

研究论文

# 苯甲酸稀溶液的萃取特性

梅帆 秦炜\* 戴猷元

(清华大学化学工程系 北京 100084)

**摘要** 测定了不同苯甲酸浓度下磷酸三丁酯 (TBP) 煤油、正丁醇、正辛醇、苯、甲基异丁基酮 (MIBK)、正庚烷、正己烷的萃取平衡数据;建立了描述萃取平衡特性的数学模型,求得了相应的模型参数.结果表明,TBP 对于苯甲酸具有较大的萃取能力;纯溶剂的物理萃取能力与溶剂的极性有关,极性越强,萃取能力越大;由于苯甲酸同时具有较强的极性和亲油性,纯正辛醇体系的萃取能力与以氢键缔合为主的 30% TBP 体系相当.

**关键词** 苯甲酸,萃取,磷酸三丁酯,正辛醇

中图分类号: O641.4; TQ028.32

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002)06-0517-04

苯甲酸是医药、食品、化工等领域用量很大的化工产品<sup>[1]</sup>.工业上主要以钴盐或锰盐为催化剂,乙酸为溶剂,由甲苯氧化法生产<sup>[2]</sup>,并利用其水中溶解度较小的特点,通过结晶分离.25℃时苯甲酸溶解度为 3.4 mg/g 水,水溶液中存在醋酸会提高苯甲酸的溶解度.该工艺产生的废水,即其母液中约含有 0.314 mol/L 的苯甲酸和 0.250 mol/L 的醋酸<sup>[3]</sup>.从苯甲酸稀溶液中回收苯甲酸是十分必要的.苯甲酸呈 Lewis 酸性,其  $pK_a = 4.20$ <sup>[4]</sup>,同时,又具有较强的亲油性,其  $\lg P = 1.87$ <sup>[5]</sup>,与己酸 ( $\lg P = 1.88$ ) 相近.苯甲酸的亲油性和酸性都较强,可能适用以相似相容为基础的物理萃取和以 Lewis 酸碱中和反应为基础的反应萃取分离<sup>[6,7]</sup>.但苯甲酸稀溶液的萃取分离研究未见报道<sup>[3]</sup>.

本文研究了磷酸三丁酯 (TBP) 煤油、正丁醇、正辛醇、苯、甲基异丁基酮 (MIBK)、正庚烷、正己烷等萃取剂对稀溶液中苯甲酸的萃取特性;建立了描述其萃取平衡特性的数学模型,为利用萃取法从稀溶液中回收苯甲酸提供了理论依据.

## 1 实验部分

将 15 mL 的萃取剂和苯甲酸溶液以 1:1 的体积比加入 50 mL 具塞锥形瓶中,在 25℃ 下,剧烈摇动 30 min,使两相达到萃取平衡.静置分相,测水相样品的 pH 值和用 NaOH 标准溶液测定苯甲酸浓度 ( $x$ ).有机相中苯甲酸浓度 ( $y$ ) 采用物料恒算求得.经实验验证,物料恒算求取的有机相中苯甲酸浓度的相对偏差小于 2%.

实验所用的苯甲酸、磷酸三丁酯、正辛醇、正丁醇、正庚烷、正己烷、MIBK 和苯均为分析纯试剂;煤油为加油站售出品,并经酸、碱处理后水洗到中性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 TBP 煤油萃取苯甲酸的平衡特性

萃取剂 TBP 可以通过氢键与 Lewis 酸性化合物形成络合物<sup>[8]</sup>.图 1 为采用体积分数为 20%、30%、50%、75%、100% TBP 煤油为溶剂对苯甲酸稀溶液的萃取平衡.图中可见,与一般的脂肪酸类似,TBP 对苯甲酸稀溶液具有良好的萃取作用,并随 TBP 浓度增大,萃取苯甲酸的能力增大<sup>[9]</sup>;且由于随平衡水相苯甲酸浓度的减小,水与苯甲酸之间的作用以及 TBP 在水中的溶解对 pH 值的影响逐渐增强<sup>[10]</sup>,随  $x$  的增大,分配系数 ( $D$ ) 值出现先增大而后减小的趋势.

2001-11-15 收稿, 2002-03-26 修回

国家自然科学基金资助项目 (No. 29836130)

通讯联系人: 秦炜,女,1964 年生,博士,副教授; E-mail: qinw@chemeng.tsinghua.edu.cn; 主要从事萃取化学和环境化学理论方面的研究

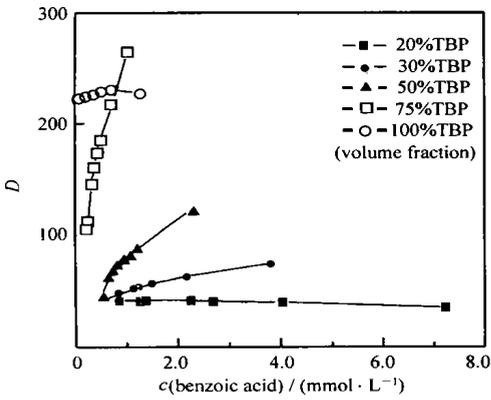


图 1 TBP萃取苯甲酸的平衡曲线

Fig. 1 Extraction equilibrium curves of benzoic acid with TBP

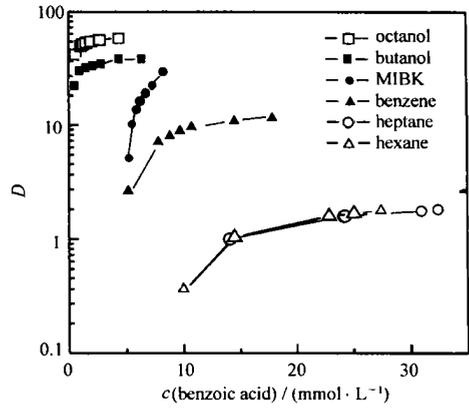


图 2 纯溶剂萃取苯甲酸的平衡曲线

Fig. 2 Extraction equilibrium curves of benzoic acid with pure solvent

2.2 纯溶剂萃取苯甲酸的平衡特性

极性溶剂,正辛醇 MIBK 正丁醇和惰性溶剂,苯 正己烷 正庚烷萃取苯甲酸的实验结果如图 2 所示. 图中可见,极性溶剂的萃取能力强于惰性溶剂,且萃取能力表现为:正辛醇 > 正丁醇 > MIBK > 苯 > 正己烷(正庚烷). 其中, MIBK 苯、正己烷 正庚烷体系中,随  $x$  的增大,  $D$  值基本呈线性递增,可以认为上述有机溶剂与苯甲酸的作用力较弱. 纯正辛醇的萃取平衡变化趋势与 30% TBP 体系类似,可以认为,正丁醇和正辛醇与苯甲酸之间可形成较强的氢键.

2.3 苯甲酸萃取平衡的描述

TBP煤油萃取苯甲酸体系: 由于烷烃类溶剂萃取苯甲酸的分配系数随平衡水相浓度降低而减小, 而 TBP煤油为萃取剂时,平衡水相的苯甲酸浓度较低,所以,煤油对萃取苯甲酸的贡献可以忽略. 为确定 TBP与苯甲酸之间形成萃合物的萃合比,假定 TBP与苯甲酸形成的缔合物组成为  $1:n$ ; 且缔合反应发生在两相界面.

TBP对苯甲酸的萃取平衡:



有机酸在水中的解离平衡:



TBP煤油体系萃取苯甲酸的平衡特性可表示为:

$$D = \frac{y}{x} \frac{nK_{ln}B_0 [HA]^n}{(1 + K_{ln} [HA]^n)x} \quad (3)$$

对 (3) 式进行整理可得:

$$\lg \frac{y}{nB_0 - y} = \lg K_{ln} + n \lg [HA] \quad (4)$$

式中,  $HA$   $B$  分别代表溶质苯甲酸和 TBP, 带有上划线的组分表示处于有机相中,  $B_0$  为 TBP 的初始浓度,  $y$  为苯甲酸浓度,  $K_{ln}$ ,  $K_a$  分别代表 TBP 与苯甲酸的缔合反应平衡常数和解离平衡常数.

以  $\lg (y/(nB_0 - y))$  对  $\lg [HA]$  作图, 如图 3 所示. 可以看出, 在 TBP煤油体系中, 除 10% TBP 体系外,  $n$  值随 TBP 浓度的增大而增大, 且皆小于 1.5. 可以推测, TBP 与苯甲酸形成的萃合物有  $1:1$

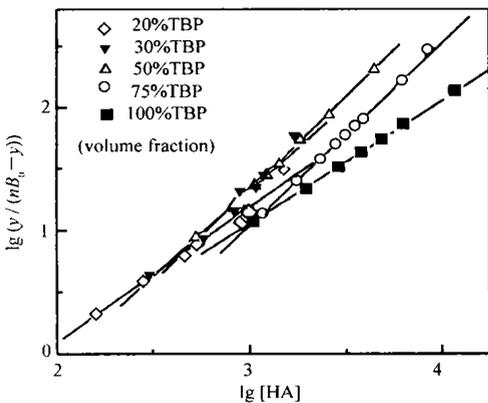


图 3  $\lg (y/(nB_0 - y))$  对  $\lg [HA]$  作图

Fig. 3 Plots of  $\lg (y/(nB_0 - y))$  vs  $\lg [HA]$   
 $B_0$ : initial concentration of TBP  
 $y$ : concentration of benzoic acid

和 1: 2 等 2 种形式.

根据质量作用定律, 并考虑 TBP 与苯甲酸之间可形成 1: 1 和 1: 2 两种形式的萃合物,



TBP 煤油体系萃取苯甲酸的平衡特性可表示为:

$$D = \frac{B_0(K_{11}[\text{HA}] + 2K_{12}[\text{HA}]^2)}{(1 + K_{11}[\text{HA}] + K_{12}[\text{HA}]^2)x} \quad (7)$$

纯溶剂体系: 纯溶剂体系中, 只存在溶剂的物理萃取作用和苯甲酸在水中的解离平衡, 同时考虑在一定的溶质浓度范围内, 溶剂的物理萃取作用具有线性关系,

$$y = \frac{mx}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} - C \quad (8)$$

式中,  $m$  代表物理萃取分配常数,  $C$  为常数项.

纯溶剂体系的平衡特性可表示为:

$$D = \frac{m}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} + \frac{C}{x} \quad (9)$$

根据实验测定的萃取平衡水相苯甲酸浓度、pH 值及计算的分配系数  $D$  值, 通过参数寻优可以求得  $K_{11}$ 、 $K_{12}$  和  $m$  值, 且参数的预测值和实验值的误差较小, 94% 的数据点落在 10% 的误差带内, 说明所建立的数学模型是可信的.

### 2.3 苯甲酸萃取平衡的参数拟合

不同萃取条件下, 拟合求得的模型参数  $K_{11}$ 、 $K_{12}$  和  $m$  分别列于表 1, 可以看出, 对于 TBP 煤油体系, 随 TBP 浓度的增大,  $K_{11}$  先减小而后增大, 且在 50% TBP 体系中出现极小值;  $K_{12}$  则单调递增, 但是在 100% TBP 的体系中,  $K_{12}$  接近 0. 纯溶剂体系中,  $m$  值的大小与溶剂的极性有关, 次序为: 正辛醇 > 正丁醇 > MIBK > 苯 > 正己烷 (正庚烷), 与平衡实验的结果一致.

表 1 拟合求得的模型参数

Table 1 The fitted modeling parameters

Extractant (volume fraction)	$K_{11} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$K_{12} / (\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-1})^2$	Extractant	$m$	$C$ in eq(9) / $(\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-1})$
20% TBP	79	395	<i>n</i> -Octanol	56.2	0.0112
30% TBP	58	6844	Butanol	37.6	0.0077
50% TBP	43	13330	MIBK	17.5	0.3206
75% TBP	55	39600	Benzene	10.2	0.0696
100% TBP	88	0	Hexane	2.54	0.0220
			Heptane	2.41	0.0197

由于 TBP 的粘度和表面张力较大, 且价格较高, 在实际工业应用中, TBP 在萃取剂相的体积百分数通常小于 50%. 而纯正丁醇、正辛醇的萃取能力又与体积分数为 20% ~ 30% TBP 的萃取效果相当, 可以采用纯溶剂正辛醇或正丁醇从稀溶液中回收苯甲酸. 但考虑正丁醇在水中的溶解度较大, 操作过程中溶剂损失较大, 故以正辛醇为萃取剂更为适宜.

### 参 考 文 献

- 1 WANG Zhong-Yuan(王忠元), ZHANG Yan-Xi(张艳熹). *Heilongjiang Petrochem Eng* (黑龙江石油化工) [J], 1996, (1): 1
- 2 WU Xin-Gan(吴鑫干), SHEN Shu-Fa(陈舒伐). *Modern Chem Ind* (现代化工) [J], 2000, 20(8): 10
- 3 LI Zhen-Yu(李振宇), QIN Wei(秦炜), HUANG Yan(黄炎), et al. *Environment Sci* (环境科学) [J], 2001, 22(5): 79
- 4 DEAN J A(著). SHANG Ju-Fang(尚久方), et al Trans(译). *Langé's Handbook of Chemistry* (兰氏化学手册)

- [M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1991
- 5 Leo A, Hansch C, Elkins D. *Chem Rev* [J], 1971, **71**(6): 525
  - 6 King C J. *Handbook of Separation Process Technology* [M]. Rowseau R W Edr. John Wiley & Sons, 1987 760
  - 7 DAI You-Yuan(戴猷元), XU Li-Lian(徐丽莲), YANG Yi-Yan(杨义燕). *Chem Ind Eng Progress*(化工进展) [J], 1991, **10**(1): 30
  - 8 YANG Yi-Yan(杨义燕), YANG Tian-Xue(杨天雪), DAI You-Yuan(戴猷元). *Environ Chem*(环境化学) [J], 1995, **14**(5): 410
  - 9 LI Rui-Li(李芮丽), TAN Zhi-Qiang(谭志强), ZHU Shen-Lin(朱慎林), et al. *Chin J Appl Chem*(应用化学) [J], 1996, **13**(3): 78
  - 10 Qin W, Cao Y Q, Luo X H, et al. *Sep Purif Tech* [J], 2001, **24**(3): 419

## Extraction Behavior of Benzoic Acid in Dilute Solution

MEI Fan, QIN Wei<sup>\*</sup>, DAI You-Yuan

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

**Abstract** The extraction equilibrium experiments for benzoic acid in dilute solution were carried out using tributyl phosphate (TBP) in kerosene, *n*-octanol, *n*-butanol, hexane, heptane, benzene and MIBK as extractants. The extraction equilibrium equations have been deducted and the apparent extraction equilibrium constants were obtained by the regression of the experimental data. The results showed that the distribution coefficient (*D*) of benzoic acid depended on the polarity of the solvent in the order of *n*-octanol > *n*-butanol > MIBK > benzene > hexane (heptane). The stronger the polarity, the larger the distribution coefficient. The extractability of *n*-octanol was equivalent to that of 30% TBP-kerosene, and *n*-octanol is a promising extractant for commercial use.

**Keywords** benzoic acid, extraction, tributyl phosphate, *n*-octanol