

## 化学

# 皂化氯代环烷酸萃取体系的合成实验

张 兴

(辽宁石油化工大学,抚顺 113001)

**摘要** 通过对环烷酸经由环烷酰氯、氯代环烷酰氯、氯代环烷酸合成及氯代环烷酸与异辛醇、磺化煤油混合再皂化四个过程合成皂化氯代环烷酸萃取体系,并由红外光谱测试分析合成过程中的中间产物、最终产物有机相的基团吸收频率变化。结果表明该合成方法可以实现对皂化氯代环烷酸萃取体系的成功合成。

**关键词** 环烷酸 环烷酰氯 氯代环烷酰氯 皂化氯代环烷酸萃取体系 红外光谱

**中图法分类号** O621.256.5; **文献标志码** B

随着科学技术的发展,溶剂萃取法已被广泛应用于现代技术中最先进的技术和材料的制备中。近年来,对稀土分离化学的研究也主要围绕探求对稀土或稀土中非稀土杂质具有高选择性、高萃取性能、易反萃以实现稀土和杂质高分离效率的新型萃取体系的制备方法及良好分离效果而展开。在稀土分离工业中,环烷酸是最重要羧酸萃取剂之一,基于环烷酸具有来源丰富,价格低廉,萃取平衡酸度低,易反萃等优点,对于环烷酸系列萃取剂的研究已被深入开展。冯殿忠<sup>[1]</sup>、陈朝宗<sup>[2]</sup>、张秀莉<sup>[3]</sup>、陈滇<sup>[4]</sup>、邓佐国<sup>[5]</sup>等在环烷酸系列萃取体系的合成与研究上都作了很多的工作,并取得了良好的稀土与杂质的分离效果。

本文通过将环烷酸进行改性合成氯代环烷酸后经氨水皂化制得经济高效的皂化氯代环烷酸萃取体系,并通过红外光谱测试分析合成过程中的中间产物和最终产物有机相的基团吸收频率变化,意在用于后续研究中解决环烷酸萃取体系在高浓度铝条件下,由于铝引起的乳化问题而使稀土和铝分离效率

降低的问题。

## 1 实验

### 1.1 主要实验试剂与实验设备

主要实验试剂为环烷酸、磺化煤油、盐酸、氨水、三氯化磷、异辛醇、氯酸钾、乙酸钠,所用试剂均为分析纯。

主要实验设备为 BS124S 型电子天平、PB-10型 pH 计、SH-4 型双显双控恒温磁力搅拌器、SHA-C 型恒温振荡器、DEF - 1B 型真空干燥箱、Spectrum GX 型傅立叶变换红外光谱仪

### 1.2 合成方法

步骤 1 将蒸馏环烷酸与三氯化磷按一定摩尔比加热,并持续搅拌直至得亮黄色溶液,即得环烷酰氯。

步骤 2 将氯酸钾与盐酸按一定摩尔比混合制得氯气通入步骤 1 所得温度控制适当的溶液中,直到玫瑰红色液体生成即氯代环烷酰氯。

步骤 3 将步骤 2 所得红色液体立刻倾入大量水中,不断搅拌使水解完全,水解产物即为氯代环烷酸。为除去夹带的无机酸,需要对其用大量水反复洗涤数次<sup>[6]</sup>。

步骤 4 将氯代环烷酸、异辛醇、磺化煤油按一

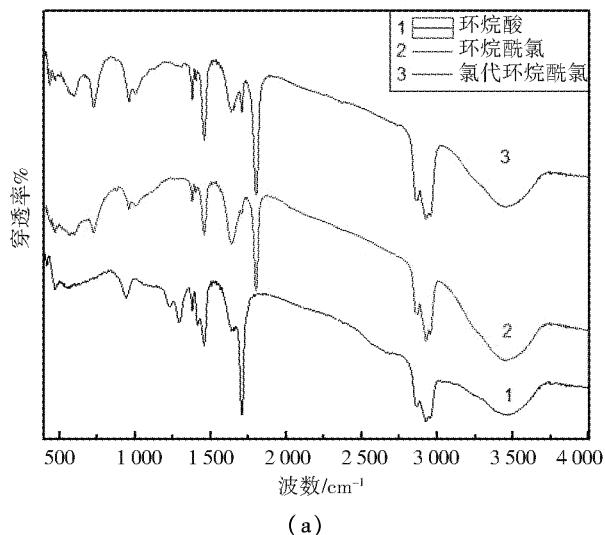
2009 年 9 月 24 日收到

作者简介:张 兴,(1960—),男,汉族,山东省单县人。辽宁石油化工大学副教授,研究方向:化学与化工、环境工程。E-mail: lijianhong1121@126.com。

定比例混合,再与同体积 1:1 盐酸混合均匀,振荡 5 分钟后静置分层弃去水相,得氯代环烷酸体系。振荡、静置分层弃去水相如此重复水洗至中性后与一定量的氨水混合均匀,振荡 3 分钟后静置形成透明相,即得皂化氯代环烷酸萃取体系。

## 2 结果与讨论

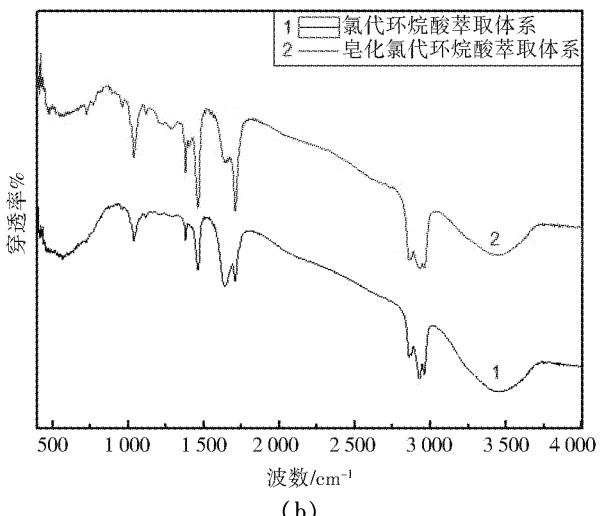
用 Perkin-Elmer 公司生产的 Spectrum GX 傅立



(a)

叶变换红外光谱仪分别对环烷酸、环烷酰氯、氯代环烷酰氯、(氯代环烷酸—异辛醇—碘化煤油)氯代环烷酸体系、皂化氯代环烷酸萃取体系进行红外光谱分析,如图 1(a)、(b)所示。

图 1(a)、(b)为皂化氯代环烷酸萃取体系合成过程中的中间产物、最终产物有机相的 FT-IR 图,合成过程的中间产物、最终产物有机相的基团吸收频率变化见表 1。



(b)

图 1 皂化氯代环烷酸萃取体系合成过程中的中间产物、最终产物有机相的 FT-IR 图

表 1 皂化氯代环烷酸萃取体系合成过程的中间产物、最终产物有机相的基团吸收频率变化

特征峰频率 /cm⁻¹	液体脂肪酰氯基	液体氯代酰氯基	C=O	O—H弯曲振动	C—O 和 OH 振动偶合	P(OH)₂	C—Cl
环烷酸	—	—	1 702	1 636	1 292	1 230	—
环烷酰氯	1 797	—	1 702	1 632	—	1 001 960	732
氯代环烷酰氯	—	1 806	1 706	1 632	—	1 010 956	720

图 1(a)中的 1、2、3 三条曲线分别是环烷酸及中间产物环烷酰氯、氯代环烷酰氯的 FT-IR 曲线。波数为 1 630 cm⁻¹左右处的特征峰是环烷酸亲水基团吸附水产生的 O—H 的弯曲振动。具体比较 3 条曲线可以看出,(i) 曲线 1 在波数为 1 292 cm⁻¹和 1 230 cm⁻¹两处的特征峰是由于 C—O 和 OH 振动偶合形成的,在波数为 1 702 cm⁻¹处的特征吸收峰为环烷酸—COOH 中的 C=O 伸缩振动吸收峰。曲线 2 和 3 在波数为 1 700 cm⁻¹左右处的特征峰说明

合成过程中环烷酸与 PCl₃ 及 Cl₂ 完全不是很完全,因此在  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array} \right]_2$  中存在 C=O 伸缩振动,即未中和的羧基。(ii) 曲线 2 在波数为 1 797 cm⁻¹处存在液体脂肪酰氯伸缩振动吸收峰以及波数为 1 000 cm⁻¹和 960 cm⁻¹左右两处微弱的 P(OH)₃ 谱峰均说明环烷酸加入 PCl₃ 后,PCl₃ 中的 Cl 取代了—COOH 中的—OH 而生成—COCl,进而表明了环烷酰氯的成功合成。在波数为 732 cm⁻¹处出现的强吸收峰即是 α—位取代基出

现之碳氯键伸缩振动吸收峰。(iii)曲线3中在波数为 $1806\text{ cm}^{-1}$ 处存在液体氯代酰氯伸缩振动峰,说明已合成的环烷酰氯在通入 $\text{Cl}_2$ 后,邻近—COCl的—CH<sub>2</sub>上的H被Cl取代生成—CH<sub>2</sub>COCl,进而



说明氯代环烷酰氯的成功合成。曲线3在波数为 $720\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰同样代表 $\alpha$ -位取代基出现之碳氯键伸缩振动吸收峰。

合成步骤3中氯代环烷酰氯的水解产物即为氯代环烷酸和盐酸。由于合成的氯代环烷酸是黏糊状的物质,未能经红外光谱测试。

图1(b)中1、2曲线分别表示(氯代环烷酸—异辛醇—磺化煤油)氯代环烷酸体系及其皂化的氯代环烷酸萃取体系。两条曲线的主要差别在于曲线2在波数 $1404\text{ cm}^{-1}$ 处的羧酸根特征吸收峰,是氯代环烷酸铵的特征吸收峰,说明皂化后,曲线1所代表的氯代环烷酸体系的 $\alpha$ -C上的氯并没有发生变化,只是氯代环烷酸的羧基上的氢被 $\text{NH}_4^+$ 取代,从而完成对氯代环烷酸体系的皂化,获得皂化氯代环烷酸萃取体系。

### 3 结 论

对合成过程中的反应物、中间产物、最终产物有

## The Synthesis Experiment of Saponified Chloro-naphthenic Acid Extraction System

ZHANG Xing

(Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, P. R. China)

**[Abstract]** Saponified chloro-naphthenic acid extraction system synthesis modified by naphthenic acid by four processes which are sequential naphthene oxychloride, chloro-naphthene oxychloride, chloro-naphthenic acid, the admixture and saponification of chloro-naphthenic acid, isooctyl alcohol, sulfonated kerosene has been researched. The results of the testing and analysis of the intermediate and end products organic phase formed in the synthetic process by infrared spectroscopy shows that saponified chloro-naphthenic acid extraction system can be synthesized successfully by the synthetic method.

**[Key words]** naphthenic acid      naphthene oxychloride      chloro-naphthene oxychloride      saponified chloro-naphthenic acid extraction system      infrared spectroscopy

机相进行红外光谱表征,分析有机相的基团吸收频率变化,结果表明通过对环烷酸改性经由环烷酰氯、氯代环烷酰氯、氯代环烷酸合成及氯代环烷酸与异辛醇、磺化煤油混合再皂化四个过程可以实现对皂化氯代环烷酸萃取体系的成功合成。

### 参 考 文 献

- 1 冯殿忠,翟应离,邓汝温,等.用环烷酸萃取法制备高纯氧化镧.兰州大学学报,1978;(1):70—78
- 2 陈朝宗,李标国,王光宇,等.环烷酸萃取法分离镧中的钙和铅.稀有金属,1986;(2):4—7
- 3 张秀莉,万 雄.N235—环烷酸萃取分离稀土中的铁.化工冶金,1999;20(1):25—28
- 4 陈 淳,付素冉,陈朝宗,等.环烷酸—盐酸体系从江西混合稀土萃取高纯氧化钇—Ⅲ、钙、铁、铅等非稀土杂质的去除及硫氧钇铕荧光粉的合成.稀有金属,1980;(03):1—10
- 5 邓佐国,徐廷华.环烷酸萃取制取高纯氧化钇工艺过程中的有关问题.江西有色金属,1988;2(3):12—18
- 6 许俊黄,林 静,刘鸿儒,等.萃取剂— $\alpha$ -氯代环烷酸的合成及其对镧、钕、钐萃取性能的研究.中南大学学报(自然科学版),1982;(S1):12—13