

氨基苯甲酸稀溶液的络合萃取研究¹⁾

张 瑾 刘阳生 刘志岩 戴猷元²⁾

(清华大学化学工程系, 北京, 100084)

摘 要

本文利用三辛胺 (TOA) 或磷酸三丁酯 (TBP) 为络合剂, 正辛醇或煤油为稀释剂, 在不同的 pH 值条件下, 测定了氨基苯甲酸稀溶液的萃取相平衡分配系数, 讨论了影响因素, 提出了同时考虑络合萃取作用和物理萃取作用的平衡分配系数的表达式。

关键词: 络合萃取, 氨基苯甲酸, pH 值。

络合萃取方法对于极性有机物稀溶液的分离具有高效性和高选择性。多年来, 研究者们先后对有机酸类、酚类、醇类和有机胺类等稀溶液的络合萃取进行了大量的研究工作^[1,2]。分析已有的研究对象不难发现, 待萃溶质分子中均只有一种性质 (Lewis 酸性或 Lewis 碱性) 的官能团。有关分子中具有两种性质官能团的络合萃取研究较少见诸报道^[3,4]。

氨基苯甲酸是一种重要的有机化工原料。它广泛用于染料、医药等行业。在氨基苯甲酸的生产和应用过程中, 排放出含该类物质的废水, 造成了环境的污染。氨基苯甲酸分子中具有 Lewis 酸性官能团—COOH 和 Lewis 碱性官能团—NH₂。这类物质的毒性很大, 废水的可生化性也很差。本文在不同的 pH 值条件下, 研究氨基苯甲酸的络合萃取平衡, 讨论其影响因素, 探究实现氨基苯甲酸络合萃取分离的可能性。

1 实验部分

实验中使用的络合剂为三辛胺 (TOA) 或磷酸三丁酯 (TBP), 稀释剂为正辛醇或煤油。不同 pH 值条件下体系相平衡关系的测定是采用 100ml 锥形瓶在 HLS-D 恒温水浴摇床中进行。将相同初始浓度的氨基苯甲酸溶液, 用 NaOH 水溶液或 H₂SO₄ 水溶液调至一定的 pH 值, 然后与萃取剂按油水相比为 1:1 混合, 置于摇床中振荡 60min, 振荡频率为 200 次·min⁻¹, 然后静置 30min 分相。测定水相平衡 pH 值。

采用 HP8452 型紫外分光光度计分析水相的氨基苯甲酸浓度。对氨基苯甲酸的测定波长为 266nm, 邻氨基苯甲酸的测定波长为 310nm。

有机相氨基苯甲酸浓度由物料衡算求得。反萃后水相浓度标定实验表明, 由物料衡算求得有机相中氨基苯甲酸浓度的相对偏差小于 2%。

1) 国家自然科学基金资助项目 (29836130)。2) 联系人。

2 络合萃取平衡的描述

2.1 氨基苯甲酸的三种不同存在形态

氨基苯甲酸具有 Lewis 酸性官能团—COOH 和 Lewis 碱性官能团—NH₂。它在水溶液中存在两个解离平衡：



式(1)和式(2)中, A⁺, A 和 A⁻ 分别代表氨基苯甲酸的三种不同存在形态: ⁺H₃NC₆H₄COOH, H₂NC₆H₄COOH 和 H₂NC₆H₄COO⁻。对氨基苯甲酸的 pK_{a1} 为 2.50, pK_{a2} 为 4.87; 邻氨基苯甲酸的 pK_{a1} 为 2.11, pK_{a2} 为 4.95。

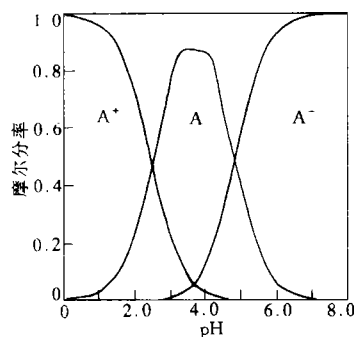


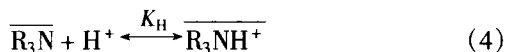
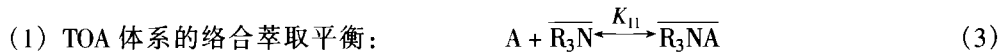
图 1 不同 pH 值下各形态对氨基苯甲酸的摩尔分率

Fig. 1 The molar fraction of different kinds of *p*-aminobenzoic acid

对于这类具有两种性质官能团的溶质, 溶液的酸碱度将直接影响溶质的存在形式。图 1 绘出了不同 pH 值条件下, 对氨基苯甲酸各种存在形式的摩尔分率。从图 1 中可以看出, 在特定的 pH 范围内, 各种形态的对氨基苯甲酸的摩尔分数不同, 这将影响萃取体系的萃取行为和机制。

2.2 络合萃取平衡的描述模型

本文采用质量作用定律分析方法描述络合萃取平衡, 同时考虑稀释剂对氨基苯甲酸的物理萃取作用。络合萃取平衡描述中的假设见文献 [3]。在模型描述中:



式(3)—(6)中, R_3N 和 TBP 分别代表络合剂 TOA 和 TBP, 分子表达式中的上划线代表有机相中的成分。

经过计算和整理, 最终可以获得同时考虑络合萃取及物理萃取过程的分配系数 D 值。

对于 TOA 体系:

$$D = \frac{B_0 K_{11}}{(1 + K_H 10^{-pH} + K_{11} [A]) (1 + 10^{pK_{a1} - pH} + 10^{pH - pK_{a2}})} + \frac{\Phi m}{1 + 10^{pK_{a1} - pH} + 10^{pH - pK_{a2}}} \quad (7)$$

对于 TBP 体系:

$$D = \frac{B_0 K_{11}}{(1 + K_{11} [A]) (1 + 10^{pK_{a1} - pH} + 10^{pH - pK_{a2}})} + \frac{\Phi m}{1 + 10^{pK_{a1} - pH} + 10^{pH - pK_{a2}}} \quad (8)$$

式中: B_0 为络合萃取剂中络合剂的初始浓度, Φ 表示稀释剂在络合萃取剂中所占的体积分数, m 为稀释剂对溶质中性分子的分配系数. K_{a1} , K_{a2} 为式 (1) 和 (2) 中的解离平衡常数, K_H , K_{11} 分别为式 (4) 和 (3) 或 (5) 中的络合萃取平衡常数.

根据实验测定的络合萃取平衡条件下的水相溶质浓度 ($A^+ + A + A^-$)、分配系数 (D)、平衡条件下的 pH 、稀释剂对溶质的分配系数 (m) 等, 可以通过择优寻出体系的络合萃取平衡常数值. 同时由式 (7) 和 (8) 以及求取的络合萃取平衡常数值可以算出相应 pH 值条件下的水相浓度, 从而验证拟合精度.

3 结果和讨论

表 1 列出了不同络合萃取体系中实验测定的稀释剂对溶质提供的分配系数 (m) 和拟合出的络合萃取平衡常数值. 图 2—图 5 分别为不同萃取体系的 pH 值对分配系数 (D) 的影响曲线. 图中的实线是模型的计算值. 可以看出, 模型的关联结果是令人满意的. 分析 pH 值对分配系数 (D) 的影响曲线可以看出, 在一定的 pH 范围内, 分配系数会出现峰值. 一般而言, TOA 和 TBP 主要与中性分子发生络合反应. 溶液酸碱度的变化使溶质的解离程度发生变化. 所以, 分配系数 D 曲线的峰值均在溶液中的中性分子摩尔分率最大时对应的 pH 区域.

表 1 氨基苯甲酸-萃取剂体系的模型参数

Talbe 1 Model parameters for aminobenzoic acid-extractant systems

溶 质	萃取剂体系	$B_0/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	m	$K_H/\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$	$K_{11}/\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$
对氨基苯甲酸	正辛醇		7.12		
邻氨基苯甲酸	正辛醇		5.86		
对氨基苯甲酸	10% TOA + 正辛醇	0.232	7.12	17000	81.0
对氨基苯甲酸	20% TOA + 正辛醇	0.464	7.12	17000	81.0
对氨基苯甲酸	20% TBP + 煤油	0.732	0	—	8.73
邻氨基苯甲酸	20% TOA + 正辛醇	0.464	5.86	17000	154.0

3.1 稀释剂对氨基苯甲酸的萃取

实验结果表明, 煤油对氨基苯甲酸的萃取能力很差, 其分配系数的值近似为 0. 正辛醇萃取对氨基苯甲酸的表观分配系数值的变化同样存在一个峰值, 典型实验结果如图 2 所示. 按正辛醇仅萃取氨基苯甲酸中性分子 A, 其表观分配系数值表示:

$$m / (1 + 10^{pK_{a1} - pH} + 10^{pH - pK_{a2}})$$

可以发现拟合精度良好, 所获 m 值分别为 7.12(对氨基苯甲酸)和 5.86(邻氨基苯甲酸).

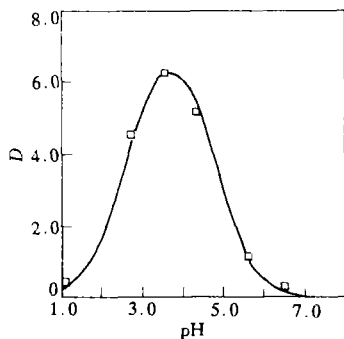


图 2 正辛醇萃取对氨基苯甲酸

Fig. 2 Extraction of p-aminobenzoic acid with 1-octanol

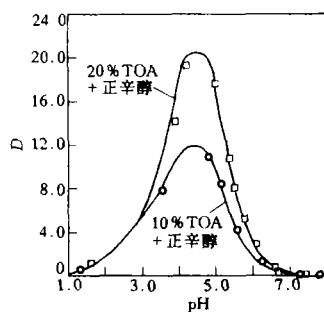


图 3 TOA + 正辛醇络合萃取对氨基苯甲酸

Fig. 3 Extraction of p-aminobenzoic acid with TOA(in 1-octanol)

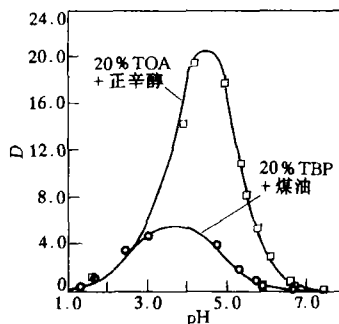


图 4 不同络合剂萃取对氨基苯甲酸

Fig. 4 Extraction of p-aminobenzoic acid with different complex agents

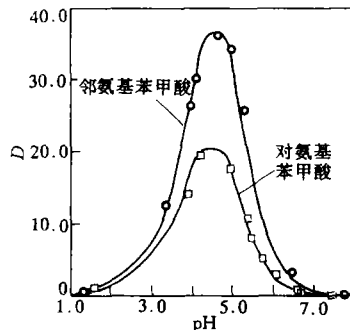


图 5 溶质对 TOA 络合萃取的影响

Fig. 5 Effect to solutes on extraction with complexing agent TOA

3.2 络合剂浓度的影响

从图 3 的实验结果可以看出, 分配系数 D 值随络合剂含量的增加而增加, 这说明了络合剂对溶质的键合作用. 在本文涉及的络合剂浓度范围内, 络合剂含量的增大并不影响络合萃取平衡常数, 只是增大了 B_0 值, 使分配系数 D 值出现增大趋势.

3.3 络合剂种类的影响

分析图 4 可以看出, 对于 TOA 体系和 TBP 体系所获得 pH 对分配系数 D 的影响曲线的形状是有差异的. 虽然各曲线均出现峰值, 但出峰位置和峰高却有所不同. TOA 和 TBP 均为 Lewis 碱类络合剂. 它们与对氨基苯甲酸的键合作用发生在对氨基苯甲酸分子中的一 COOH 基团上. TOA 的 Lewis 碱性更强些, 其 D 值的峰值更高, 峰的最高点向高 pH 值方向的移动更明显.

3.4 不同溶质的影响

图 5 给出了 20% TOA + 正辛醇萃取对氨基苯甲酸和邻氨基苯甲酸的分配系数与 pH

值的关系图。从图 5 中可以看出, 邻氨基苯甲酸的萃取效果明显优于对氨基苯甲酸的萃取效果。相对于同样的络合萃取剂, 由于邻氨基苯甲酸的 pK_{a1} 值比对氨基苯甲酸的相应值小, 因此, 邻氨基苯甲酸与 TOA 的缔合能力更强, 而且络合平衡常数 K_{11} 值更高, 相应的分配系数峰值处的 D 值也更大。

4 结论

(1) 分别利用 TOA 和 TBP 为络合剂, 正辛醇和煤油为稀释剂对氨基苯甲酸进行络合萃取相平衡的实验研究, 在一定的 pH 范围内, 分配系数会出现峰值。分配系数 D 曲线的峰值均在溶液中的中性分子摩尔分率最大时对应的 pH 区域。

(2) 本文在做适当假设的基础上, 建立了同时考虑络合萃取及物理萃取的相平衡分配系数表达式。结果表明, 数据的关联精度是令人满意的。

参 考 文 献

- [1] King C J, "Separation Process Based on Reversible Chemical Complexation", Handbook of Separation Process Technology, Chapter 15, New York: John Wiley & Sons, 1987, pp760—774
- [2] 戴猷元, 徐丽莲, 杨义燕等, 基于可逆络合反应的萃取技术. 化工进展, 1991, (1): 30—34
- [3] 杨义燕, 刘志岩, 戴猷元, 对氨基酚稀溶液的络合萃取. 高校化学工程学报, 1997, 11 (4): 355—360
- [4] 刘阳生, 戴猷元, 汪家鼎, 二 (2-乙基己基) 磷酸萃取 L-苯丙氨酸. 化工学报, 1999, 50 (3): 287—293

1999 年 6 月 16 日收到

A STUDY ON EXTRACTION OF AMINOBENZOIC ACID BASED ON CHEMICAL COMPLEXATION

Zhang Jin Liu Yangsheng Liu Zhiyan Dai Youyuan

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

ABSTRACT

The separation technique of extraction based on reversible chemical complexation can be high capacity and high selectivity for separating polar organic solutes from dilute solution. On the base of studying the extraction characteristics of organic acids and amines, aminobenzoic acid is selected to be separated from dilute solution. By using TOA and TBP as complexing agents, 1-octanol and kerosene as diluents, a series of extraction equilibrium experiments are carried out. The effects of complexing agent, diluents and pH value of aqueous solutions on distribution ratio D are discussed. An expression of equilibrium distribution ratio that includes chemical complexation and physical dissolution simultaneously has been proposed.

Keywords: extraction based on chemical complexation, aminobenzoic acid, pH.