

# 反应萃取耦合技术合成硫酸羟胺的研究

刘光虎 任钟旗 张卫东\* 陈星群

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:**以盐酸羟胺和硫酸为原料,研究了采用反应萃取耦合技术合成硫酸羟胺的方法。结果表明:以三正丁胺-异戊醇混合溶液为萃取剂,反应萃取耦合技术合成硫酸羟胺的条件温和。另外,还考察了温度、反应物浓度、油水体积比等因素对硫酸羟胺产率的影响。在盐酸羟胺和硫酸的浓度均为 0.6 mol/L,油水体积比为 2.5:1,反应萃取时间为 20 min 的条件下,一级反应萃取过程后硫酸羟胺的产率可达 79.3%。

**关键词:**反应萃取耦合技术;硫酸羟胺;盐酸羟胺

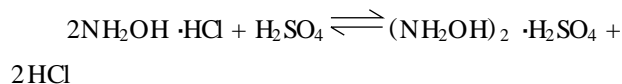
**中图分类号:** TQ111

目前,国内外合成硫酸羟胺的方法主要有 NO 还原法、丙酮肟化法和氧化钙法等<sup>[1-2]</sup>,但这些方法都存在着一定的不足。其中,NO 还原法以铂、铈、钼等贵金属为催化剂,对催化剂的回收利用是一个难以解决的问题<sup>[1]</sup>。丙酮肟化法和氧化钙法则都存在着工艺路线复杂,生产成本低,后处理麻烦,收率低等缺点<sup>[2]</sup>。因此,进一步探索合成硫酸羟胺的新方法有重要的意义。

曾有报道对反应萃取耦合技术合成硫酸钾进行了研究<sup>[3]</sup>,但未见该技术合成硫酸羟胺的报道。本文系统地研究了反应萃取耦合技术合成硫酸羟胺的方案,并考察了各种影响因素对硫酸羟胺产率的影响,为反应萃取耦合技术合成硫酸羟胺的工业化应用提供了参考。

## 1 理论分析

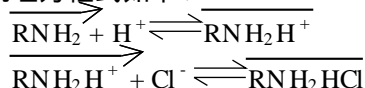
盐酸羟胺与硫酸在水溶液中发生可逆反应生成硫酸羟胺和盐酸,反应方程式如下:



在反应液中加入某种萃取剂将副产物盐酸萃取到有机相,将使得水相中盐酸的浓度降低,从而可以打破可逆反应原有的热力学平衡限制,促使反应朝生成硫酸羟胺的方向进行。因而,实现该过程的关

键在于选择一种能有效萃取 HCl 的萃取剂。

可以用来萃取盐酸的萃取剂种类较多,如有机胺类、膦类、酮类、醚类萃取剂等,其中,有机胺类萃取剂对盐酸有较好的萃取效果<sup>[4]</sup>。有机胺类萃取剂首先与强酸作用生成阳离子胺盐,尔后与阴离子发生络合反应。由于  $\text{Cl}^-$  电荷少而半径大,将会先于  $\text{SO}_4^{2-}$  被络合<sup>[5]</sup>,以此来完成对盐酸的萃取,其反应机理方程式如下:



## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器与试剂

实验所用仪器主要有 THZ-82(回旋)型水浴恒温振荡器,温控精度为  $\pm 1^\circ\text{C}$ ; AR2140 型电子分析天平,精度为 0.1 mg; Metrohm792 型离子色谱仪。

实验药品主要有盐酸羟胺(分析纯)、硫酸(分析纯)、苯胺(分析纯)、三正丁胺(分析纯)、异戊醇(分析纯)和煤油(工业纯)等。

### 2.2 数据处理方法

反应萃取过程完成后,由离子色谱分析水相中  $\text{Cl}^-$  的浓度。根据硫酸羟胺的实际产量和理论产量计算其产率  $y(\%)$ ,见式(1)。实验过程中,盐酸的萃取率  $E(\%)$  由式(2)计算。

$$y = \frac{n_e}{n_{th}} \times 100\% \quad (1)$$

$$E = \frac{C_{\text{HCl},O} \times V_O}{n_{\text{HCl},O}} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $n_e$  为实际生成的硫酸羟胺的量, mol;  $n_{th}$  为理

收稿日期: 2005-11-03

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: zhangwd@mail.buct.edu.cn

论上生成的硫酸羟胺的量, mol;  $C_{\text{HCl},0}$  为油相中盐酸的浓度, mol/L;  $V_0$  为油相的体积, L;  $n_{\text{HCl},0}$  为初始加入的盐酸的量, mol。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 萃取时间的确定

盐酸羟胺和硫酸反应合成硫酸羟胺属于离子间的交换反应, 反应在瞬间内完成。因此, 反应萃取合成硫酸羟胺过程所需要的时间主要是萃取剂萃取盐酸所需要的时间。为了保证反应萃取过程的顺利进行, 需要确定萃取剂萃取盐酸接近平衡的最短时间。

选定主萃取剂(三正丁胺、苯胺)的浓度为 1.5 mol/L, 温度为 25℃, 盐酸溶液的浓度为 0.6 mol/L, 萃取剂和反应液体积比为 1:1, 考察不同萃取体系萃取盐酸时所用时间  $t$  与萃取率  $E$  之间的关系。实验结果见图 1。

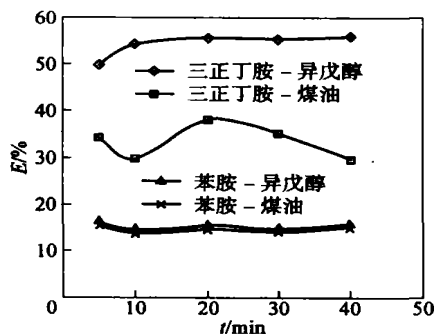


图 1 时间对盐酸萃取率的影响

Fig. 1 Variation of HCl extraction ratio with time

由图 1 可知: 对于苯胺-煤油、苯胺-异戊醇两种萃取剂, 萃取过程进行 10 min 后盐酸的萃取率变化不大, 说明此时盐酸在油水两相已接近平衡; 对于三正丁胺-煤油萃取体系和三正丁胺-异戊醇萃取体系, 萃取过程进行 20 min 后, 盐酸在油水两相也已经接近平衡。由此可以确定上述四种萃取剂体系萃取盐酸时所需要的最小操作时间为 20 min。

#### 3.2 萃取剂体系的确定

在油水体积比为 1:1, 盐酸浓度为 1.5 mol/L, 萃取时间为 20 min 的条件下, 改变主萃取剂的浓度  $c$  进行平行实验, 以选择合适的萃取剂体系。实验结果见图 2。

由图 2 可以看出: 以异戊醇为稀释剂, 主萃取剂三正丁胺的浓度为 1.0 mol/L 时, 盐酸的萃取率较大; 以苯胺为主萃取剂的两种萃取剂体系, 盐酸的萃取率都较小。分析可知, 在胺分子中, 氮原子上的三

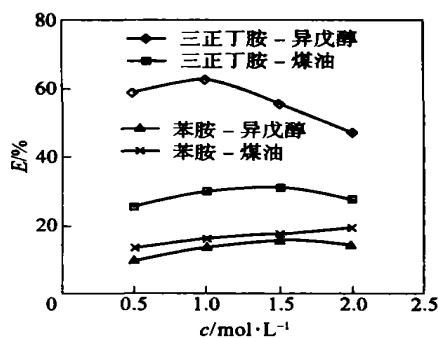


图 2 萃取剂浓度对盐酸萃取率的影响

Fig. 2 Effect of extractant concentration on the HCl extraction ratio

个  $sp^3$  杂化轨道与氢原子的  $s$  轨道或烃基碳原子的杂化轨道交盖成键, 另一个  $sp^3$  杂化轨道中有一对未共用电子对。由于该对未共用电子的存在, 胺具有接受质子或提供电子对的能力, 因此, 胺类具有一定的碱性, 易和质子酸作用生成铵盐。由于脂肪胺中的烷基是供电子基, 能增强氮原子上的电子云密度, 增强接受质子的能力, 从而显示较强的碱性, 使得脂肪胺的碱性比氨强; 而芳胺中氮原子上的未共用电子对与苯环的  $\pi$  电子存在  $p$  共轭效应, 电子离域的结果是未共用电子对并不象氨和脂肪胺那样局限在氮原子上, 而是遍布整个芳环, 致使氮原子和质子的结合能力降低, 碱性减弱, 芳胺的碱性比氨弱的多。所以, 三正丁胺对盐酸的萃取能力比苯胺强。根据以上结果, 选用 1.0 mol/L 的三正丁胺-异戊醇混合萃取剂作为本实验的萃取体系。

#### 3.3 温度的影响

盐酸羟胺与硫酸反应合成硫酸羟胺是一个可逆吸热反应, 因此, 反应温度是一个重要的影响因素。采用主萃取剂浓度为 1.0 mol/L 的三正丁胺-异戊醇混合溶液为萃取剂, 反应时间为 20 min 进行实验, 考察温度对硫酸羟胺产率的影响。

实验结果表明: 硫酸羟胺产率随反应温度的变化规律是一条水平直线, 说明反应温度对硫酸羟胺产率的影响不大。因此, 确定反应萃取合成硫酸羟胺工艺的温度为 30℃。

#### 3.4 反应物浓度的影响

在油水体积比为 1:1, 主萃取剂三正丁胺的浓度为 1.0 mol/L 及反应温度为室温的条件下, 首先保持硫酸浓度不变, 改变盐酸羟胺的浓度  $c(\text{HA} \cdot \text{HCl})$  以考察其对硫酸羟胺产率的影响。结果见图 3。水溶液中硫酸羟胺质量浓度 (HAS) 与盐酸羟

胺浓度  $c(\text{HA} \cdot \text{HCl})$  之间的变化关系见图 4。

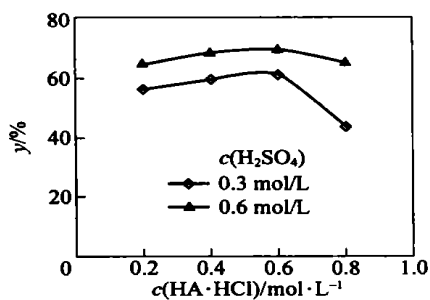


图3 盐酸羟胺浓度对硫酸羟胺产率的影响

Fig. 3 Effect of concentration of hydroxylamine hydrochloride on yield of HAS

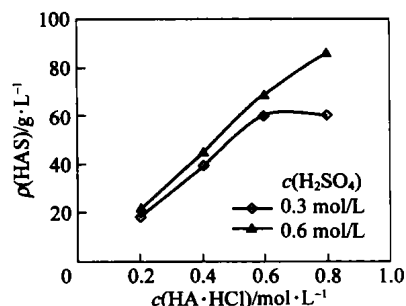


图4 盐酸羟胺浓度对硫酸羟胺浓度的影响

Fig. 4 Effect of concentration of hydroxylamine hydrochloride on concentration of HAS

从图3可以看出:在硫酸浓度和油水体积比保持不变的条件下,随着盐酸羟胺浓度的增大,硫酸羟胺的产率先增大后减少。分析原因可知,在反应萃取合成硫酸羟胺的起始阶段,水相中含有较高浓度的硫酸,加入的少量盐酸羟胺会迅速与硫酸反应生成硫酸羟胺,此时,硫酸羟胺的产率会随着盐酸羟胺浓度的增加而增大。随着盐酸羟胺浓度的继续增大,盐酸在水相中逐渐积累导致水相中的副产物盐酸浓度过高,限制了反应的进一步进行,此时,继续增大盐酸羟胺的浓度反而会导致硫酸羟胺产率的降低。

由图4可以看出:在反应物硫酸未完全反应的前提下,反应生成的硫酸羟胺浓度与盐酸羟胺浓度成线性增加的关系;当硫酸完全反应后,增加盐酸羟胺浓度不会引起硫酸羟胺浓度的变化。这说明当盐酸在萃取剂中未达到饱和的条件下,增加盐酸羟胺和硫酸的浓度有利于得到高浓度的硫酸羟胺。

同样,保持盐酸羟胺浓度恒定,改变硫酸的浓度以考察其对硫酸羟胺产率和水溶液中硫酸羟胺质量浓度的影响。实验结果分别见图5和图6。

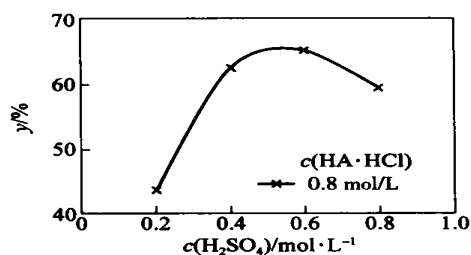


图5 硫酸浓度对硫酸羟胺产率的影响

Fig. 5 Effect of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration on yield of HAS

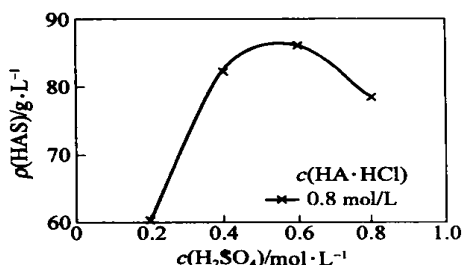


图6 硫酸浓度对硫酸羟胺浓度的影响

Fig. 6 Effect of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration on concentration of HAS

从图5和图6可以看出:在硫酸浓度较低的范围内,硫酸羟胺的产率和浓度都随着硫酸浓度的增加而增大;随着硫酸浓度的继续增大,反应接近平衡,硫酸羟胺的产率和浓度增加变缓,最后出现了下降的趋势。分析可知,水相中硫酸浓度的增加,有利于反应向生成硫酸羟胺的方向进行,使得硫酸羟胺浓度和产率都增加;但硫酸浓度过高将会导致  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Cl}^-$  的络合竞争,抑制了萃取剂对盐酸的萃取。因此,反应过程中硫酸浓度不应该过高。

### 3.5 油水体积比的影响

在主萃取剂三正丁胺的浓度为  $1.0 \text{ mol/L}$ , 反应液中盐酸羟胺和硫酸的浓度均为  $0.6 \text{ mol/L}$  及反应温度为室温的条件下,保持反应液的体积不变,改变萃取剂的体积,使油水体积比分别为  $1:1$ ,  $1.5:1$ ,  $2:1$ ,  $2.5:1$ , 考察油水体积比对硫酸羟胺产率的影响。实验结果见图7。

由图7可知:硫酸羟胺的产率随着油水体积比的增加而增加,在油水体积比为  $2.5:1$  时,硫酸羟胺的产率达到了  $79.3\%$ 。这是因为油相体积的增加扩大了三正丁胺—异戊醇混合萃取剂对盐酸的萃取容量,有利于降低反应液中盐酸的浓度,促进了反应向生成硫酸羟胺的方向进行,从而使得硫酸羟胺的产率增加。

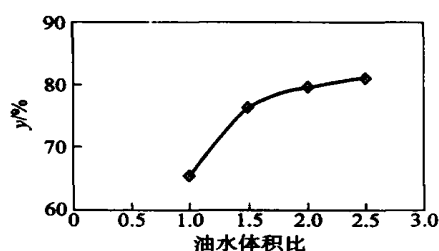


图7 油水体积比对硫酸羟胺产率的影响

Fig. 7 Effect of oil-water ratio on yield of HAS

## 4 结论

(1) 三正丁胺—异戊醇混合萃取剂可将盐酸羟胺和硫酸反应生成的盐酸萃取到有机相,有利于提高硫酸羟胺的产率。最短萃取时间为 20 min,适合于反应萃取工艺生产硫酸羟胺。

(2) 反应温度对硫酸羟胺产率的影响不大,可以在室温的条件下进行反应,可降低能耗。

(3) 实验得到混合萃取剂中三正丁胺的最佳浓

度为 1.0 mol/L。在反应液中盐酸羟胺和硫酸的浓度均为 0.6 mol/L,油水体积比为 2.5 : 1 的反应条件下,一级反应萃取过程后,硫酸羟胺的产率可达 79.3 %。

## 参 考 文 献

- [1] 朱凌皓. 环己酮肟的生产方法[J]. 化工设计, 1994 (4): 17 - 21.
- [2] 唐振球. 盐酸羟胺的生产方法[J]. 湖南化工, 1990 (4): 38.
- [3] 林海青, 石称华. 反应萃取制备硫酸钾的研究[J]. 厦门大学学报, 1998, 37(2): 239 - 243.
- [4] 黄科林, 胡容平, 罗素娟, 等. 硫酸亚铁制备硫酸钾的萃取反应工艺研究[J]. 化学工业与工程技术, 2002, 23(6): 1 - 3.
- [5] Zhou Suhua, Li Wan, Ni Yongkang, *et al.* Preparation of  $K_2SO_4$  by extraction[J]. Guizhou Chemical Industry, 1998(1): 12 - 13.

# A synthetic process for hydroxylamine sulfate using reaction-extraction coupling technology

LIU Guang-hu REN Zhong-qi ZHANG Wei-dong CHEN Xing-qun

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029 China)

**Abstract:** The synthesis of hydroxylamine sulfate (HAS) from  $H_2SO_4$  and hydroxylamine hydrochloride using reaction-extraction coupling technology has been studied. The results showed that HAS could be synthesized at room temperature using the mixed extractant, tributylamine-isopentanol. The effects of varying several parameters were investigated, including extractant, temperature, oil-water ratio and the initial concentration of reactants. The yield of HAS per pass reached 79.3 % when the concentrations of hydroxylamine hydrochloride and HCl were both 0.6 mol/L, the oil-water ratio was 2.5 : 1 and reaction time was 20 min.

**Key words:** reaction-extraction coupling technology; hydroxylamine sulfate; hydroxylamine hydrochloride