

(14) 48-50

柠檬酸钠生产新工艺研究

赵君民 刘荣杰[✓] 刘春莲

TQ 261.1

(西北大学化学工程学系, 710069, 西安; 第一作者 30 岁, 实验师)

摘要 提出了以柠檬酸母液、NaOH 为原料, 在乙醇存在下生产柠檬酸钠的新工艺, 研究了结晶温度、乙醇用量和溶液的 pH 值等因素对产品收率的影响, 确定了适宜的生产工艺条件。新工艺在不同程度上解决了现行工艺中存在的生产成本低、周期长和环境污染等问题。

关键词 柠檬酸钠; 乙醇; 氢氧化钠; 柠檬酸钠合成

分类号 TQ225

柠檬酸钠是工业上非常重要的一种有机盐产品, 它在食品、医药、生化、建筑、环保和日用化学工业中有着广泛的用途。几年来, 随着柠檬酸钠用途的不断扩大, 它的需求量也在不断增加, 而现行的生产工艺中存在的许多问题又限制了柠檬酸钠的产量与质量的提高, 因而使得供需矛盾日益严重, 价格不断上升。

目前工业上生产柠檬酸钠的工艺采用以下方法: 首先将柠檬酸钙用 H_2SO_4 酸解, 用双管法判断酸解终点, 当双管都清时表示溶液中已无硫酸根离子及钙离子, 经过滤、脱色、离子交换等净化处理后, 得到柠檬酸。再将柠檬酸与碳酸钠进行中和反应, 控制适当的反应温度和酸度, 就可制得柠檬酸钠。这种生产柠檬酸钠的方法成本高, 周期长, 并且有大量的副产品(硫酸钙和二氧化碳)无法有效利用, 又污染了环境。因此大大限制了柠檬酸钠的产量和质量的提高, 也不利于扩大它的应用范围。因此, 需要寻找一种新的工艺方法, 以适应当今发展趋势的需要。

本实验所采用的柠檬酸钠生产新工艺可使柠檬酸钠的产量和质量都有所提高, 同时缩短了生产周期, 相应降低了成本, 而且没有任何副产物生成, 解决了环境污染问题。

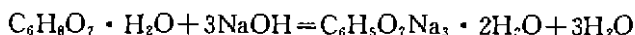
1 实验部分

1.1 原料规格

柠檬酸: 工业级; NaOH: 工业级。

1.2 实验原理

由柠檬酸(或制取柠檬酸所得母液)加入 NaOH 中和, 加醇回流, 结晶而制得。化学反应方程式如下:



1.3 实验过程

在 500 mL 的烧杯中加入 30 g 柠檬酸和 22.4 g 水, 配成柠檬酸母液。一边搅拌, 一边加入约 18.2 g 浓度为 50% 的 NaOH 溶液, 待反应完全, 使溶液的 pH 值达到 7.7, 然后将溶液加热到 80℃, 过滤。将得到的滤液倒入装有回流冷凝及搅拌装置的圆底三口烧瓶中, 加热, 使烧瓶中的溶液温度保持在 75℃~80℃ 之间, 同时以 20 mL/min 的速度加入乙醇, 加入的乙醇与溶液的体积比为 5:1, 乙醇保持冷凝回流状态, 溶液中有白色柠檬酸钠出现, 最后形成了含有白色结晶的浆状液体。将此浆液冷却到 20℃~

30℃, 过滤、干燥, 可得到柠檬酸钠产品 28.2 g, 产率为 94%, 回流后的乙醇可进行回收, 其回收率达 99%。

其工艺流程示意图如图 1 所示。

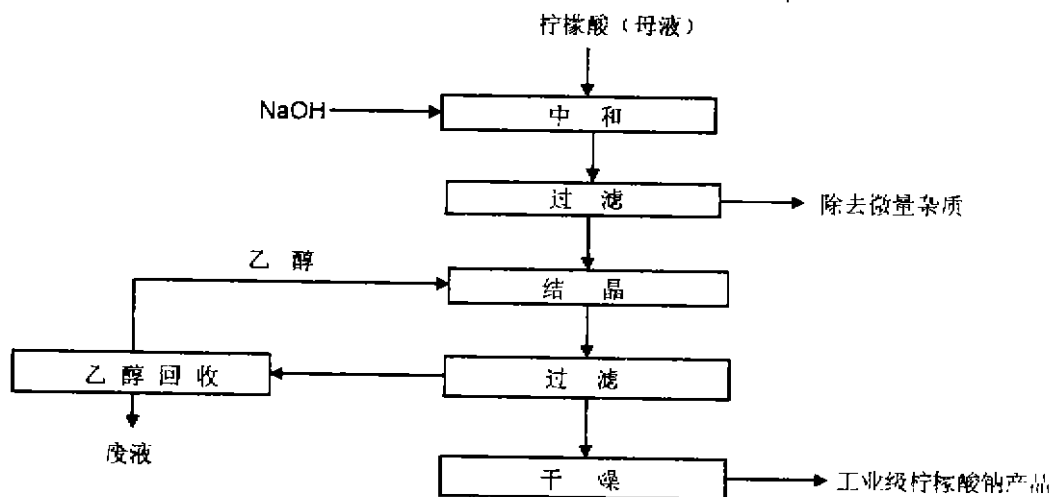


图 1 柠檬酸钠生产工艺流程

Fig. 1 Process Flow Scheme of Production of Sodium Citrate

1.4 产品指标与 GB6782-86 对比

1.4.1 产品指标

性状: 白色结晶粉末, 无臭、味咸

柠檬酸钠含量 99.54%

酸碱度 合格

1.4.2 GB6782-86 柠檬酸钠主要技术要求

性状: 白色或微黄结晶粉末, 无臭, 味咸

柠檬酸钠含量 $\geq 99.0\%$

酸碱度 符合要求

2 实验结果与讨论

在由柠檬酸反应生成柠檬酸钠的过程中, 其影响因素主要为溶液的 pH 值、结晶温度、乙醇的加入量及加入速度。

2.1 结晶温度的影响

加入乙醇时, 结晶温度对产品收率的影响见表 1。

由表 1 看出, 结晶温度为 80℃ 时产品收率比较高。

2.2 乙醇加入量及加入速度的影响

经过反复实验表明, 柠檬酸钠溶液中的有色、有气味物质以及具有吸湿性的异柠檬酸钠都可以通过乙醇地加入而被除去。

将溶液的 pH 值、温度等实验条件控制在一定条件下的数值不变状态, 而仅仅改变乙醇的加入量, 得到一系列实验数据, 现选出其中几个典型数据如表 2。

表 1 结晶温度对收率的影响
Tab. 1 The Effect of Crystalline Temperature on Yield

温度/℃	50	60	70	80
收率/%	52.00	88.00	92.52	94.00

表 2 乙醇加入量对收率的影响
Tab. 2 The Effect of Amount of Additive Ethanol on Yield

实验号	1	2	3	4
体积比值	4:1	5:1	6:1	7:1
收率/%	87.82	93.73	82.51	79.29

由表 2 看出,乙醇加入量与溶液体积比控制在 5:1 时柠檬酸钠产品的收率比较高,因此体积比选 5:1 较适宜。实验表明,当该比值低于 4:1 时,柠檬酸钠产品结晶不完全,收率较低;而当其大于 8:1 时,发现溶液中有微量杂质也被沉淀分离出来,影响产品的纯度。

实验还表明,乙醇的加入速度以 20 mL/min~30 mL/min 较适宜,结晶出来的柠檬酸钠粒度均匀且结晶较完全。

2.3 溶液 pH 值的影响

溶液的 pH 值对柠檬酸钠收率的影响如表 3。

由表 3 数据看出,pH 为 7.7 时比较适宜。实验表明,当 pH<6.5 时,会有柠檬酸一钠、柠檬酸二钠副产品生成,不能完全转化为柠檬酸三钠。而当 pH>8.0 时,产品的色度达不到要求,纯度也有所降低。

表 3 溶液 pH 值对收率的影响

Tab. 3 The Effect of pH Value of the Solution on Yield

实验号	1	2	3	4
pH 值	6.7	7.2	7.7	8.4
收率/%	88.10	88.33	93.73	85.10

3 结 论

本实验所采用的这种生产柠檬酸钠的工艺方法,在一定程度上解决了现行工艺上存在的一些问题,简化了生产条件,缩短了生产周期,避免了环境污染,相应地降低了生产成本。由该方法生产的柠檬酸钠经测定,其柠檬酸钠、酸碱度均已达到工业级标准,并符合英国药典中的柠檬酸钠产品标准要求。此外,若将 NaOH 用其他碱代替,如 Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KOH , K_2CO_3 , NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 KHCO_3 , 则可生产柠檬酸盐的系列产品。柠檬酸在食品、医药、金属清洗等其他工业方面都有很广泛的应用潜力,因而应大力开发,推广应用,扩大应用范围,同时提高产量,降低成本,提高经济效益。

参 考 文 献

- 1 廖 耿. 新型食品添加剂柠檬酸钾中试报告. 广州化工, 1990(1):46~47
- 2 王薇青. 有机酸发酵进展. 化工进展, 1993(2):14~18
- 3 Chun G Y Shen. Production of detergent-grade trisodium citrate. J. Am. Oil Chem. Soc. 1984, 61(6):1 126~1 130
- 4 Alexander Alon, Haifa, Philip W Staal, et al. Method for the preparation and recovery of alkali metal citrates. U. S. Pat., US5041645. 1991-08-20

责任编辑 时亚丽

New Techniques for Sodium Citrate Production

Zhao Junmin Liu Rongjie Liu Chunlian

(Department of Chemical Engineering, Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract An improvement of sodium citrate production from citric acid mother liquor and sodium hydroxide at ethanol existing is proposed, and the effects of the crystalline temperature, amount of additive ethanol and pH value etc. On yield of products discussed and suitable process conditions defined. The improvement has solved the problems of high production cost, long production cycle and environmental pollution existing in the present technology in varying degrees.

Key words sodium citrate; ethanol; sodium hydroxide; synthesis of sodium citrate