

含硅氧交联网聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯双极膜在电还原丙烯腈中的应用

欧小娟, 黄登滨, 李斌斌, 黄雪红*

(福建师范大学 化学与材料学院, 福建省高分子材料重点实验室, 福建 福州 350007)

摘要: 利用两室型聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)双极膜电渗析法将丙烯腈还原制备丙烯酸, 探讨操作电压, 丙烯腈质量浓度, pH 值, 反应温度等工艺参数对转化过程的影响. 实验结果表明, 以石墨电极为阳极, 铅为阴极, 阴极液 pH=3, 质量分数为 2.3% 的丙烯腈, 质量分数为 4% 的磷酸二氢钠为支持电解质, 体积分数为 10% 的硫酸溶液为阳极液, 电流密度为 10.5 mA/cm², 25 °C 反应 200 min, 丙烯酸的转化率为 73.2%.

关键词: 双极膜; 丙烯腈; 电还原; 丙烯酸

中图分类号: O 631.5

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2011)S-0116-04

双极膜技术是当前膜技术领域中的研究热点. 双极膜由阴离子交换层和阳离子交换层复合而成. 双极膜中间层中的水在直流电场作用下离解成 H⁺ 和 OH⁻ [1-4], 利用这一特点, 将双极膜与其他阴阳离子交换膜组合成的双极膜电渗析系统, 能够在不引入新组分的情况下将水溶液中的盐转化为对应的酸和碱, 这种方法称为双极膜电渗析法.

近年来, 双极膜电渗析技术获得了快速发展, 其在酸碱制备、蛋白质和氨基酸提纯、有机酸的制备和废水的纯化、浓缩、高纯水制备 [5-10] 等领域都有广泛的应用. 总的说来, 双极膜电渗析技术作为一种新型技术, 以其独特优点为许多行业中的众多难题带来了新的思路和方法.

丙烯酸是一种重要的化工试剂和化工原料, 用于制造药品的中间体, 有机合成, 制作溶剂, 制造树脂及利尿药.

本研究将聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)杂化双极膜技术应用于有机电合成丙烯酸, 在阴极电还原丙烯腈合成丙烯酸. 利用 SBS 双极膜中间层水在电场作用下解离生成 H⁺ 和 OH⁻, 及时补充丙烯腈电还原过程中 H⁺ 的消耗, 促进反应正向进行.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯腈, 化学级; 硫酸, 亚磷酸, 磷酸二氢钠, 乙醚(无水), 均为市售分析纯试剂. SBS 杂化双极膜, 实验室自制 [7-8].

DF1720SB5A 型直流稳压电源(宁波中策电子有限公司); UV1900PC 双光束紫外-可见分光光度计(上海佑科仪器仪表有限公司).

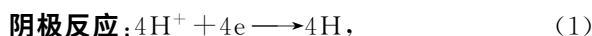
1.2 丙烯腈直接电还原生成丙烯酸

如图 1 所示, 以 SBS 双极膜为阳极室与阴极室之间的隔膜, 石墨电极为阳极, 铅电极为阴极, 两电极间隔约为 6.0 cm. 在两室电解槽的容积各为 100 mL, 阳极液为 10% (体积分数) 硫酸溶液, 阴极液为丙烯腈与磷酸二氢钠的混合液, 每 40 min 取样, 测定阴极室中的丙烯腈的浓度.

在直流电场的作用下, 在双极膜中间界面层的水解离成 H⁺、OH⁻, 其中 H⁺ 透过阳离子交换膜(简称阳膜)进入阴极室中, 来补充电还原合成丙烯酸过程中 H⁺ 的消耗, 促使反应的正向进行.

从式(1)和(2)可知: 每生成 1 mol 丙烯酸, 需消耗 4 mol H⁺. 从双极膜中电离出的 H⁺ 透过阳膜进入阴极室中, 可及时补充 H⁺, 提高了还原反应的速率及电解的电流效率.

反应机理表示如下:



收稿日期: 2011-05-25

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2010J01028); 福建师范大学

本科生课外科技计划项目(BKL2010-041)

* 通信作者: xhhuang@163.com

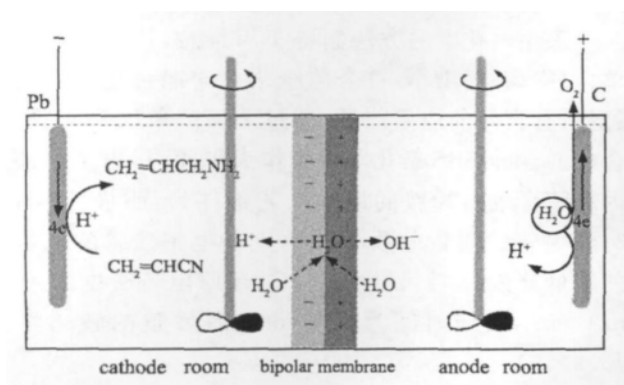
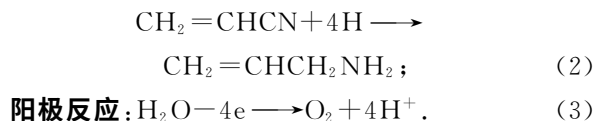


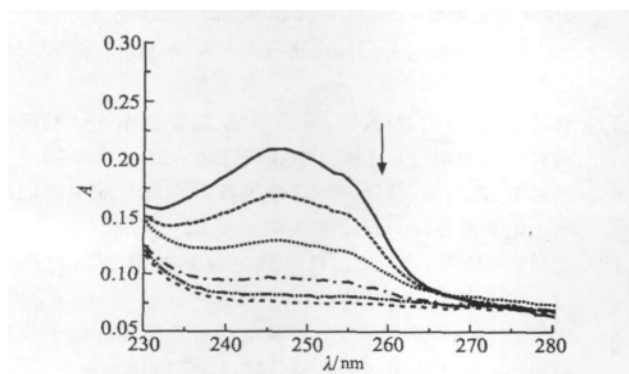
图1 丙烯腈电还原合成丙烯胺原理图

Fig. 1 The mechanism picture of changing acrylonitrile to allylamine by electrochemical reduction

2 结果与讨论

2.1 丙烯腈直接电还原生成丙烯胺

按 1.2 工艺条件进行电合成丙烯胺,隔 40 min 取样一次,并以蒸馏水作为空白对照,用紫外-可见分光光度计分别测定溶液在 246 nm 处的吸光值,如图 2 所示。



按箭头方向时间依次为 0, 40, 80, 120, 160, 200 min.

图2 阴极电解液的紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis optimum absorption spectrum of acrylonitrile

在丙烯腈电还原过程中,每隔一定时间移取阴极电解液,作紫外-可见吸收光谱跟踪分析,如图 2 所示。从图 2 中可以观察到:在 246 nm 处丙烯腈吸收峰随电解时间的延长逐渐减弱。这是由于随电解时间的延长丙烯腈被还原为丙烯胺,使其在 246 nm 处吸收减弱。

2.2 电流密度与支持电解质的浓度对丙烯腈转化率的影响

图 3 显示,在电流密度较低(3.5 mA/cm²)时,丙烯腈电解不完全,但电流密度过高(14.0 mA/cm²),槽电压升高,丙烯腈转化率降低,在电流密度为 10.5 mA/cm² 条件下,电解可达较高的转化率。

在其他条件不变的情况下,支持电解质浓度升高,溶液电阻减少,阴极电位会有所下降,有利于丙烯腈的还原和降低副反应。当支持电解质质量分数高于 4% 时,再增加其浓度,对溶液电阻影响不大。

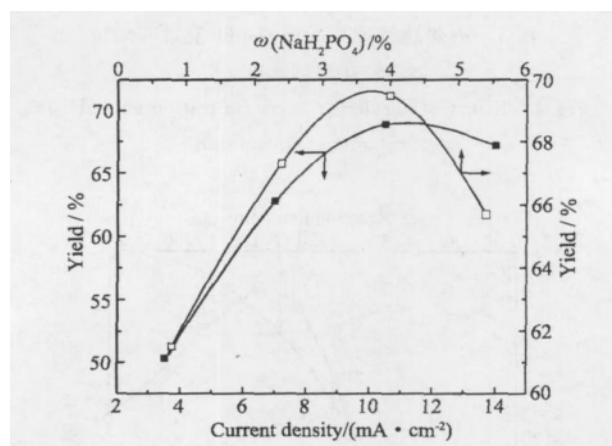


图3 电流密度与支持电解质的浓度对丙烯腈转化率的影响

Fig. 3 Effect of current density and electrolyte

2.3 丙烯腈浓度与阴极液 pH 值对丙烯腈转化率的影响

从图 4 可以看出,丙烯腈的转化率随丙烯腈浓度的增大呈现先增大后减小的趋势。这是由于丙烯腈的浓度太低,化学反应较慢,会导致极化增大,从而导致转化率的下降。而在高浓度的有机电解液中,由于副反应增多,转化率也有不同程度的下降。因此当丙烯腈质量分数在 2.3% 左右,丙烯腈的转化率也较高。

由化学反应可知,低 pH 值有利于电解反应的进行,所以低 pH 值时反应较快,转化率较高,见图 4。但随 pH 值逐渐降低, H⁺ 浓度增加,析氢电位降低,有利于氢气的析出反应,所以转化率有所下降。所以本实验采用 pH=3 的阴极液进行实验。

2.4 反应温度及电解时间对丙烯腈转化率的影响

从图 5 可以看出,随着反应温度的提高,丙烯腈的转化率先增加后减小,温度为 25 °C 时,丙烯腈的转化率

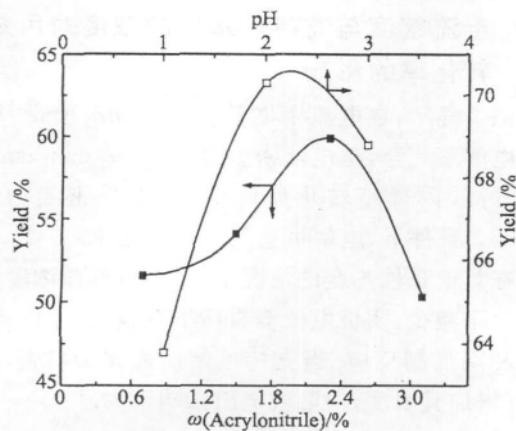


图4 丙烯腈浓度与阴极液 pH 值对丙烯腈转化率的影响

Fig. 4 Effect of acrylonitrile concentration and pH on acrylonitrile conversion

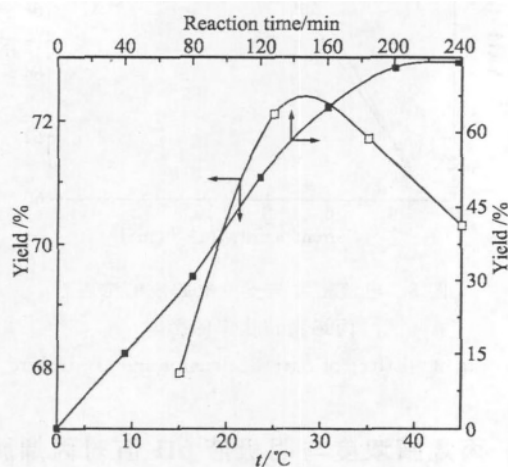


图5 反应温度及电解时间对丙烯腈转化率的影响

Fig. 5 Effect of temperature and reaction time on acrylonitrile conversion

最高为 72.1%。这是由于当温度升高时,溶液中离子的水合作用减弱、离子的迁移阻力减小、离子的热运动加剧、扩散速率加快、离子的浓度增大、同时膜的溶胀度变大、膜电阻减小加速了溶液的传热和传质过程,使得丙烯腈转化率提高。但温度太高会破坏膜的稳定性并且使副反应加速,使丙烯腈转化率降低。反应的最佳温度为 25 °C。随着时间的延长丙烯腈的转化率逐渐增大,反应 200 min,转化率已达 73.2%,继续反应至 240 min 转化率为 74.2%,转化率增长速度减缓。这是因为随着反应的进行,电解槽内的丙烯腈浓度下降,导致

产物的转化率增加开始减缓。

3 结 论

采用电化学的方法制备了丙烯酸,该工艺过程简单、收率高、污染小,符合传统化工向绿色化工发展的趋势,有良好的应用前景。通过上面的单因素实验,将合成的含硅 SBS 杂化双极膜作为隔膜,得出了电还原丙烯腈合成丙烯酸的最佳工艺条件为:阴极液 pH=3,丙烯腈的质量分数 2.3%,支持电解质磷酸二氢钠的质量分数为 4%,温度 25 °C,还原电流密度为 10.5 mA/cm²,反应时间为 200 min,丙烯腈的转化率为 73.2%。

参考文献:

- [1] 傅荣强,徐铜文,杨伟华. 双极膜中间界面层研究进展[J]. 膜科学与技术,2002,22(6):42-47.
- [2] Hsueh C H, Peng Y J, Wang C C. Bipolar membrane prepared by grafting and plasma polymerization[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 219: 1-13.
- [3] Zhang N, Peng S C, Huang C H, et al. Simultaneous regeneration of formic acid and carbonic acid from oxalate discharge by using electrodialysis with bipolar membranes (EDBM) [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 309: 56-63.
- [4] Lin T S F, Arul J, Brunet S, et al. Effect of bipolar membrane electrobasification on chitosanase activity during chitosan hydrolysis[J]. Journal of Biotechnology, 2008, 134: 305-311.
- [5] 郭岭志,施培俊,苟毅征,等. 一种新型膜技术——双极膜的特性及应用[J]. 环境科学导刊, 2008, 27(4): 17-19.
- [6] 谢鸿芳,陈巧平,薛岚,等. 双极膜技术在电合成中的应用[J]. 化学世界, 2009, 11: 693-696.
- [7] 董恒,王建友,卢会霞. 双极膜电渗析技术的研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(2): 217-222.
- [8] 唐宇,王晓琳,龚燕,等. 双极膜电渗析理论与应用的研究进展[J]. 化工进展, 2004, 23(10): 1107-1112.
- [9] 李娟,陈振,王鹏,等. 双极膜电渗析分离发酵液中 L-乳酸[J]. 生物加工过程, 2009, 7(6): 45-50.
- [10] 黄雪红,柯盛波,冀敏. 交联聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯双极膜的制备及其在电合成环氧丁二酸中的应用[J]. 应用化学, 2010, 27(11): 1306-1312.
- [11] 黄雪红,陈文坚,林埔,等. SBS 双极膜的制备及在成对电解合成乙醛酸中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(3): 93-96.

Application of SBS Bipolar Membrane in Electro-reduction of Acrylonitrile

OU Xiao-juan, HUANG Deng-bin, LI Bin-bin, HUANG Xue-hong*

(Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Allylamine is recovered from acrylonitrile solutions using SBS hybrid bipolar membrane electrodialysis (BMED) with two compartments. Effects of operation voltage, initial concentration of acrylonitrile, pH range and reaction temperature were studied. The results showed that graphite was used as anode electrode and lead was used as the cathode electrode, the water solution of 2.3% (by mass) acrylonitrile with pH=3 as cathodic electrolyte and the solution of 10% (by vol.) sulfuric acid as anodic electrolyte, 4% (by mass) sodium dihydrogen phosphate as supporting electrolyte, at 25 °C during the current density was 10.5 mA/cm² for 200 min, the yield of allylamine in the cathode chamber was up to 73.2%.

Key words: bipolar membrane; acrylonitrile; electroreduction; allylamine