

硫酸铁掺杂聚乙烯醇复合膜的催化酯化作用*

夏海平, 周 花, 陈小艾, 孙洪贵, 曾碧榕, 何旭敏, 蓝伟光, 丁马太

(厦门大学 化学化工学院材料科学系, 膜技术应用与推广中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 通过在 PVA 膜中掺杂硫酸铁制得兼备催化和分离功能的酯化膜反应器, 并用 IR、DSC 及 SEM 等测试方法分析了膜的形态结构及组成。实验结果表明: 硫酸铁的加入对膜的渗透性能和酯化反应的选择性及转化率的提高有重要作用; 对于乙酸/乙醇酯化反应体系, 适宜的填充量为 20%~30% (质量比)。

关键词: 聚乙烯醇; 硫酸铁; 膜反应器; 酯化

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

1 引言

膜催化是在催化化学和膜科学基础上发展起来的新兴研究领域。它是利用某些材料本身所具有的催化活性, 或是将膜作为催化剂的载体, 在膜内部或表面固定催化剂, 使其具有催化反应的功能。用这些材料组装成反应器, 用于化工过程, 能将反应和分离统一于一个体系内, 即在膜上进行催化反应, 使反应过程和分离过程同步进行, 反应产物逐步地从反应区分离, 从而突破化学反应平衡的限制, 实现非平衡催化转化^[1]。

膜催化反应体系与传统的反应体系相比, 具有高转化率、高选择性、催化活性强等特点。近年来在这方面的研究日趋活跃, 受到各国学者的关注^[2,3]。它尤其适用于有水生成的酯化和醚化反应, 已成为来膜反应器研究的主要体系; 离子交换渗透蒸发膜反应器可用于酯化^[4,5]和醚化反应^[6]; 经改性的管状 Nafion-H 膜可增加乙酸与甲醇和丁醇酯化反应的转化率^[7]。Lewis 酸是这一类酯化反应的催化剂。本文首次报道硫酸铁掺杂聚合物膜反应器在乙酸乙酯反应中的初步研究结果。

2 实验方法

2.1 原料及仪器

聚乙烯醇(PVA), 水解度大于 97%, 广州医药站化学试剂公司分装; 聚砜酰胺(PSA), $\eta_i = 1.58$, 上海赛路珞厂生产; 热分析, DSC-50 型差分扫描量热仪(Shimadzu 公司)。加热速度 10°C/min。红外光谱, Shimadzu IR-435 型红外光谱仪; 膜结构观察及各层厚度测定: Hitachi S-520 型扫描电子显微镜; 渗透蒸发有效膜面积为 23.76cm², 温度: 50°C; 物料组成分析, 102 G-D 型气相色谱层析仪, 401 有机担体柱, 柱长: 2m, 柱温: 150°C, 汽化温度: 170°C; 转化率计算方法:

$$\text{酯化反应转化率} = \frac{\text{反应液中的酯质量} + \text{透过膜的酯质量}}{\text{酯的理论产量}} \times 100\%$$

2.2 复合膜的制备

硫酸铁吸水性强, 由它制成的 PVA 复合膜不易脱水干燥, 即使干后也不易从制膜玻璃板上剥离。本研究采用聚砜酰胺(PSA)多孔支撑膜(平均膜厚 152 μ m, 孔隙率达 80.4%), 在支撑膜上涂覆一层超薄的 PVA 致密活性层(5 μ m 厚), 再涂覆一层硫酸铁/PVA 催化功能膜层(8 μ m 厚), 最后, 将催化分离膜连同耐热的 PSA 支撑膜一同干燥。从电镜照片可以看出, 致密的 Fe(III)/PAV 表层膜与 PSA 基膜界面清晰, 复合牢固。

3 结果与分析

3.1 Fe(III)盐加入量对 PVA 复合膜渗透性能的影响

将温度控制在 50°C, 采用硫酸铁含量不同的 PVA 复合膜对 90% 的乙醇溶液进行 5h 的醇/水分离。结果如图 1 所示: 当膜中硫酸铁含量低于 20% 时, 随着硫酸铁含量的增加, 其复合膜渗透通量略有上升, 但硫酸铁含量超过 20% 时, 则出现相反趋势。这是因为, 少量硫酸铁的加入, 其 Fe³⁺ 可以和 PVA 中的羟基(-OH)结合, 形成稳定的络合物, 使其吸水性大大受到抑制, 但其剩余的微弱的静电引力仍有助于水分子的溶解和扩散, 从而使膜的通量上升。随硫酸铁的继续加入, 膜的交联度变大, 透水率下降, 膜通量的上升变得缓慢。当加入量达到甚至超过 20% 时, 膜中的羟基与 Fe³⁺ 的络合达到饱和, 膜最致密, 同时由于多余硫酸铁的强吸水性反而致使水分子滞留在膜内, 使膜通量随其加入量的增加而迅速降低。此外, 红外光谱表明, 加入硫酸铁盐后, 位于 3300cm⁻¹ 处的羟基吸收峰强度减弱, 且略向低波数方向移动。DSC 测试中硫酸铁/PVA 复合膜在 170°C 处多出一明显的吸热峰, 判断为 Fe³⁺ 与 PVA 形成的络合物的解离峰。

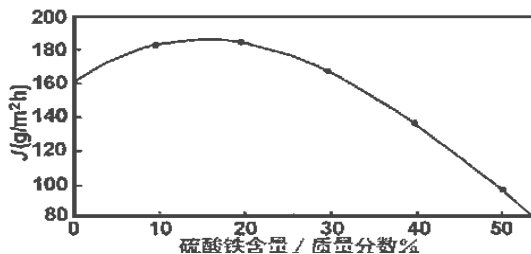


图 1 硫酸铁含量对 PVA/PSA 复合膜通量的影响

Fig 1 The influence of Fe₃(SO₄)₂ content on the flux of PVA/PSA composite membrane

* 基金项目: 福建省自然科学基金(C9910003); 教育部骨干教师基金; 教育部重点科技项目; 教育部留学回国人员启动费资助

收稿日期: 2000-04-12

3.2 Fe(III)盐的加入量对PVA复合膜酯化转化率的影响

控制反应温度为50℃,利用硫酸铁含量不同的PVA复合膜,对0.6mol无水乙醇,0.4mol冰醋酸物料体系进行10h酯化膜反应。结果如图2所示。

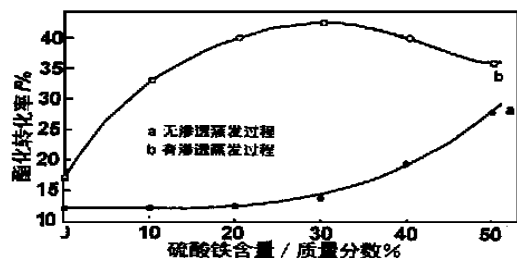


图2 硫酸铁含量对酯化转化率的影响

Fig 2 The influence of $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ content on the yield of esterification

其中a为无渗透蒸发过程。此时,膜分离作用被排除,影响酯化反应转化率的只是膜的催化作用。从a中可以看出,当硫酸铁含量在0%~20%之间时,酯化反应的转化率几乎不变。这是因为 Fe^{3+} 与PVA中的羟基形成稳定的络合物缘故。当膜内硫酸铁含量增至一定程度(如大于20%)时,络合达到相对饱和, Fe^{3+} 出现相对过剩,反应转化率逐渐升高。可见 Fe^{3+} 与PVA形成的络合物对酯化几乎无催化作用,真正起催化作用的是未被络合的硫酸铁盐。b为催化酯化伴随着渗透蒸发的过程。从图中可以看出,酯化转化率的变化趋势与膜渗透通量变化的趋势(如图1)基本吻合。膜中硫酸铁含量低于20%时, Fe^{3+} 被络合,对酯化无催化作用。但渗透通量随硫酸铁含量的增加而略有上升,使反应所生成的水及时分离出,故转化率仍呈

上升趋势;硫酸铁含量高于30%时,虽然游离 Fe^{3+} 对酯化的催化作用增大,反应加快,但因渗透通量骤降,水未能及时分离,转化率反而下降;当硫酸铁含量介于20%~30%时,随着硫酸铁含量的增加,催化作用增大,此时虽然膜通量也下降,但膜已足以把逐渐生成的水及时分离,所以转化率仍然呈上升趋势。

4 结论

(1) 本文通过在PVA复合膜中掺杂常见的硫酸铁盐,可以提高酯化反应的转化率。

(2) $\text{Fe}(\text{III})$ 盐易与PVA膜中的羟基形成稳定的络合物,该络合物对酯化反应几乎无催化作用,真正起催化作用的是游离的 $\text{Fe}(\text{III})$ 盐。

(3) 对于乙酸/乙醇酯化反应体系而言,硫酸铁适宜的填充量为20%~30%(质量比)。

参考文献:

- [1] 俞贤达,施孝,曹淑琴. [J]. 化学进展, 1992, (8): 96-105.
- [2] Zhu Y S, Chen H F. [J]. Journal of Membrane Science, 1998, 138 (1): 123-134.
- [3] 邵士俊,曹淑琴,俞贤达. [J]. 分子催化, 1995, 9(2): 90-96.
- [4] Chemseddine B, Audinos R. [J]. Catalysis Today, 1995, 25(3-4): 417-422.
- [5] Chemseddine B, Audinos R. [J]. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 1994, 91(2): 223-245.
- [6] Yang B L, Goto S. [J]. Separation Science and Technology, 1997, 32 (5): 971-981.
- [7] David M O, Nguyen Q T, Neel J. [J]. Journal of Membrane Science, 1992, 84(73): 129-141.

The catalytic esterification properties of PVA membranes filled with ionic sulfate

XIA Hai-ping, ZHOU Hua, CHEN Xiao-ai, SUN Hong-gui, ZENG Bi-rong,

HE Xu-min, LAN Wei-guang, DING Ma-tai

(Department of Materials Science of Chemistry and Engineering Institute,

R&D Center of Membrane Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The membranes with both catalytic and separative properties were made by using the hydrophilic alcohol (PVA) filled Lewis acid Ionic sulfate. The chemical composition, physical structure and morphology were studied by a variety of techniques, including infrared spectrometry (IR), differential scanning calorimeter (DSC) and scanning electron microscopy (SEM) etc. The experimental results showed that the addition of $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ was important to improve the flux of the membrane flux and the yield and selection of the esterification reaction, and the appropriate content of $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ for the alcohol/acid esterification was 20%~30% (w/w).

Key words: polyvinyl alcohol; ionic sulfate; membrane reactor; esterification