取速率的关系

序号	$\Delta t(s)$	N	V(Cm ³)	A	B	C	D	E	$R \times 10^4$
1	7.38	4.62	0.04532	0.3371	1.2763	0.3543	2.555	0.0545	3.268
2	7.44	4.44	0.03577	0.3830	1.2432	0.3451	2.738	0.0666	3.709
3	7.52	4.63	0.03662	0.4435	1.1996	0.3330	2.402	0.0852	4.668
4	7.59	4.73	0.03321	0.5267	1.1396	0.3163	2.281	0.1205	6.285
5	7.72	4.81	0.03186	0.6487	1.0519	0.2920	2.106	0.1191	5.990
6	7.87	4.69	0.03191	0.8427	0.9117	0.2531	1.825	0.1088	6.413
7	7.90	5.90	0.03500	1.2038	0.6512	0.1808	1.304	0.1404	7.125

(注) A: $[R_3N]_{(o)}$ B: $[\text{醋酸丁酯}]_{(o)}$ C: $[\text{油酸}]_{(o)}$ D: $[200^{\#} \text{溶剂油}]_{(o)}$ E: $\Delta [H_3A]_{(o)}$

3.2.2 有机胺及添加剂 (200[#]溶剂油、醋酸丁酯和油酸) 浓度对反萃取速率的影响

由表1数据, 当有机相中柠檬酸浓度为常数时, 采用四元指数模型综合分析, 设

$$r' = k[R_3N]_{(o)}^b [200^{\#}\text{溶剂油}]_{(o)}^c [\text{醋酸丁酯}]_{(o)}^d [\text{油酸}]_{(o)}^e \quad (6)$$

用多元线性逐步回归, 其结果

$$b = 1.644, \quad c = 0, \quad d = 2.078, \quad e = 0$$

$$(r = 0.9563, \quad Q = 9.615 \times 10^{-3}, \quad S = 0.04903, \quad F = 21.397).$$

由F检验, 上述拟合曲线合格。

由此可见, 反萃取速率与有机相有机胺浓度的 1.644 次方成正比, 醋酸丁酯浓度变化对反萃取速度影响显著, 200[#]溶剂油和油酸浓度变化对反萃取速率影响不显著, 可以忽略。

3.2.3 温度对反萃取速率的影响

图2是温度对反萃取速率的影响。当有机相组成为有机相: 200[#]溶剂油: 醋酸丁酯: 油酸 = 1:2:0.6:0.4 (体积比) 时, 以 $\log R'$ 与 $1000/T$ 作图可见具有良好的线性关系, 其斜率为 1012.23, 由阿累尼乌斯公式计算出表观活化能为 19.378 KJ/mol。

从温度对反萃取速率的影响结果可见, 反萃取过程其控制步骤可能不是扩散过程, 而是络合物分解的化学反应过程。

综上所述, 式(6)中 $a = 0.7636$, $b = 1.644$, $c = 0$, $d = 2.078$, $e = 0$, 故用纯水在 80℃ 下反萃取有机胺作萃取剂, 200[#]溶剂油、醋酸丁酯和油酸作添加剂所萃取柠檬酸的萃取液, 其反萃取速率的经验公式可表示为:

$$R' = k_b [H_3A]_{(o)}^{0.7636} [R_3N]_{(o)}^{1.644} [\text{醋酸丁酯}]_{(o)}^{2.078} \quad (7)$$

3.3 检验结果

反萃取过程中, 传质过程是有机相液滴中柠檬酸向连续水相传质, 因实验中总是观察柠檬酸在有机液滴中浓度的变化, 所以根据式(1), 可建立起以下传质方程

$$-d[H_3A]_{(o)} = \frac{A}{V} (k_b [H_3A]_{(o)} - k_f [H_3A]_{(B)}) dt \quad (8)$$

由于在连续水相中柠檬酸浓度 $[H_3A]_{(B)}$ 几乎等于水相初始柠檬酸浓度 $[H_3A]_{(B)}^0$, 该实验起始水相为纯蒸馏水 $[H_3A]_{(B)}^0 = 0$, 所以,

$$d[H_3A]_{(o)} = -\frac{k_b A [H_3A]_{(o)}}{V} dt$$

经数学处理后, 得到

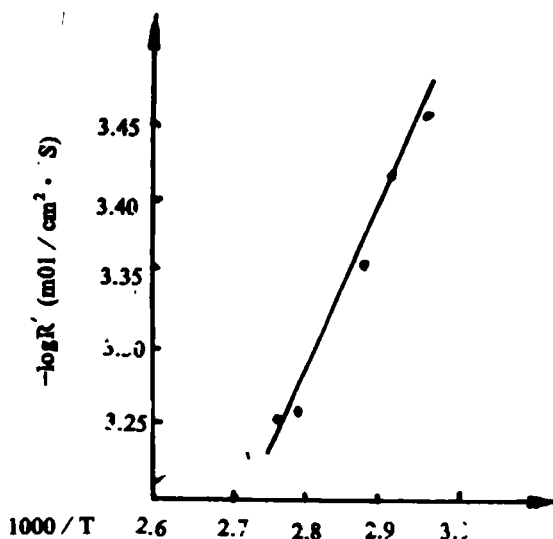


图2 温度对反萃取速率的影响

有机胺: 200[#]溶剂油: 醋酸丁酯: 油酸
= 1:2:0.6:0.4 (体积比)

$$L \cdot \frac{[H_3A]_{(o)}}{[H_3A]_{(o)}^0} = -\frac{k_b A}{V} t \quad (9)$$

式中, $[H_3A]_{(o)}^0$ 为有机液滴初始柠檬酸浓度。

图 3 表明在有机相组成为有机胺: 200[#] 溶剂油: 醋酸丁酯: 油酸 = 1: 2: 0.6: 0.4 (体积比) 条件下有机相中不同柠檬酸浓度时的反萃取动力学曲线, $L: [H_3A]_{(o)} \sim \Delta t$ 呈良好线性关系, 因为用液滴法研究萃取 (反萃取) 动力学时, 在其它条件完全相同的情况下, V/A 为定值, 由此可求出 $k_b(80^\circ\text{C}) = 0.005314$ 。

将此值代入式 (7), 利用式 (7) 所得计算值与实验值比较 (见表 3), 二者吻合较好, 其相对误差小于 8%。

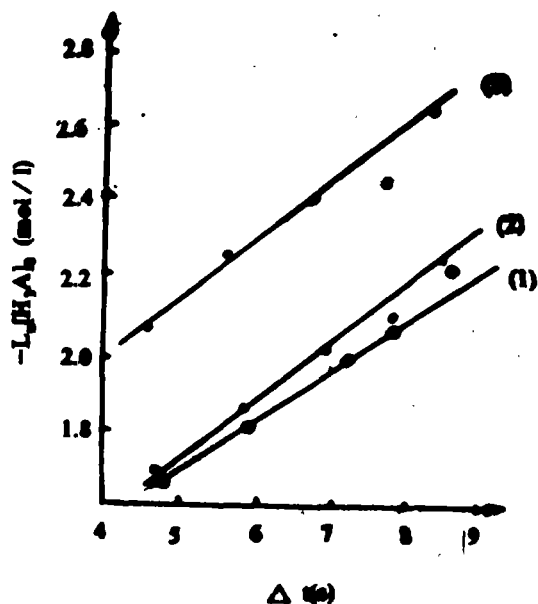


图 3 不同柠檬酸浓度时的反萃取动力学曲线

(1) $[H_3A]_{(o)} = 0.2949(\text{M})$

(2) $[H_3A]_{(o)} = 0.2589(\text{M})$

(3) $[H_3A]_{(o)} = 0.1478(\text{M})$

表 3: 计算值与实验值比较结果

序号	$[H_3A]_{(o)}$	$[R_3N]_{(o)}$	A	B	C	$R'_{\text{实}} \times 10^4$	$R'_{\text{计}} \times 10^4$	D
1	0.2949	0.5267	2.281	1.140	0.3163	10.09	9.572	5.0
2	0.2802	0.5267	2.281	1.140	0.3163	9.917	9.206	7.2
3	0.2679	0.5267	2.281	1.140	0.3163	9.670	8.895	8.0
4	0.2513	0.5267	2.281	1.140	0.3163	8.864	8.479	4.3
5	0.2390	0.5267	2.281	1.140	0.3163	8.640	8.153	5.6
6	0.2305	0.5267	2.281	1.140	0.3163	8.533	7.930	7.1

(注) A: $[200^{\#}\text{溶剂油}]_{(o)}$ B: $[\text{醋酸丁酯}]_{(o)}$ C: $[\text{油酸}]_{(o)}$ D: 相对误差%

参 考 文 献

- (1) 周彩荣, 钟贤. 郑州工学院学报(自然科学版). Vol.11 No.4, 1990
(2) 孙思修, 沈静兰. 化学通报. (1), 40, 1986
(3) 化学工程手册. 第14篇. “萃取及浸取”. 化学工业出版社. 272, 1985

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

Zhou cairong Zhong xian

(Department of Chemical Engineering)

Abstract: The back-extraction kinetics of citric acid from extrac phace by distilled water with Single Drop Method have been studied. The rate constant was calculated to be 0.005314 at 353K. The influences of oleic acid, butyl acetate and 200 paraffin concentration on the back-extraction rate are alsodiscussed.

Thus the rate equation may be represented as

$$R = k_b [H_3A]_{(o)}^{0.7636} [R_3N]_{(o)}^{1.644} [butylacetate]_{(o)}^{2.067}.$$

Where R is the back-extraction rate, k_b is the rate constant, $[H_3A]_{(o)}$, $[R_3N]_{(o)}$ and $[butyl acetate]_{(o)}$ is the concentration of citric acid, alkyl amine and butyl acetate in the organic phase respectively.

Keywords: Amine, citric acid, back-extraction, kinetics.