

提 纯 分 离

(树脂法净化化学试剂)

錢 庭 宝

南 开 大 学 化 学 系

一 九 八 一 年 十 月

提 纯 分 离 (树 脂 法 净 化 化 学 药 剂)

1、无机化合物的提纯

利用离子交换树脂提纯净化无机化合物，可以不引入杂质，而简便地除去有害离子，达到很高纯度，特别在分析化学及科学研究上占很重要地位。

1-1 氢气的提纯

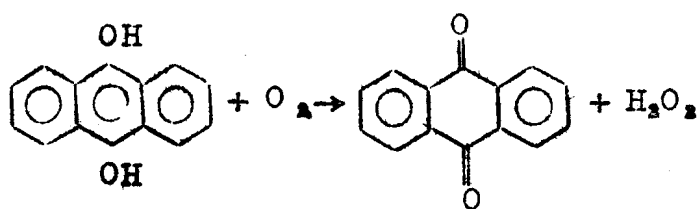
氯化钠电解得到的氢气，经阳树脂提纯，除去阳离子杂质后，应用可以大为方便。

烯类氢化用的氢气纯度要求很高，否则催化容易失效，使用阴阳树脂净化，效果很好。

1-2 过氧化氢的提纯

过氧化氢中所带有机物及 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等杂质，可用大孔强碱阴树脂除去。

由蒽醌法制得的过氧化氢中，所含蒽醌杂质使用吸附树脂除去，效果很好，总含碳量可由 2600 降至 650PPm。



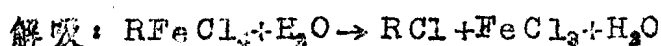
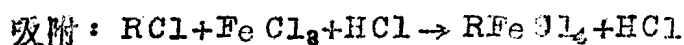
过氧化氢中阳离子杂质也可以用强酸阳树脂除去。

使用强碱强酸两种树脂去离子的原理，净化过氧化氢可以达到很高水平，同时可以调节 PH。

1-3 盐酸净化

盐酸中常含铁、砷等杂质，有时可达数百 PPm，显黄色，可用

强碱树脂除去，使铁含量达到 1PPm 以下。对于去铁后树脂只要用水再生，很为经济，反应如下：



此种方法优点突出，工业上已普遍采用，对于 1000 升树脂 (Amberlite RB-400 Cl) 每循环可处理 250 吨盐酸，树脂对铁的吸附量为 40 克/升，流程如下：

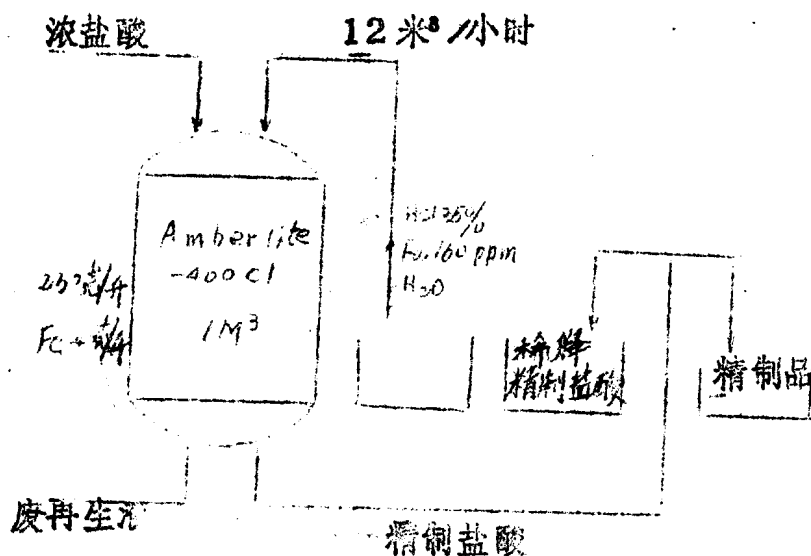


图 盐酸精制图

在此种应用中，对树脂要求并不很高，一般强碱（强碱 201）型树脂即可使用。

1-4 钢铁浸渍废磷酸的回收

钢铁表面处理浸渍用磷酸，在铁含量积增后，效能降低，排放废弃，丢失物质，污染环境，使用耐氧化性能较好的大孔阳树脂 (Amberlite 1R 120 B 或 200) 去铁后，原液即可回用，用后

树脂用 33% HCl 或 98% H_2SO_4 再生，工业上使用已很普遍，对 1 米³ 树脂规模每循环可处理 2 米³ 废液，铁吸附量 35 克/升，流程如图 反应如下：

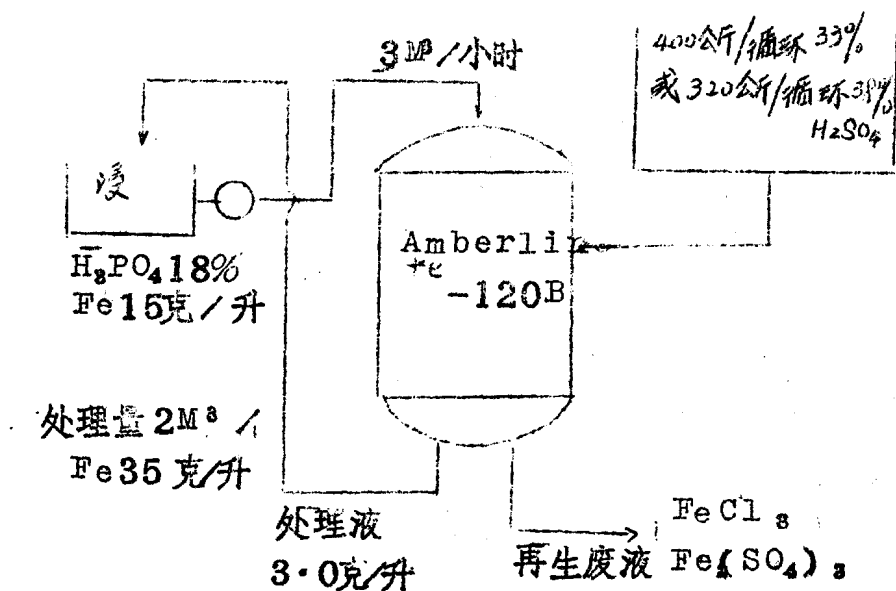
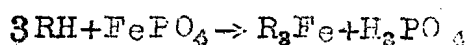
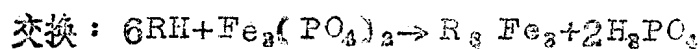


图 磷酸的回收

1-5 镀铬母液的回收

镀铬母液由于铁、铝等离子的积增影响效率，选用耐氧化性能良好的大孔强酸阳树脂可以除去干扰的阳离子，母液回镀槽再用，用后树脂用硫酸或盐酸再生，使用已很普遍，对于 1400 升树脂，每循环可处理 3 米³ 母液，树脂吸附量 8.5 克/升，流程如图

处理量 3 米³/循环

吸附量 85 克/升

36% BeH₂SO₄ 320 公斤/循环

33% HCl 400 公斤/循环

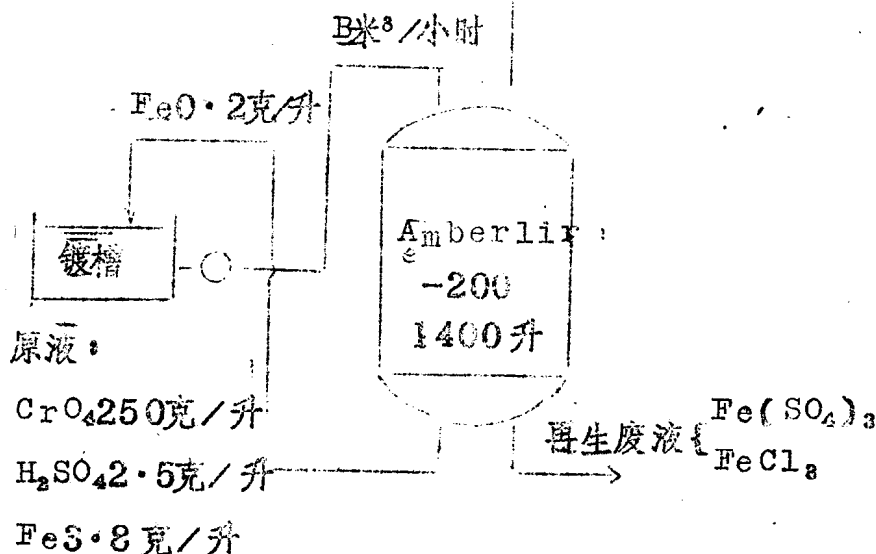
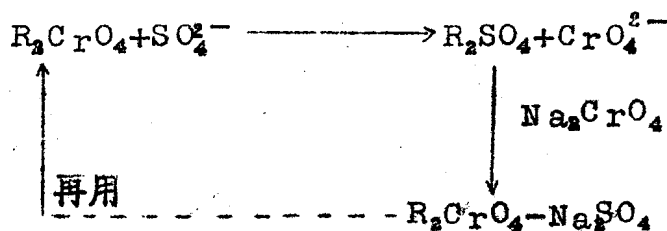


图 镀铬母液回收

冶金中用碳酸钠熔矿的浸取液中所含 CrO_4^{2-} 溶液带有 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等阴离子也可以用强碱树脂除去。



1-6 硅氟酸、铝氟酸

由氟硅石等制得硅氟酸 (H_2SiF_6) 等所带阳离子杂质可用阳树脂除去, SO_4^{2-} 等阴离子可用弱碱阴树脂除去。铝氟酸 (H_2AlF_6) 亦可同法净化。

1-7 硅烷的提纯

使用阴树脂可以除去硅烷 (SiH_4) 中 SiHCl_3 等杂质达到很高纯度。

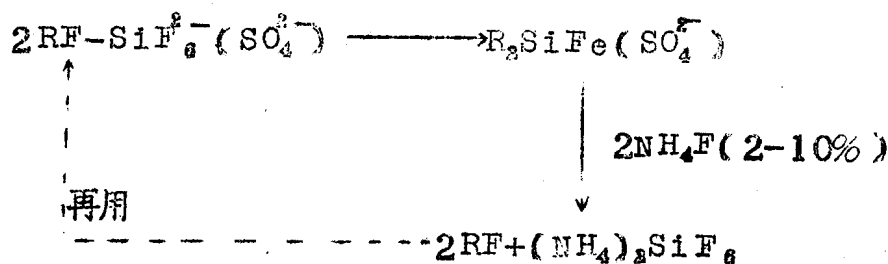
对于 R_3ClSi 中所含 Bx_3 、 Alx_3 、 TiX_3 、 CuX_2 、 FlX_2 等杂质可用强碱树脂除去。

R = 有机基团如乙基、苯基；

$\text{x} = \text{Cl}^-$ 、 Br^- 等。

1-8 氢氟酸的净化

氢氟酸常带氟化硅、硫酸等杂质，使用氟型强碱阴树脂净化效果很好，用后树脂可用 2-10% 氟化铵再生。



氢溴酸、氢碘酸亦可同法净化，达到良好效果。

1-9 硼酸的提纯

硼酸中所含阳离子可用强酸阳树脂除去，使用混合柱去离子法可以净化得到高纯硼酸。

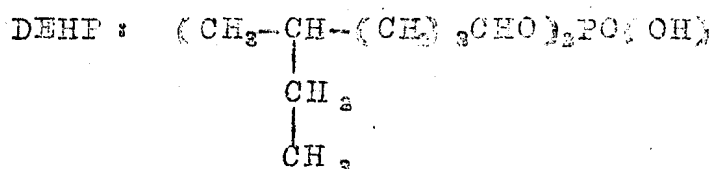
1-10 磷酸酯的净化

磷酸三丁酯类是原子能工业上常用的萃取剂，使用后带有很多杂质，多半都是放射性物质，处理困难，使用大孔阴、阳树脂 (Amberlyst-15, A-26, A-29)，效果很好。

带胺基的磷酸酯 ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OPO}(\text{OH})_2$) 用强酸树脂 (Ky-2, Dowex50wx8, SDV3T) 吸附后，再用氨水洗脱，

然后用乙醇沉淀，效果也很好。

双(2-乙基己基)膦酸酯(DEHP)也是常用萃取剂，也可以同法处理回收，其它各种膦酯类也都可以按类似方法净化提纯。



膦酸酯常以多种形式存在，使用树脂进行分离也很方便。

1-11 高氯酸

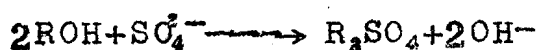
高氯酸中所含 Cl^- 、 CO_3^{2-} 等杂质可用强碱阳树脂除去。

1-12 钼酸

钼酸中所带阳离子杂质可用强酸树脂除去。

1-13 硫酸钙

硫酸钙中常带 SO_4^{2-} ，可用强碱树脂除去。



1-14 二氧化硅

二氧化硅中所含钠、铝、铁等阳离子可用阳树脂除去， SO_4^{2-} 等阴离子可用弱碱树脂除去，也可以用混合柱净化达到很高纯度。

1-15 氯化铍

氯化铍等所带阳离子杂质可用阳树脂除去， NO_3^- 等阴离子则用弱碱除去，强酸阳树脂与弱碱阴树脂以 1:1-2 比例配合可以制得纯度很高氯化铍胶；照相胶片制备用氯化铍乳胶使用树脂净化效果也很好。

1-16 二氧化硫中氟化氢的除去

对于含 3.1mg/l HF ； 80mg/l SO_2 ； $15\text{mg/l H}_2\text{O}$ 的气体，

100克酚醛型阴树脂可吸收38.6克氯化氢。

1-17 硅酸铝

硅酸铝中所含铵、铜等阳离子杂质可用阳树脂除去。

1-18 氢氧化钠(钾)

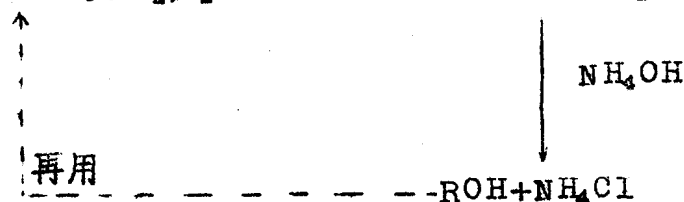
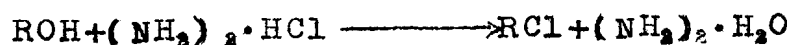
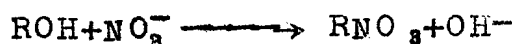
苛性碱中所含 Cl_2 、 Cl^- 、 $\text{CO}_3^{=}$ 、 $\text{SO}_3^{=}$ 、 ClO_2^- 等杂质可以很方便地用强碱树脂除去，对于含 Cl^- 1.1%， ClO_2^- 0.17% 的氢氧化钠，使用 (IRA-900) 多孔强碱阴树脂处理可以降到 5PPm 以下，用后树脂用 NaOH 再生。

1-19 氧化铁、铝、锆等

金属氧化物所含酸根可用强碱树脂除去。

1-20 亚硝酸钾(钠)

亚硝酸盐所含 NO_2^- 可用羟式强碱树脂除去。



1-21 海水中钙镁的除去

钙镁随伴着钠存在于海水，咸水中，会影响氯化钠的电解，德国专利说明，可以用弱酸树脂 (Na 式) 除去，然后用 5-10% 盐酸洗脱，得的氯化钙可以加以利用，当 pH 调为 8 以上时，可沉淀氢氧化钙。

也可以用胺基乙酸类树脂去钙，用盐洗脱见图

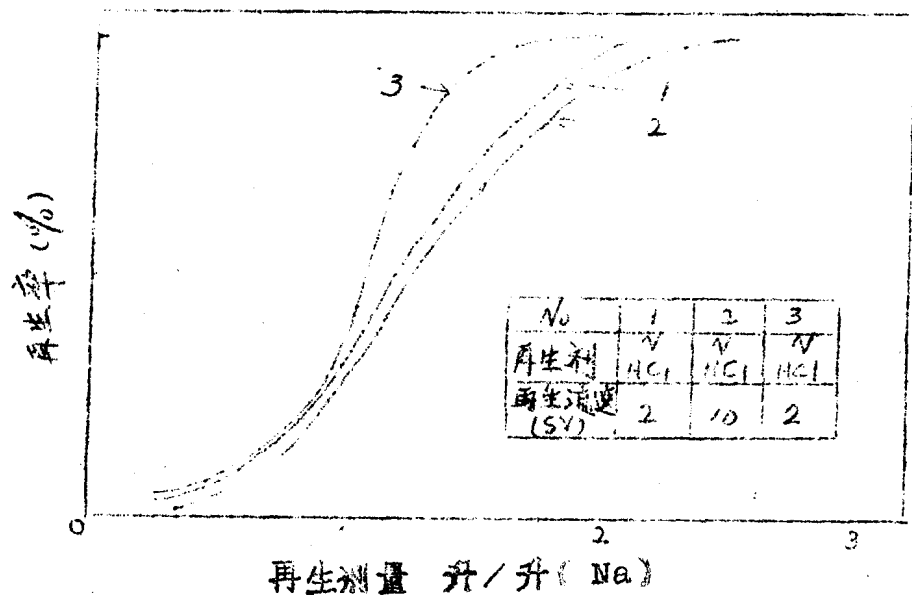
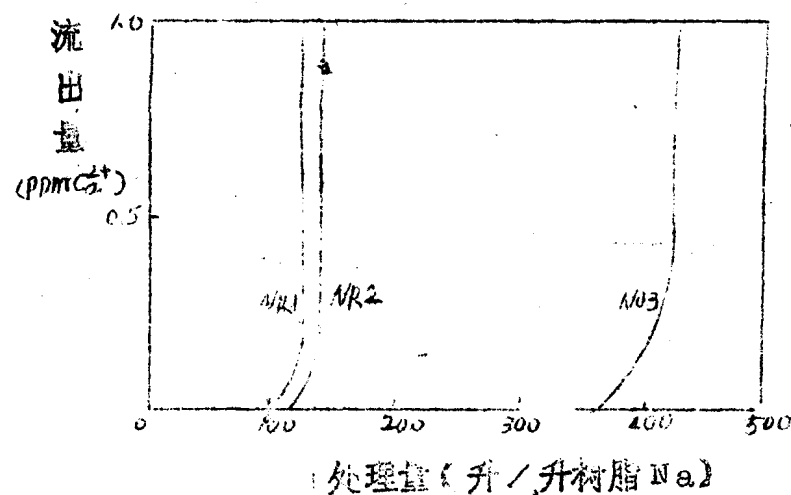


图 CR-100Ca²⁺的再生



条件

NO	1	2	3
原液浓度 PPmCa ²⁺	100		30
PH	4.5		
通液流速 SV	40	20	

1-22 硫化镉的脱盐

硫化镉颗粒经含少量强碱阴树脂洗涤后，可以得到在高温、高压下，光电性能良好的光敏电阻材料。

1-23 三氯化钛的提纯

经强碱阴树脂处理后的三氯化钛可以用于制备高纯钛。

1-24 羟氨等的提纯

羟氨中 HCl ，可用阴树脂除去。肼 ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) 中盐酸、氯化铵等也可以同法处理。

2. 有机化合物的净化、分离

利用离子交换树脂提纯净化有机化合物，操作简便，不易引入杂质，效率很高。

2-1 醇类净化

(1) 甲醇的净化 利用大孔强酸阳树脂可以除去甲醇中所含三甲胺及其它无机离子。

(2) 高纯度乙醇的制备 利用带伯氨 ($-\text{NH}_2$) 的弱碱及带亚硫酸 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 的强碱阴树脂可以除去乙醇所含醛类，得高纯产品，用于分析及饮料等。阴树脂还可以彻底除去乙醇所带乙酸。

(3) 乙二醇的提纯 利用阴、阳树脂可以很方便地除去乙二醇中所含盐及酸性杂质，用于抗冻及鞣革等，其它二醇类及二醇缩聚物的可同法净化。用于干燥天然气的乙二醇工作中引入的盐类，使用强酸强碱树脂脱除效果也很好。

(4) 甘油的提纯 油脂等水解得到的粗甘油经石灰沉淀过滤后，用阴、阳树脂处理可以得到无色、无味、电阻 1×10^6 欧姆/厘米，可用作炸药的纯品。甘油中所含丙酮醛经大孔伯氨阴树脂处理后，可以彻底除去，供作特殊应用。

对于含甘油 10-15 % 的粗甘油含盐约 0.3 % (CaCO_3)，电阻 100×10^4 欧/厘米，经予处理后用 900 升强酸阳树脂 (1R-120B) 及 700 升丙烯酰胺系弱碱树脂 (1RA-68) 再经由 60 升阳树脂 (1R-120) 及 180 升强碱树脂 (1RA402; 900) 组成的混合柱，每周期可处理 10 吨，用后复床阳树脂用 180 公斤 33% HCl，阴树脂用 46 公斤 90 % NaOH；混合床，树脂 12 公斤 33% HCl，阴树脂用 34 公斤 90 % NaOH 再生，每年工作 600 周期，混床损耗阳 30 %，阴 50 %，复床阳 10 %，阴 50 %。

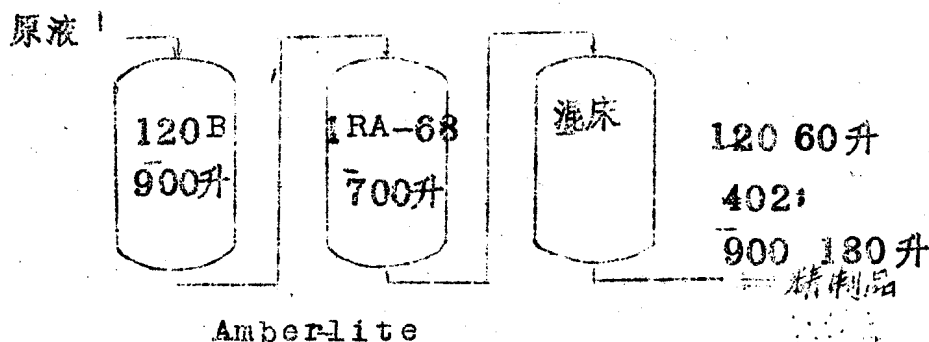


图 甘油精制流程

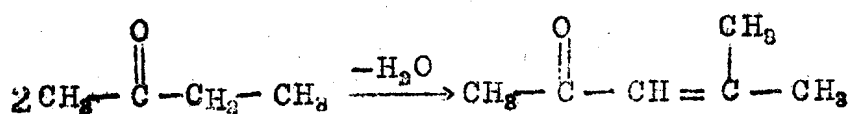
(5) 洗涤用醇液的回收 洗涤聚乙烯等聚合物的醇液(丁醇)含很多金属离子,使用阳树脂可以清除干净,回收再用。

季戊四醇、环己醇及烷基环己醇等醇类也可以应用阴、阳树脂净化。

维生素C生产中,由葡萄糖还原得到的山梨醇中镍,可用强酸树脂除去。

2-2 酚类的净化

(1) 苯酚的提纯 由异丙法生产的苯酚含有微量丙酮缩合产生的异丙叉丙酮,影响苯酚质量,使用大孔阳树脂,再配合混合树脂处理,含量可降至0.03%以下。



(2) 甲酚 甲酚中所含吡啶用 Wofatit KS10 除去,含量可由0.35%降为0.011%,由原来的黄紫色降为无色。

烷基苯酚中所含盐酸等无机杂质也可以很方便地用树脂净化。

(3) 环烷酚等 环烷酚及双酚丙酮(BPA)等都可用阴树脂净化。

2-3 二苯醚的净化

二苯醚中所含铜等杂质可用多孔阳树脂除去。二苯醚所含苯酚可以用强碱树脂除去，使含量降到0.03—0.07%，对于1%的酚，树脂交换量可达1.42毫克当量/克。

2-4 醛酮类的净化

(1) 甲醛的精制 甲醛是合成树脂的重要原料，需要量正日益增多中，质量要求也愈益严格。甲醛是由甲醇在银、铜等催化剂存在下，在550—650℃用空气氧化制得的，其中两种付反应都产生甲酸，一般甲酸含量可达200—500以至1000毫克/升，影响产品质量。过去用氢氧化钠中和，引入盐类，影响质量。

选用强酸阳树脂(Amberlite 1R-120B)及丙烯酸酰胺系弱碱阴树脂(第三胺, Amberlite 1BA-68)，用量0.6米³，1.0米³，对于38% CH₂O、8% MeOH，每日工作20小时，阴树脂每工作四小时，阳树脂5日再生一次，阳树脂每百周期补充5%，阴树脂15—20%，在穿漏3—5 PPM下，阴树脂对1000 PPM甲酸的吸附量1.0—1.2克当量/升，流程如图

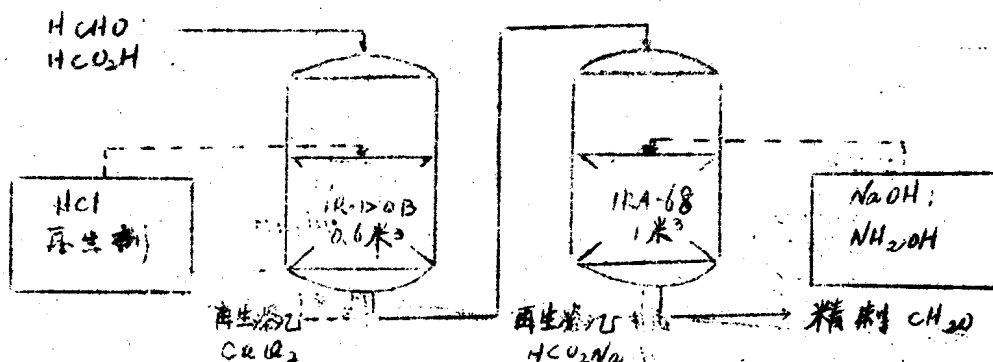


图 甲醛精制流程

源液甲酸 400 毫克/升 精制甲醛 甲酸 < 5 毫克/升

铜 27 ..

PH 5.5

砷 7 ..

铁 6 ..

电阻 2×10^4 欧/厘米 40×10^4 欧/厘米

处理量 100 米³/日

再生剂: 33 % HCl 250 克/升
150 公斤/循环

NaOH 60 克/升
60 公斤/循环

在此种应用中, 强碱树脂会催化聚合, 生成聚甲醛并产生 Cannizarro 反应, 而一、二胺弱碱树脂会与醛生成丙酮碱, 都不宜使用, 故最好是用内酯酸胺系第三胺阴树脂, 不同树脂的处理效果见图

甲醛漏出
毫克/升

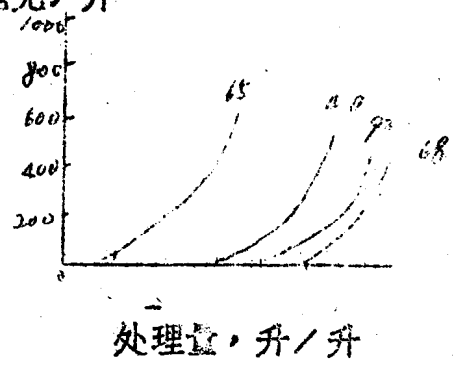


图 不同树脂的处理量

甲醛漏出
毫克/升

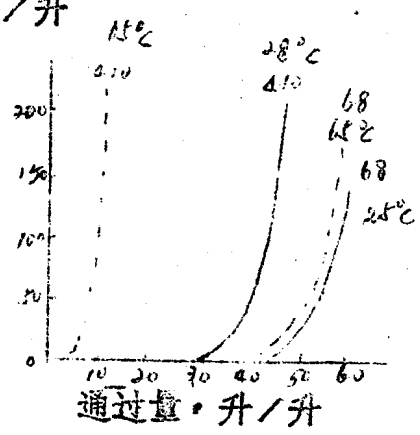


图 温度对处理影响

(2) 三氯乙醛的净化 三氯乙醛的水份及盐酸等很难除净，通过大孔弱碱(IRA-93)及Na型强酸树脂可使水及盐酸降到20PPm以下，而且不含氯乙酸，聚合转化率达到92.6%，而一般处理方法只53.3%，水及盐酸仅能降到0.021%及0.018%。

(3) 丙酮的净化 丙酮中所含氨类可以用阳树脂净化，经树脂净化的丙酮可以用于医药。

粗丙酮中通常含少量醛、酸等，经试验用氢氧化钠处理后，再与大孔强碱树脂(Amberlite IR4-900, Amberlyst A26 27)一起加热即可净化。

(4) 醛、酮类中氯醇杂质的除去 夹杂在醛酮类中的氯醇化合物可用强碱树脂除去。

(5) 呋喃酮中钠、钙的除去 由亚硫酸盐发酵液中回收的四氢呋喃中夹杂的 Na^+ 、 Ca^{++} 可用阳树脂除去。

2-5 有机酸的净化

羧酸中所含阳离子杂质可用阳树脂除去，如乙酸中铁离子用大孔阳离子交换树脂除去，效果很好。

(1) 乙酸冰醋酸所含240PPm Fe^{3+} ，用Amberlyst 15以SV 2流速，可处理110—120倍，达到10%于原来浓度，一般约可处理205倍，用后树脂用10% HCl再生。在乙醛空气氧化法生产乙酸中，使用大孔阳树脂Diaion PK224除去杂质，可以由蒸馏残液中回收乙酸。

乙酸酐中乙酸的除去 乙酸酐中常含乙酸使用大孔强碱树脂除去，效果很好，对于2000克含14.6克乙酸31.0PPm水的乙酐用OH型强碱树脂处理，每分钟16.7克流速，处理液酸含量可

降至0.05—0.5%，水降至23.7PPm，乙酸鈉附量1.8毫克/毫升用后树脂用含有机酯的有机溶剂再生。

丙酸鈉亦可同法处理。

(2) 水杨酸的去酸 由发酵液中得到的水杨酸($C_6H_4(OH)(CO_2H)$)常带酸性，使用强碱树脂可以很方便地除去。

(3) 过氧化苯二乙酸的净化 由二乙苯氧化制得的过氧化苯二乙酸中所带的过氧化氢使用阴树脂除去，效果很好。

(4) 衣康酸的提纯 由发酵液中使用大孔弱碱阴树脂(Amberlite IRA-93)萃取衣康酸($CH_2=C(CO_2H)CH_2CO_2H$)，用硫酸洗脱，氨水再生效率很高。

(5) 己二酸的提纯 催化法制各己二酸所含 $Co(CH_2CO_2^-)_2$ 使用树脂净化效果很好。

(6) 失水苹果酸的提取 使用阴树脂由酒石酸中分出失水苹果酸效果很好。此法可以用于制取高纯度酒石酸。使用的树脂以大孔弱碱(Amberlite IRA-93, -52)效果较好。

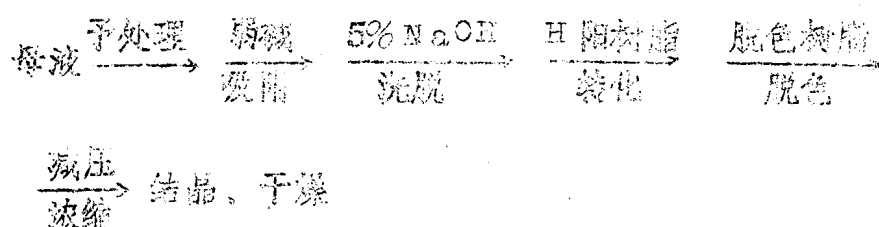
(7) 酒石酸的提纯 含酒石酸的发酵液(6.5—7.5%)可用弱碱树脂吸附，用硫酸洗脱，洗脱液用碳酸钡沉淀，洗涤，活性炭过滤后，再用强酸阳树脂处理，即得稀酒石酸溶液，再通过强酸阳树脂即可得到含铁、铜较低的酒石酸，蒸发浓缩结晶即得纯品。

母液 $\xrightarrow{\text{予处理}}$ $\xrightarrow{\text{弱碱树脂吸附}}$ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{洗脱}}$ $\xrightarrow{\text{BaCO}_3 \text{沉淀}}$ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O} \text{洗涤}}$ $\xrightarrow{\text{碳过滤}}$ $\xrightarrow{\text{强酸阳树脂转化}}$

$\xrightarrow{\text{强酸阳树脂去阳离子}}$ $\xrightarrow{\text{蒸发}}$ 结晶

葡萄酒废水中酒石酸的回收 利用氨式强碱树脂可以由葡萄酒废水中回收酒石酸。

(8) 柠檬酸 淀粉发酵液中的柠檬酸过去多用硫酸钙沉淀法提取，效果不好，改用弱碱阴树脂吸附，5% NaOH 洗脱，洗脱液经 H 型阳树脂转化，脱色树脂处理即得柠檬酸，减压蒸馏，结晶、干燥即得纯品。



柑汁加工废水中柠檬酸、维生素 C 的回收

使用强碱树脂可由柑汁加工废水中回收柠檬酸及维生素 C。

柠檬酸根与磷酸根离子的分开 使用大孔强碱阴树脂可以很方便地把 PO_4^{3-} 与 Cit^{3-} 分开。

(9) 己二酸的提纯 由环己烷、环己醇、环己酮制得的己二酸及酯常夹带乙酸及铜、锰、钴等金属离子，使用大孔阳树脂 (Amberlite 200 H、XE252H) 除去阳离子后，再蒸馏除去乙酸，加入水，加热水解后可回收 50-70% 己二酸。

(10) 乳酸的分离 乳清中约含 1% 乳酸，用弱碱树脂 (EDE-10P) 吸附，吸附量可达 0.5 克乳酸/克树脂，用 NaOH 洗脱得乳酸钠，再通过 H 型强酸树脂即得乳酸，蒸发可得纯品。

