

文章编号: 1005-8893 (2002) 01-0020-04

L-苹果酸在酯类溶剂中溶解度的测定及关联^{*}

叶 青, 裴兆蓉, 韶 晖

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 测定了 L-苹果酸在乙酸乙酯、乙酸丁酯中的溶解度, 实验数据用 Wilson、NRTL、UNIQUAC 活度系数模型进行了关联, 用 Wilson、UNIQUAC 方程关联的平均误差较小, 用 NRTL 方程关联也可得到较满意的结果。

关键词: 溶解度; L-苹果酸; 活度系数

中图分类号: TQ 031.1

文献标识码: A

L-苹果酸早期是从植物或其果实中提取的, 现在则通过发酵法或固定化细胞连续酶法生产。实验证明 L-苹果酸能迅速恢复体力, 消除疲劳。L-苹果酸还可用于食品及保健品、工业锅炉的清洗剂。成品 L-苹果酸通常经过浓缩后除去大部分水后再降温结晶得到的^[1]。由于 L-苹果酸在水中的溶解度很大且易吸潮, 只要有少量水存在就形成糊状物质, 这部分水经真空干燥后除去, 对 L-苹果酸晶体的粒度、堆积密度等有较大影响, 为了除去微量的水, 我们尝试加入一些易与水形成恒沸物的溶剂, 用这些溶剂带走微量的水从而改进 L-苹果酸的晶形, 提高其产品质量。本文测定了 L-苹果酸在乙酸乙酯和乙酸丁酯中的溶解度, 并对溶解度数据进行了模型回归。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验用 L-苹果酸(常州常茂生化公司提供)纯度 $\geq 99.5\%$, 相对密度(d_4^{20})为 1.598(文献值为 1.595)。乙酸乙酯、乙酸丁酯均为分析纯试剂。

1.2 实验装置与实验方法

本文按文献[2~4]提供的方法测定溶解度。L-苹果酸溶解度的测定是在一带磁力搅拌的保温玻璃套管内进行, 夹套内通用超级恒温水浴控制的恒温水, 在研究的温度范围内夹套温度的控制精度为 0.05 K。内管的磁力搅拌转子连续搅拌, 以使物系达到平衡。精密温度计插入内管直接测定物系的温度且内管进行密封。

将苹果酸和溶剂准确称量后加入内管, 在连续搅拌下由超级恒温水浴通过玻璃套管对内管进行加热。并按照 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右的速度对物系进行加热, 当苹果酸晶体完全溶解时, 即为终点, 记下此时温度, 可得此温度下苹果酸的溶解度。每一组成的物料进行 3 次同样的测定, 以验证其准确性。

1.3 实验装置的校验

为校验所用实验装置的可靠性, 在本实验过程中, 首先测定了 NaCl 在水中的溶解度(摩尔浓度)并与文献[5]的值相比较, 结果见图 1。平均误差为 0.691%, 因此可认为本实验装置是可靠的。

2 结果与讨论

* 收稿日期: 2001-12-20

作者简介: 叶青(1968-)女, 江苏常州人, 硕士, 讲师。

2.1 实验测定结果

实验测定了苹果酸在乙酸乙酯及乙酸丁酯中的溶解度, 结果见表 1 和表 2。从溶解度数据可知, L-苹果酸在乙酸乙酯中有一定的溶解能力, 且随着温度的增大溶解度变大, 因此可利用该溶剂与 L-苹果酸中的微量水形成恒沸的特点, 除去苹果酸中的微量水然后结晶, 从而改进晶形, 而在乙酸丁酯中的溶解度很小, 用该溶剂来除去 L-苹果酸中的微量水效果不好。

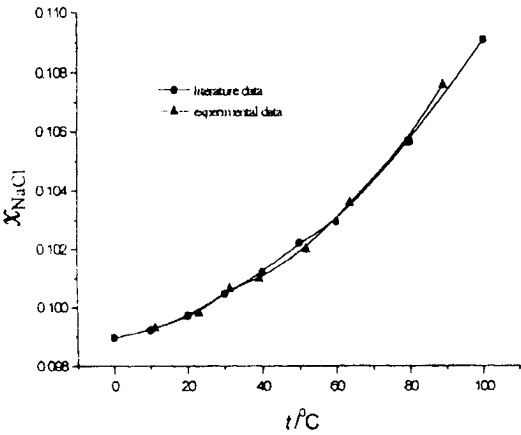


图 1 NaCl 在水中的溶解度

表 1 L-苹果酸在乙酸乙酯中的溶解度和 Wilson 方程计算值

x_{exp}	$t_{exp}/^{\circ}\text{C}$	$t_{cal}/^{\circ}\text{C}$	$t_{dev}/^{\circ}\text{C}$
0.026 3	25.30	25.82	0.52
0.039 4	36.93	37.97	1.04
0.043 6	42.50	41.63	-0.87
0.046 2	45.01	45.46	0.45
0.062 6	51.50	51.91	0.41
0.074 7	54.50	54.29	-0.21
0.080 9	56.22	56.23	0.01
0.092 8	60.01	60.60	0.59
0.109 9	64.80	64.49	-0.31
0.133 9	67.41	67.95	0.54
0.167 8	73.12	73.47	0.35
mean			0.48
deviation			

2.2 溶解度数据的关联

根据热力学原理, 固液平衡时溶质在两相中逸度相等, 当溶剂不能进入固相中时, 固体溶质的逸度保持纯固态的值, 因此, 在平衡时分逸度相等的条件为^[6]:

$$f_{2S}^{\wedge} = f_{2S} = \gamma_2 x_2 f_2^{(sl)} \tag{1}$$

从热力学基本方程出发, 可导出下式:

$$\ln [x_2 \cdot \gamma_2] = \frac{\Delta H_f}{RT} \left[\frac{T}{T_1} - 1 \right] + \frac{\Delta C_p}{R} \left[\frac{T}{T_1} - 1 \right] -$$

$$\frac{\Delta C_{p1}}{R} \ln \frac{T_1}{T} \tag{2}$$

式中, x_2 为固体在溶剂中的溶解度; γ_2 为其活度系数; T_1 为固体物质的三相点温度; ΔH_f 是固体在 T_1 下的熔化热; ΔC_p 是该物质的液相和固相恒压热容之差。通常都以正常熔点 T_m 及固体在 T_m 下的熔化热 ΔH_m 代替 (2) 式中的 T_1 和 ΔH_f 。假定形成的固体为纯物质, 且忽略溶液中溶质与其纯物质的等压热容的差别, 可得到溶质摩尔分数 x 与熔点温度 T_m 之间的关系:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \tag{3}$$

采用合适的活度系数模型, 即可根据式 (3) 求得物系的 $T-x$ 关系。

表 2 L-苹果酸在乙酸丁酯中的溶解度和 Wilson 方程计算值

x_{exp}	$t_{exp}/^{\circ}\text{C}$	$t_{cal}/^{\circ}\text{C}$	$t_{dev}/^{\circ}\text{C}$
0.012 4	38.24	39.00	0.76
0.015 8	42.76	43.29	0.53
0.017 0	45.43	44.96	-0.47
0.019 8	47.50	47.38	-0.12
0.025 9	52.12	52.14	0.02
0.034 0	57.42	58.50	1.08
0.037 8	59.91	60.88	0.97
0.042 8	63.61	64.28	0.67
0.047 6	67.40	67.93	0.53
0.051 7	70.01	69.25	-0.76
0.063 2	75.21	74.73	-0.48
0.075 0	80.09	80.73	0.64
mean			0.59
deviation			

2.2.1 Wilson 方程

Wilson 方程是 1964 年首先以局部组成概念和 Flory-Huggins 模型结合提出的一个半经验方程, 其中方程参数 $g_{12}-g_{22}$ 、 $g_{21}-g_{11}$ 须从实测数据回归得到。用 Wilson 方程计算活度系数, L-苹果酸的物性数据由文献 [1] 查得: $\Delta H_m = 20.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $t_m = 100^{\circ}\text{C}$, 模型计算结果如表 1, 表 2 所示。

2.2.2 NRTL 方程

NRTL 方程是有序双液的缩写, 是 1968 年由 Renon 和 Frausnitz 提出的计算活度系数的一个半经验公式。NRTL 方程的关联结果如表 3, 表 4。

2.2.3 UNIQUIC 方程

UNIQUIC 方程是 Abrams 和 Prausnitz 以拟化学溶液理论为基础, 应用 Wilson 方程的局部组成概念和统计力学方法建立的方程, 该方程的适用范围较广。L-苹果酸的面积参数由文献 [7] 查得: 其中 L-苹果酸的面积参数 $r_1 = 10.21$, 体积参数

$q_1=6.40$, 乙酸乙酯的面积参数 $r_2=3.48$, 体积参数 $q_2=3.12$, 乙酸丁酯的面积参数 $r_2=4.83$, 体积参数 $q_2=4.20$, $q'_i=q_i$ 。UNIQUIC 方程的关联结果如表 5、表 6。

表 3 苹果酸在乙酸乙酯中溶解度实验值和 NRTL 方程计算值

x_{exp}	$t_{\text{exp}}/\text{℃}$	$t_{\text{cal}}/\text{℃}$	$t_{\text{dev}}/\text{℃}$
0.026 3	25.30	26.42	1.12
0.039 4	36.93	36.96	0.03
0.043 6	42.50	43.96	1.46
0.046 2	45.01	45.80	0.79
0.062 6	51.50	51.98	0.48
0.074 7	54.50	54.29	-0.21
0.080 9	56.22	55.47	-0.75
0.092 8	60.01	58.92	-1.09
0.109 9	64.80	64.42	-0.38
0.133 9	67.41	68.16	0.75
0.167 8	73.12	74.01	0.89
mean			0.53
deviation			

表 4 苹果酸在乙酸丁酯中溶解度实验值和 NRTL 方程计算值

x_{exp}	$t_{\text{exp}}/\text{℃}$	$t_{\text{cal}}/\text{℃}$	$t_{\text{dev}}/\text{℃}$
0.012 4	38.24	39.19	0.95
0.015 8	42.76	41.89	-0.87
0.017 0	45.43	46.07	0.64
0.019 8	47.50	46.35	-1.15
0.025 9	52.12	51.29	-0.83
0.034 0	57.42	58.21	0.79
0.037 8	59.91	61.14	1.23
0.042 8	63.61	64.48	0.87
0.047 6	67.40	66.47	-0.93
0.051 7	70.01	70.64	0.63
0.063 2	75.21	74.65	-0.56
0.075 0	80.09	81.21	1.12
mean			0.88
deviation			

表 7 Wilson、NRTL、UNIQUIC 方程中的能量参数

模型	Wilson 方程	NRTL 方程	UNIQUIC 方程
苹果酸-乙酸乙酯	$g_{12}-g_{11}=2\,829.8\text{ Jmol}^{-1}$	$g_{12}-g_{22}=4\,033.6\text{ Jmol}^{-1}$	$\alpha_{12}=1\,989.6\text{ K}$
体系模型参数	$g_{21}-g_{22}=5\,219.0\text{ Jmol}^{-1}$	$g_{21}-g_{11}=2\,309.6\text{ Jmol}^{-1}$	$\alpha_{21}=-182.98\text{ K}$
苹果酸-乙酸丁酯	$g_{12}-g_{11}=1\,235.2\text{ Jmol}^{-1}$	$g_{12}-g_{22}=2\,715.4\text{ Jmol}^{-1}$	$\alpha_{12}=8\,634.1\text{ K}$
体系模型参数	$g_{21}-g_{22}=2\,364.8\text{ Jmol}^{-1}$	$g_{21}-g_{11}=1\,171.3\text{ Jmol}^{-1}$	$\alpha_{21}=3\,211.7\text{ K}$

Wilson、NRTL、UNIQUIC 方程都是以局部组成概念为基础的活度系数方程，都可通过实验数据关联出模型参数，且关联结果还比较好，其中以 UNIQUIC 方程、Wilson 方程关联结果较好，这可能与方程较适用于分子大小悬殊的体系有关。

3 结 论

(1) 建立了固体溶解度测定装置并能准确测定

表 5 苹果酸在乙酸乙酯中溶解度实验值和 UNIQUIC 方程计算值

x_{exp}	$t_{\text{exp}}/\text{℃}$	$t_{\text{cal}}/\text{℃}$	$t_{\text{dev}}/\text{℃}$
0.026 3	25.30	25.53	0.23
0.039 4	36.93	36.29	-0.64
0.043 6	42.50	42.85	0.35
0.046 2	45.01	44.89	-0.12
0.062 6	51.50	51.47	-0.03
0.074 7	54.50	54.93	0.43
0.080 9	56.22	57.16	0.94
0.092 8	60.01	59.44	-0.57
0.109 9	64.80	65.66	0.86
0.133 9	67.41	68.37	0.96
0.167 8	73.12	73.86	0.74
mean			0.53
deviation			

表 6 苹果酸在乙酸丁酯中溶解度实验值和 UNIQUIC 方程计算值

x_{exp}	$t_{\text{exp}}/\text{℃}$	$t_{\text{cal}}/\text{℃}$	$t_{\text{dev}}/\text{℃}$
0.012 4	38.24	38.79	0.55
0.015 8	42.76	43.08	0.32
0.017 0	45.43	45.89	0.46
0.019 8	47.50	47.49	-0.01
0.025 9	52.12	51.48	-0.64
0.034 0	57.42	57.99	0.57
0.037 8	59.91	60.82	0.91
0.042 8	63.61	64.38	0.77
0.047 6	67.40	66.71	-0.69
0.051 7	70.01	70.26	0.25
0.063 2	75.21	75.99	0.78
0.075 0	80.09	80.73	0.64
mean			0.55
deviation			

表 7 为回归出的各方程的能量参数。

固体在液体中的溶解度。

(2) 测定了 L-苹果酸在乙酸乙酯、乙酸丁酯中的溶解度数据。

(3) 用 Wilson 方程、NRTL 方程、UNIQUIC 方程对实验数据进行了关联，Wilson、UNIQUAC 方程关联的实测数据较好，用 NRTL 方程关联也可获得较满意的结果。其关联结果可用于结晶过程的工程设计。

符号说明:

x_2	固体在溶剂中的溶解度 (摩尔浓度)
γ_i	组分 i 的活度系数
T_i	固体物质的三相点温度
ΔH_f	固体在 T_i 下的熔化热
ΔC_p	物质的液相和固相恒压热容之差
T_m	固体物质的正常熔点
ΔH_m	固体在 T_m 下的熔化热
g	Wilson 方程及 NRTL 方程的能量参数
α	UNIQUIC 方程二元交互作用参数
下角标	
cal	计算值
exp	实验值
dev	计算值与实验值的偏差

参考文献:

- [1] 王博彦, 金其荣. 发酵有机酸生产与应用手册 [M] . 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 540—568.
- [2] Urszka Domanska, Warren C Moollan. Solubility of Sulfolane in Selected Organic Solvents [J] . J Chem Eng Data, 1996, 41: 261—265.
- [3] 马沛生, 许文. 顺丁烯二酸酐在邻苯二甲酸酯中溶解度的研究 [J] . 石油化工, 2000, 29 (7): 501—504.
- [4] 叶青, 袁兆蓉, 王车礼, 等. DDHI—DIPP 二元体系固液平衡数据的测定和关联 [J] . 高校化学工程学报, 2001, 15 (3): 262—265.
- [5] Stephen H, Stephen T. Solubilities of Inorganic and Organic Compounds Vol. 1 [M] . Oxford: Pergamon Press, 1963. 211—263.
- [6] [美] 斯坦利 M·瓦拉斯. 化工相平衡 [M] . 韩世钧, 译. 北京: 中国石化出版社, 1982. 444—460.
- [7] [美] 普劳斯尼茨 J M. 用计算机计算多元汽液平衡和液液平衡 [M] . 陈川美, 译. 北京: 化学工业出版社, 1987. 126—130.

Solubility of L—malic Acid in Acetate

YE Qing, QIU Zhao—rong, SHAO Hui

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: Solubilities of L—malic acid in ethyl acetate and butyl acetate were measured . The experimental data were correlated by the Wilson, NRTL, and UNIQUAC equations. It was found that the result obtained by Wilson and UNIQUAC equation were satisfactory , and the solubility data also can be correlated by NRTL equation.

Key words: solubilities; L—malic acid; activity coefficient