

有机胺萃取发酵清液中柠檬酸的研究(Ⅲ)

周彩荣 葛庆平* 钟 贤 李惠萍

(郑州工业大学化工系)

摘 要 用上升液滴法研究纯水及萃取有机溶液中柠檬酸的动力学,考察了不同有机溶液体系对反萃取速率的影响,结果表明由有机胺、油酸、醋酸丁酯组成的体系Ⅰ和体系Ⅰ基础上增添 200# 溶剂油组成的体系Ⅱ,其反萃取动力学经验方程式分别为:

$$R_b=k_b[H_3A]_{(0)}^{0.6}[R_3N]_{(0)}^{0.8}[\text{醋酸丁酯}]_{(0)}^{-0.5}[\text{油酸}]_{(0)}^{1.9}$$

和
$$R_b=k_b[H_3A]_{(0)}^{0.8}[R_3N]_{(0)}^{1.6}[\text{醋酸丁酯}]_{(0)}^{2.0}$$

关键词 反萃取;柠檬酸;有机胺;动力学

中图分类号 0652.62 0623.613

有机胺是从薯干粉发酵清液中萃取柠檬酸的有效萃取剂。经过萃取过程,发酵清液中的柠檬酸被提取到有机相中^[1],欲得到提纯的柠檬酸需要用纯水反萃取含有柠檬酸的有机溶液。对于该过程的反萃取动力学研究至今未见报导。本文采用上升液滴法研究在一定条件下,用纯水反萃取被萃取到有机胺(R₃N)溶液中柠檬酸的动力学。

1 实验部分

1.1 实验装置 见图 1。连续相为去离子水,置放在反萃取柱 3 中,含有柠檬酸的有机溶液称为萃取液置放在进料柱 1 中,实验时,打开毛细管 5 的控制活塞,萃取液以单个液滴形式从毛细管 5 逸出,液滴经连续水相进行反萃取柠檬酸。液滴在反萃取柱顶形成连续相,然后流入刻度集液管 6 中。实验中,通过改变反萃取柱的高度,达到改变上升有机液滴与水相的接触时间,并保持液面于高位槽 2 和柱顶细管 7 中某一合适高度。实验在恒定温度下进行,柱 1 和柱 2 夹套中的恒温水由恒温水浴提供。

1.2 试剂和原料 有机胺来自大连油脂化工厂 R₃N(R 为 C_nH_{2n+1},n=8~10),发酵清液来自河南许昌柠檬酸

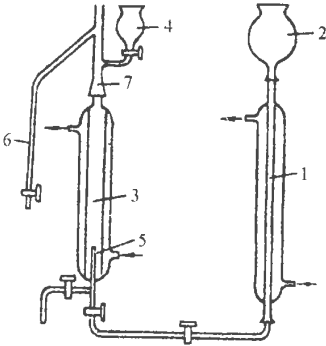


图 1 单液滴实验装置示意图

- 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—柱顶

收稿日期:1997-04-04;修改稿返回日期:1997-08-12

* (河南省质检所,郑州,450003)

厂,其它试剂规格均不低于化学纯级。

1.3 实验操作条件

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 $80 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

整个实验中,水相中柠檬酸浓度用 0.1mol/L 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,方法同上。

实验中需要测定以下数据:

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)。

1.4 反萃取速度方程

反萃取速率 R 定义为单位时间通过单位界面面积(cm^2)反萃取入水相中柠檬酸的量,即:

$$R_b = \frac{\Delta m}{A \Delta t} \quad (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \text{ 或 } (\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (1)$$

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

$$R_b = \frac{V}{A} \cdot \frac{\Delta [\text{H}_3\text{A}]_{(0)}}{\Delta t} \quad (2)$$

若将有机相液滴视为刚性球体,则可以从实验数据求得其半径为 $r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4N\pi}}$, 于是:

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

这样,由式(2)就可以计算出反萃取速率 R 。

当尚未确定反萃取过程的类型时,可用方程式(1)来表示带有化学反应的反萃取传质速率,同萃取过程的传质速率一样,反萃取传质速率方程也只能作为反萃取过程的一种经验表达式^[2]。反萃取与萃取相比较,仅有温度发生了变化,在反萃取的温度条件下,减弱了柠檬酸与有机胺所形成配合物的结合力,从而有利于使得柠檬酸从有机相向水相转移。因而,反萃取速率经验方程可假设为:

$$R_b = k_b [\text{H}_3\text{A}]_{(0)}^a [\text{R}_3\text{N}]_{(0)}^b [\text{A}_2]_{(0)}^d \quad (4)$$

确定出 $a, b, c, d \dots$ 的值,就可以确定反萃取速率同各组分浓度之间的关系^[3]。

2 实验结果和讨论

实验测定了温度为 353K 时,两种萃取体系的反萃取速率与有机相中溶质柠檬酸浓度和溶剂有机胺浓度的关系,并考察了有机相中其他组分的存在对反萃取速率的影响,确定了在 353K 下反萃取的表现活化能。结果绘于图 1~2 和表 1。

2.1 有机相中柠檬酸浓度对反萃取速率的影响

当有机相中柠檬酸含量在 $0.1 \sim 0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 体系 I 和体系 II 的有机相组成(体积比)分别为:有机胺:醋酸丁酯:油酸 = $1:1:1$ 和有机胺:200[#]溶剂油:醋酸丁酯:油酸 = $1:2:0.6:0.4$ 时,用上升液滴法测得的数据以 $\log R_b$ 与 $\log [\text{H}_3\text{A}]_{(0)}$ 作图,由图 2 可见,它们之间存在有良好的线性关系,由线性回归,其斜率分别是 0.6234 和 0.7636 , 按近似计算求得体系 I

和体系Ⅱ的 a 值分别为 0.6 和 0.8。这表明了在不同的萃取体系中,萃取到有机相中柠檬酸的浓度对反萃取速率的影响不同,反萃取速率分别和有机相中柠檬酸浓度的 0.6 次方和 0.8 次方成正比。

2.2 有机胺浓度对反萃取速率的影响

当有机相中柠檬酸浓度恒定时,测定了有机胺对反萃取速率的影响,同时考虑到有机相中其他添加剂对反萃取速率的影响,因而采用多元指数模型综合分析,设

$$R=k[R_3N]_{(0)}^b[A_1]_{(0)}^c[A_2]_{(0)}^d[A_3]_{(0)}^e$$

(5)

式中, A₁、A₂、A₃ 分别代表 200[#] 溶剂油、醋酸丁酯、油酸。由表 1 数据用多元线性逐步回归,其结果见表 2。

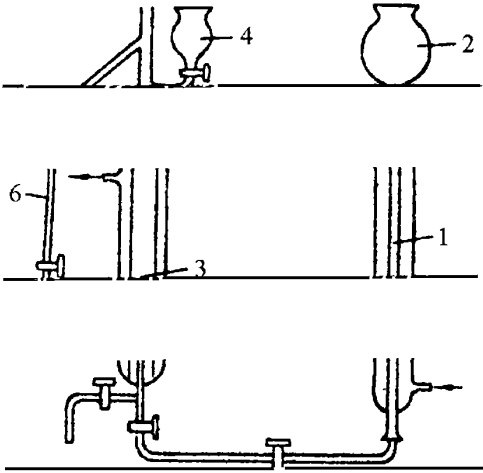


图 2 有机相中柠檬酸的浓度对反萃取速率的影响
(1)体系Ⅰ (2)体系Ⅱ

表 1 反萃取速率与有机胺和添加剂间的关系

体系 \ 项目	No.	Δt/s	N	V/cm ³	A	B	C	D	E	R × 10 ⁴
Ⅰ	1	7.32	3.605	0.03712	0.3511	30166	1.323		0.05399	3.313
	2	7.29	3.466	0.03467	0.4213	3.039	1.274		0.05990	3.666
	3	7.36	3.421	0.03202	0.5267	2.849	1.195		0.06668	3.948
	4	7.29	3.463	0.03185	0.7.22	2.532	1.062		0.07120	4.231
	5	7.28	3.485	0.03290	0.8427	2.279	0.9559		0.07000	4.256
	6	7.17	3.366	0.02860	1.0534	1.899	0.7962		0.06030	3.537
Ⅱ	1	7.38	4.621	0.04532	0.3371	1.276	0.3543	2.555	0.05451	3.268
	2	7.44	4.442	0.03577	0.3830	1.243	0.3451	2.733	0.0662	3.079
	3	7.52	4.635	0.03662	0.4435	1.199	0.3330	2.402	0.5521	4.668
	4	7.59	4.734	0.03321	0.5267	1.140	0.3163	2.281	0.1205	6.285
	5	7.72	4.811	0.03186	0.6487	1.052	0.2920	2.106	0.1191	5.990
	6	7.82	4.691	0.03191	0.8427	0.912	0.2531	1.825	0.1088	6.413
	7	7.90	5.902	0.03500	1.2033	0.651	0.1808	1.304	0.1404	7.125

注: A、B、C、D、E 分别表示有机相中有机胺、醋酸丁酯、油酸、200[#] 溶剂油、柠檬酸的摩尔浓度, mol·L⁻¹。

由 F 检验, 上述拟合曲线合格。

由表Ⅱ数据知, 萃取剂浓度和添加剂各组分的浓度在不同的萃取体系中对反萃取速率所造成的影响不同。200[#] 溶剂油的存在, 就其本身浓度的大小对反萃取速率没有影响, 但它的存在可能改变萃取体系的物理性能, 使得萃取剂浓度对反萃取速率的影响加强, 以萃取剂有机胺浓度对反萃取速率影响来看, 其浓度指数比没有 200[#] 溶剂油的体系Ⅰ增大了一

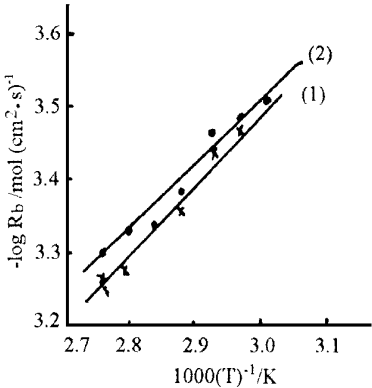
倍,这就使得在相同的有机胺浓度下,体系Ⅱ的反萃取速率比体系Ⅰ要快一倍。添加剂在不同的体系中所起的作用不同,在体系Ⅰ中,醋酸丁酯对反萃取速率起反作用,即反萃取速率与醋酸丁酯的浓度成 -0.5 次方的关系,这说明了醋酸丁酯的存在不利于反萃取过程的进行。但在体系Ⅱ中,由于 $200^\#$ 溶剂油的存在,醋酸丁酯对反萃取速率又起到了促进作用,反萃取速率与醋酸丁酯浓度的 2 次方成正比,同时削弱了油酸的作用,油酸浓度对反萃取速率的影响不显著。实验结果证实了萃取剂对反萃取速率的影响,受到反萃取体系中其他组分的制约,组分不同其结果差异很大,也说明了萃取剂对反萃取速率影响的复杂性^[4]。

表 2 多元线性回归结果

体系 \ 指数	b	c	d	e	相关系数
Ⅰ	0.8	/	-0.5	1.9	0.9863
Ⅱ	1.6	0	2.0	0	0.9503

2.3 温度对反萃取速率的影响

图 3 是温度对反萃取速率的影响,当有机相中柠檬酸浓度恒定,温度控制在 $333\sim 363\text{k}$ 时,将两种体系的 $\log R_b$ 与 $1000/T$ 作图。由图可见, $\log R_b$ 与 $1/T$ 具有线性关系,其斜率分别为: -1038.405 (体系Ⅰ), -1012.23 (体系Ⅱ),由阿累尼乌斯公式计算出的表观活化能分别为: 19.879KJ/mol 和 19.378KJ/mol 。从温度对反萃取速率的影响结果来看,反萃取过程的控制步骤可能不是扩散过程,而是萃取配合物分解的化学反应过程。



3 结果与检验

综上所述,在醋酸丁酯和油酸介质中,有机胺萃取发酵清液中柠檬酸,再用纯水反萃取,其反萃取经验速率方程可表示为:

$$R_b=k_b[H_3A]_{(0)}^{0.6}[R_3N]_{(0)}^{0.8}[\text{醋酸丁酯}]_{(0)}^{-0.5}[\text{油酸}]_{(0)}^{1.9}$$
 (6)

在上述介质中增添 $200^\#$ 溶剂油,其反萃取经验速率方程为:

$$R_b=k_b[H_3A]_{(0)}^{0.8}[R_3N]_{(0)}^{1.6}[\text{醋酸丁酯}]_{(0)}^{2.0}$$
 (7)

反萃取过程中,传质过程是有机相液滴中柠檬酸向连续纯水相传质。因实验中总是观察到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:

$$-\frac{d[H_3A]_{(0)}}{dt}=\frac{A}{V}[k_b[H_3A]_{(0)}-k_f[\overset{3}{H_3A}]_{(B)}^0]$$
 (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去离子水, $[H_3A]_{(B)}^0=0$ 。所以:

$$d[H_3A]_{(0)}=-\frac{K_bA[H_3A]_{(0)}}{V}dt$$
 (9)

经数学处理后,得到:

$$\ln ([\text{H}_3\text{A}]_{(0)}/[\text{H}_3\text{A}]_{(0)}^0) = -(k_b A/V) \cdot \Delta t$$

(10)

图 4 表明在萃取剂和添加剂一定配比下,有机相中不同柠檬酸浓度时的反萃取动力学曲线,ln ([H₃A]₍₀₎与Δt 呈良好的线性关系。因为用液滴法研究反萃取速率时,在其他条件完全相同的情况下,V/A 为定值,由此,据实验数据可分别求出两体系的反萃取速率常数:k_b=25.57×10⁻⁴(体系 I);k_b=53.14×10⁻⁴(体系 II)。由反萃取速率常数可见,当萃取体系中添加 200[#]溶剂油时,反萃取速率常数明显增大,这就意味着 200[#]溶剂油的存在,削弱了有机相中柠檬酸与有机胺的结合力,使柠檬酸在一定温度下易于释放出来。

将计算出的两体系反萃取速率常数 k_b=25.57×10⁻⁴和 k_b=53.14×10⁻⁴分别代入式(6)和式(7)中,利用式(6)和式(7)所得计算值和实验值相比较,见图 5 和图 6,二者吻合较好,相对误差小于 10%。

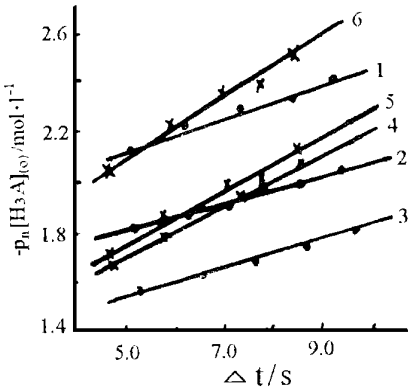


图 4 反萃取动力学曲线图

体系 I : (1)[H₃A]₍₀₎⁰=0.142
(2)[H₃A]₍₀₎⁰=0.2071
(3)[H₃A]₍₀₎⁰=0.3229

体系 II : (4)[H₃A]₍₀₎⁰=0.2949
(5)[H₃A]₍₀₎⁰=0.2589
(6)[H₃A]₍₀₎⁰=0.1479

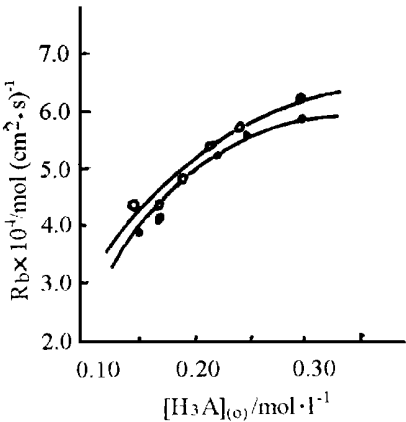


图 5 体系 I 计算值与实验值比较曲线

“●”实验值,“○”计算值

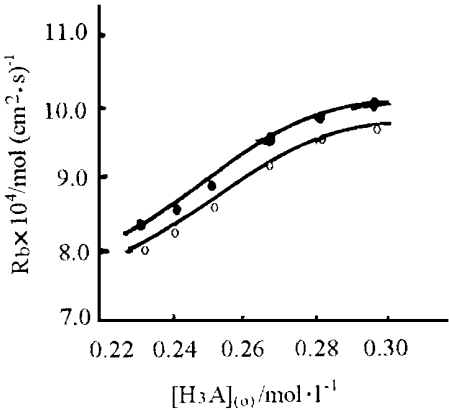


图 6 体系 II 计算值与实验值比较曲线

“●”实验值,“○”计算值

参考文献

1 周彩荣,李惠萍,钟贤.石油化工.1997.26(3).167
2 周彩荣,钟贤.化学反应工程与工艺.1993.9(1).84
3 周彩荣,钟贤.郑州工学院学报.1991.12(4)

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://w

4 萃取及浸取·化学工程手册:化学工业出版社·1985

Study on the Kinetics of
Back-extraction of Citric Acid

Zhou Cairong Ge Qingping^{*} Zhong Xian Li Huiping
(Zhengzhou University of Technology) ^{*}(Henan Institute of Quality Examination)

Abstract The kinetics of back-extraction of citric acid (H_3A) in alkyl amine extract with water were studied by means of single drop method. The influence of various compositions in different extraction systems on the rate of back-extraction was investigated. The results show that the rate equation of back-extraction depends on the composition of the organic system. The equation of back-extraction rate for the system I, which consists of alkyl amine (R_3N), oleic acid and butyl acetates, is represented by $R_b = k_b [H_3A]_{(0)}^{0.6} [R_3N]_{(0)}^{0.8} [butyl\ acetate]_{(0)}^{-0.5} [oleic\ acid]_{(0)}^{1.9}$.

But the equation of back-extraction rate for the system II, in which 200[#] paraffin is added, is represented by $R_b = k_b [H_3A]_{(0)}^{0.8} [R_3N]_{(0)}^{1.6} [butyl\ acetate]_{(0)}^{2.0}$.

Keywords alkyl amine; citric acid; kinetics; back-extraction

(上接 33 页)

Study on the Surface State of
Amorphous $Ni_{19}Zr_9Al_{72}$ Alloy

Wang Xike Yang Zhansheng Shen Ningfu Lei Gangjun
(Zhengzhou University of Technology)

Abstract The surface state of amorphous $Ni_{19}Zr_9Al_{72}$ alloy ribbon has been studied by means of Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), combined with in situ. Ar ion bombardment etching On the ribbon surface, Ni existed in its pure metallic state, Al and Zr were selectively oxidized. The surface of both the free and dull side of the alloy ribbon was covered with a thin layer oxides which consisted of a large amount of Al_2O_3 and a small amount of ZrO_2 .

Keywords amorphous $Ni_{19}Zr_9Al_{72}$ alloy; surface state