

研究快报

硫酸铁掺杂聚乙烯醇复合膜的催化酯化作用

夏海平 陈小艾 彭赛群 蓝伟光 丁马太

(厦门大学材料科学系 厦门大学膜技术研究发展中心 厦门 361005)

关键词 聚乙烯醇 硫酸铁 膜反应器 酯化

Key words Polyvinyl alcohol, Ironic sulfate, Membrane reactor, Esterification

膜反应器是催化反应与产物膜分离同步进行的新兴化工单元,适用于有机溶液分离的渗透蒸发膜分离技术一直是膜反应器领域的研究热点之一,尤其是有水生成的酯化和醚化反应已成为近年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^[1,2]和醚化反应^[3];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^[5]。

Lewis 酸是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研究的初步结果。

1 材料、测试及实验方法

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), $\eta = 1.58$,上海赛璐珞厂生产;热分析,DSC-50 型差分扫描量热仪(Shimadzu 公司)。加热速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。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 23.76cm^2 ,温度: 50°C ;物料组成分析,102G-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:

酯化反应转化率 = (反应液中的酯重量 + 透过膜的酯重量) / 酯的理论产量 $\times 100(\%)$

2 复合膜的制备

硫酸铁吸水性强,由它制成的 PVA 复合膜不易除水干燥,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 $152\mu\text{m}$,孔隙率达 80.4%),在支撑膜上涂覆一层超薄的 PVA 致密活性层($5\mu\text{m}$ 厚),再涂覆一层硫酸铁/PVA 催化功能膜层($8\mu\text{m}$ 厚),最后,将催化分离膜连同耐热的 PSA 支撑膜一同干燥。

3 硫酸铁/PVA 复合膜的性能

采用硫酸铁含量不同的 PVA 复合膜对 90%的乙醇溶液进行 5 h 的醇/水分离。结果(图 1)表明: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,随着硫酸铁加入量的增多,膜内亲水性的羟基与 Fe^{3+} 形成稳定的高分子络合物,膜的交联度增大、膜的亲水性大大减少;此外,当硫酸铁含量超过

夏海平 男,35岁,教授,从事膜分离、金属有机化学及基团转移聚合研究。

国家自然科学基金资助(298710199)助项目 1999-11-22 收稿

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cn

20%时,硫酸铁与水之间的静电吸引力反使水分子在膜内滞留,导致渗透通量降低。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 Fe^{3+} 与 PVA 形成的络合物解离峰。

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(图 2)表明:(1)在无渗透蒸发过程中,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。硫酸铁含量在 $0\sim 20\%$ 之间,转化率几乎不变,因为 Fe^{3+} 与 PVA 中的羟基形成稳定的络合物。当膜内硫酸铁含量增至一定程度时,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。(2)当催化酯化伴随着渗透蒸发过程时,转化率变化趋势与膜渗透通量变化的趋势(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,但随着硫酸铁含量的增加,其复合膜渗透通量略有上升,反应所生成的水及时分离出,转化率呈上升趋势;硫酸

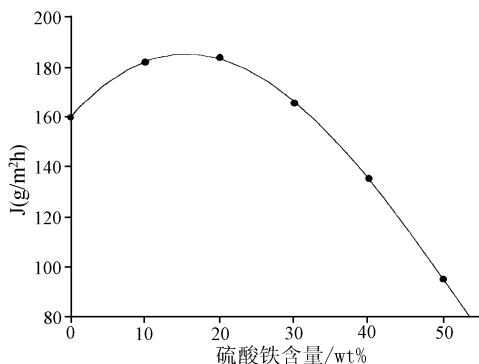


图 1

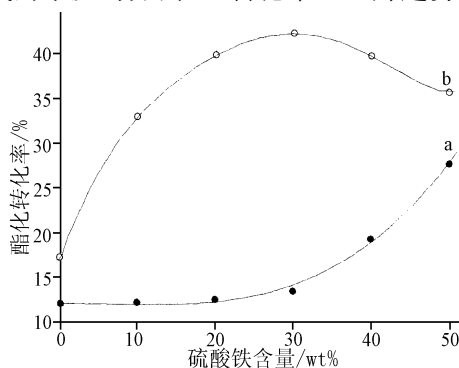


图 2

铁含量高于 30% 时,虽然 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,转化率下降;当硫酸铁含量介于 $20\%\sim 30\%$ 时,随着硫酸铁含量的增加,催化作用增大,虽然膜通量下降,但此时的膜通量足以把逐渐生成的水及时分离,转化率仍然呈上升趋势。

参 考 文 献

- [1] Chemseddine B, Audinos R. *Catalysis Today*, 1995, 25(3~4): 417~422.
- [2] Chemseddine B, Audinos R. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 1994, 91(2): 223~245.
- [3] Yang B L, Goto S. *Separation Science and Technology*, 1997, 32(5): 971~981.
- [4] David M O, Nguyen Q T, Neel J. *Journal of Membrane Science*, 1992, 84(73): 129~141.
- [5] Bagnell L, Cavell K, Hodges AM, Mau AWH, Seen AJ. *Journal of Membrane Science*, 1993, 85(3): 291~299.

[化学通报网络版论文摘要选登](<http://www.chemistrymag.org/col/2000/c00017.htm>)

六乙酰基六氮杂异伍兹烷的合成及晶体结构

王才 欧育湘 陈博仁

(北京理工大学化工与材料学院 北京 100081)

摘要 从苄胺和乙二醛出发,通过缩合氢解脱苄等反应合成了高张力笼形化合物——六乙酰基六氮杂异伍兹烷(HAIW)。HAIW 的晶体结构表明,它是由 2 个五元环和 1 个六元环构成的笼形结构,每个桥氮原子上各连有 1 个乙酰基,笼体上的 C-C 键长为 $0.157\sim 0.160\text{nm}$,比标准的 $sp^3\text{C}-\text{C}$ 键长 $0.003\sim 0.006\text{nm}$ 。单晶属单斜晶系,空间群 $C2/c$, $a=2.4702(5)\text{nm}$, $b=1.1751(2)\text{nm}$, $c=1.6957(3)\text{nm}$; $V=4.4191(14)\text{nm}^3$, $Z=8$, $D_c=1.426\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。