

乳酸乙酯水解动力学研究

潘丽军, 许 彬, 姜绍通, 罗水忠
(合肥工业大学生物与食品工程学院 安徽 合肥 230009)

摘 要: 在间歇反应器内, 对乳酸乙酯在 353~368K 下水解生成乳酸的反应动力学进行了研究, 采用最小二乘法回归模型参数, 得到乳酸乙酯水解反应速率方程。对模型显著性进行残差检验、F 检验和 Arrhenius 检验。结果表明建立的动力学模型残差分布合理, 参数回归显著, 模型能较好地表达反应特性。

关键词: 乳酸乙酯; 乳酸; 水解; 动力学

Studies on Hydrolysis Kinetics of Ethyl Lactate Hydrolyzed Lactic Acid

PAN Li-jun, XU Bin, JIANG Shao-tong, LUO Shui-zhong
(School of Biotechnology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The reaction kinetics model for hydrolysis of the ethyl lactate into lactic acid at the temperature of 368~353K had been investigated in the batch reactor experimentally with least squares method to be employed to regress the parameters of the equation. The significance of the model was tested by residual test, F test and Arrhenius test. The results showed that the residual of the model distributes reasonably and the parameters are regressed significantly. The model can express the characteristics of the reaction.

Key words: ethyl lactate; lactic acid; hydrolysis; macroscopic kinetics

中图分类号: TQ921.3; TQ031.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)06-0052-03

乳酸是一种重要的有机酸, 它广泛地应用于食品、医药和化学工业^[1]。生产乳酸的方法主要有化学合成法和发酵法。目前我国从发酵液中分离提取乳酸的主要是钙盐法, 该法所得产品质量不高。Filachione 于 1939 年提出连续酯化法分离乳酸^[1], 其得到的乳酸纯度较高, 可达到药品级标准, 但该法由于使用了甲醇, 其产品通常不能用于食品和医药工业。作者采用间歇精馏法纯化乳酸, 取得较好的效果, 该方法分为以下两步: 首先由乳酸与乙醇酯化合成乳酸乙酯, 其次将乳酸乙酯水解得到高纯乳酸。第一步已有较成熟的工艺^[3, 4], 而第二步研究工作未见报道。

国内对酯类水解的动力学研究多在有酸碱催化剂存在的条件下进行, 这样不仅对反应设备的材质提出了较高的要求, 而且在工业生产中还要涉及到催化剂的分离与循环利用。由于乳酸沸点高, 不能通过蒸馏或结晶的方式进一步纯化, 因此在水解过程中应尽量避免引入杂质。若使用固体催化剂, 其稳定性问题没有得到很好的解决。本文在无催化剂的条件下对乳酸乙酯水解宏

观动力学进行研究, 建立水解过程的动力学模型, 并对模型显著性进行检验。

1 材料与方法

1.1 原料 乳酸乙酯(CP), NaOH(AR), 蒸馏水。

1.2 实验方法

在 500ml 三口烧瓶中加入 216ml 蒸馏水, 用恒温水浴锅加热使原料达到反应所需的温度, 然后将预热至相同温度的乳酸乙酯 47.2ml 加入烧瓶中, 开始计时, 每隔 30min 取样以测乳酸浓度, 直至乳酸浓度基本保持不变, 认为反应达到平衡。

采用酸碱滴定法测定反应体系中的乳酸含量。并结合化学反应计量关系确定各组分的浓度。由于反应物的量足够多, 因此取样给反应带来的影响可以忽略。

实验分别在 353、358、363、368K 下进行。保证体系中浓度分布均匀, 搅拌速率为 500~550r/min, 以避免浓度不均匀给取样的代表性和分析的准确性产生影响。

收稿日期: 2006-03-29

基金项目: 安徽省自然科学基金项目(01041302); 安徽省“十五”重大攻关项目(01703003)

作者简介: 潘丽军(1955-), 女, 教授, 研究方向为生物资源综合利用。

2 结果与分析

2.1 实验结果

测得四个反应温度下等温间歇搅拌反应器中乳酸浓度随时间变化关系, 体系中乳酸浓度随时间变化曲线见图1。由图1可知, 随着温度的升高, 反应达到平衡所需的时间缩短, 且乳酸的平衡浓度有所提高。

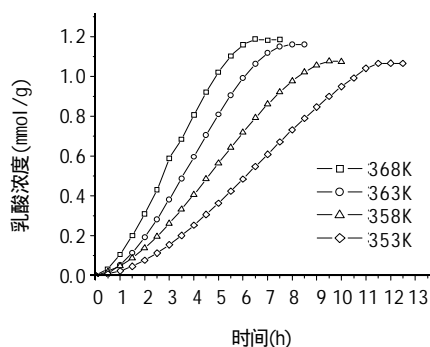


图1 乳酸浓度随时间变化

Fig.1 Variation curves of lactic acid concentration vs. time

2.2 水解速率方程的确定

测得不同时刻间歇反应器中生成物的浓度。采用多项式微分法拟合得到多项式 $C_i = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + \dots + a_n t^n$, 将此式左右两边对时间求导, 得到浓度 - 速率的关系 $C_i \sim r_i$, 如图2所示的乳酸生成速率随乳酸浓度变化关系。

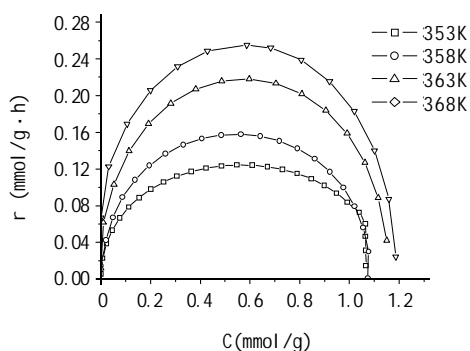


图2 乳酸生成速率与乳酸浓度关系

Fig.2 Dependences of reactions rate of the lactic acid on lactic acid concentrations

由图2可知乳酸乙酯水解反应为可逆反应, 且水解过程中出现最大反应速率。其曲线形状表现了自催化反应的特征。本实验的目的是测求乳酸乙酯水解动力学方程, 水解动力学方程可假设为以下幂函数形式:

$$r_c = k_+ c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma c_D^\delta - k_- c_C^\epsilon c_D^\phi$$

在等温间歇搅拌反应器中进行的水解反应是一个液相的、近似恒容的反应。进行水解表观动力学研究时采用水/酯比约为30:1, 在整个水解过程中水的浓度变

化可以忽略, 因此, 上述方程中 c_B 取值为1, 由于水的 $pH < 7$, 无催化剂存在下的乳酸乙酯的水解过程可以按酸类水解剂存在的水解过程考虑^[6]。如反应物料是乳酸乙酯的稀水溶液, 反应过程中 H^+ 主要由反应生成的乳酸自身提供。由于乳酸乙酯的水解反应为一个单一反应过程, 酯、水、酸、醇诸浓度间存在着化学计量关系, 因此, 在反应中乙醇的浓度均用乳酸的浓度来表达, 上述假设的动力学方程形式可简化为:

$$r_c = \frac{dc_C}{dt} = k_+ c_A^{n_1} c_C^{n_2} - k_- c_C^{n_3}$$

2.3 模型参数估计与检验

2.3.1 动力学方程的参数估值

模型参数的估值采用微分法。假设不同的反应动力学模型, 用最小二乘法回归得到不同反应动力学模型的速率常数, 若反应速率常数出现负值或活化能 $E < 0$ 时, 则可认为模型不合理, 并予以剔除。经计算获得对实验数据拟合效果最好的动力学表达式为:

$$r_c = \frac{dc_C}{dt} = k_+ c_A c_C - k_- c_C^2$$

不同温度下正、逆反应速率常数经 Arrhenius 法拟合结果见表1。

表1 正、逆反应活化能及指前因子

Table 1 Activation energies and pre-exponential constants of the forward and the reverse reaction

	指前因子 k_0	活化能 $E_a(J/mol)$	R^2
正反应	1.574×10^7	5.198×10^4	0.9962
逆反应	1.196×10^3	2.737×10^4	0.9854

表2 动力学模型的 F 统计检验

Table 2 Statistical F-test of kinetic model

温度 (K)	回归平方和 S_R	f_R	残差平方和 S_E	f_E	$F_C = \frac{S_R/f_R}{S_E/f_E}$	F
368	0.04629	1	0.02745	13	21.92	F(1, 13)=9.07
363	0.05126	1	0.01547	15	49.70	F(1, 15)=8.68
358	0.03754	1	0.01288	20	58.29	F(1, 20)=8.10
353	0.02854	1	0.008814	26	84.19	F(1, 26)=7.72

表3 不同温度反应速率常数

Table 3 Reaction constants at different temperature

温度(K)	k_+	k_-
368	0.629	0.153
363	0.516	0.137
358	0.397	0.118
353	0.322	0.108

2.3.2 模型显著性检验

(1) 残差检验

乳酸浓度实验值与模型计算值比较结果示于图3, 由图可知相对残差分布符合随机分布。

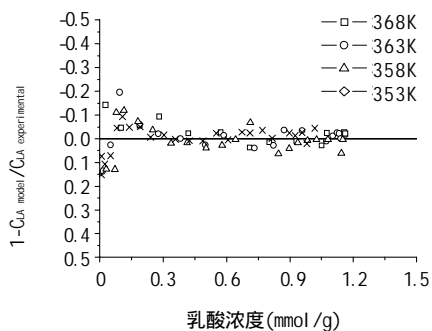


图3 相对残差分布

Fig.3 Distribution of relative deviation

(2) F检验

模型统计量的计算值与显著性 $\alpha=0.01$ 下的标准值见表2。当 $F_c > F$ 时模型在 α 水平上是显著的, 结果可信。在安全系数为10时, 当 $F_c > 10F$ 时模型高度显著, 拟合程度好。

(3) Arrhenius关系线性检验

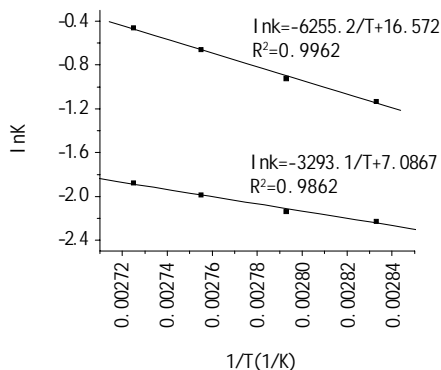


图4 Arrhenius 关系线性回归

Fig.4 Arrhenius linearity regression

在大多数的速率方程中, 用 Arrhenius 方程表示化学反应速率常数与温度的关系, 结果是满意的。对回归得到的不同温度下的反应速率常数 (见表3) 取对数 ($\ln k$), 作 $\ln k \sim 1/T$ 图, 根据 $\ln k$ 与 $1/T$ 是否满足线性关系判断采用的速率方程是否合适, 结果见图4。结果表明: 正、逆反应的速率常数均符合以上的关系 ($R_{\text{正}}^2=0.9962$, $R_{\text{逆}}^2=0.9854$), 模型建立合理。

3 结 论

测定乳酸乙酯水解过程中各组分浓度随时间的变化, 回归得到动力学方程如下:

$$r_c = \frac{dc_c}{dt} = k_+ c_A c_C - k_- c_C^2$$

其中, $k_+ = 1.574 \times 10^7 \exp(-5.198 \times 10^4/RT)$

$k_- = 1.196 \times 10^3 \exp(-2.737 \times 10^4/RT)$

对上述结果分析可以看出, 反应初始阶段模型值与实验结果误差较大, 这主要由于在建立动力学模型时, 假设反应中起催化作用的 H^+ 完全由反应生成的乳酸提供所致, 且反应初期乳酸浓度低, 而采用滴定法测量会引入较大误差。通过对回归的动力学模型进行残差、统计检验及 Arrhenius 关系线性检验后表明: 建立的动力学模型对水解过程拟合情况良好, 残差分布合理, 参数回归显著, 模型能较好地表达反应特性, 具有实用性。

符号说明

C_j —— j 组分的摩尔浓度, mmol/g ($j=A, B, C, D$, 依次为酯、水、酸、醇);

r_c ——反应速率 (mmol/g · h);

k_+ ——正反应速率常数 (g · h/mol);

k_- ——负反应速率常数 (g · h/mol);

F —— F 检验值;

E_a ——反应活化能 (J/mol);

t ——反应时间 (h);

k_0 ——指前因子;

T ——反应温度, K;

上角标

$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon, \zeta, \eta, \theta, \iota, \kappa, \lambda, \mu, \nu, \xi, \omicron, \pi, \rho, \sigma, \tau, \upsilon, \phi, \chi, \psi, \omega, \nu_1, \nu_2, \nu_3$ ——反应级数。

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.
- [2] 卫强. L-乳酸发酵及精制工艺研究[D]. 天津: 天津大学, 2004.
- [3] 赵计和, 张淑梅, 等. 乳酸乙酯工艺研究[J]. 山西化工, 1991, (4): 6-8.
- [4] 陈小嫣, 何受林, 等. 精馏法合成乳酸乙酯的研究[J]. 湖北化工, 2000, (6): 14-16.
- [5] 陀雄信, 韦藤幼. 共沸精馏分水法合成乳酸乙酯[J]. 广西科学, 2002, 9(4): 281-283.
- [6] 陈锦文, 李璠. 草酸二乙酯水解反应动力学研究[J]. 天然气化工, 1995, 20(4): 13-17.
- [7] 郭汉贤. 应用化工动力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.