

电渗析电解法生产无水乙醇

汤青云¹, 罗新湘¹, 钟桐生¹, 汤建国²

(1. 湖南城市学院 化学与环境工程系, 湖南 益阳 413000; 2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650204)

摘要:报道了以工业酒精为原料, 用离子交换膜电渗析电解法生产无水乙醇的原理和工艺. 采用该方法生产无水乙醇, 对环境友好, 产率达93%以上, 精制产品纯度超过部颁优级纯标准, 便于工业化生产.**关键词:**离子交换膜; 电渗析电解法; 无水乙醇; 生产**中图分类号:** O623.411 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-7304(2008)01-0046-03

无水乙醇是一种常用的有机溶剂和化学试剂. 目前, 无水乙醇生产一般采用生石灰法、分子筛法、苯(亦可用正戊烷或正己烷代替苯)三元共沸蒸馏法和干燥的阳离子交换树脂法^[1-4]. 这些生产方法, 或者使用有毒试剂, 或者有“废渣”、“废液”、“废气”产生, 对生态环境造成一定程度的影响. 为了解决无水乙醇生产中的环境污染问题, 本文探讨了用离子交换膜电渗析电解法生产无水乙醇的原理和工艺. 用该方法生产无水乙醇, 产品收率高、纯度高、无环境污染, 便于工业化生产.

1 实验部分

1.1 仪器设备与试剂

气相色谱仪(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司), 可控硅整流器, Abbe 折光计, 微型泵, 安培计, 阳离子交换膜(氢型), 钛板电极, 阴离子交换膜(氢氧型), 转子流量计, 镁粉、碘、NaOH(均为市售分析纯), 95%工业酒精, 常规分析仪器及分析试剂.

1.2 实验装置

工业酒精电渗析电解法生产无水乙醇装置见图1.

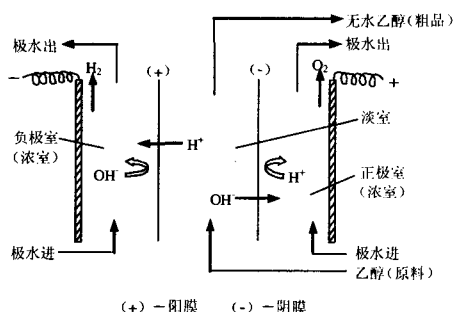


图1 电渗析电解法生产无水乙醇装置图

1.3 实验原理

电渗析法是在离子交换技术基础上发展起来的^[5]. 电渗析技术在给水水质淡化和NaOH生产^[6]方面已得到较为普遍的推广; 在综合利用和工业废水处理方面已得到广泛的重视, 笔者曾用电渗析电溶法处理废硬质合金, 分离合金组元, 制备碳化钨粉和金属钴粉^[7], 具有较好效果. 而用电渗析电解法生产无水乙醇, 尚未见文献报道.

电渗析电解法生产无水乙醇的原理, 是利用外加直流电场迫使乙醇中所含的水电离成 OH^- 和 H^+ , 来担负电流的传递任务; 利用阴、阳离子交换膜对溶液中离子的选择透过性, 使 OH^- 和 H^+ 在外加直流电场作用下, 透过阴膜和阳膜迁离乙醇, 进入正、负极室内, 使乙醇浓度不断提高, 最后得到无水乙醇.

1.4 生产操作

将原料乙醇通入电渗析电解器淡室(图1中间隔室), 两极室也分别通入95%乙醇作为极水, 并分别用微型泵保持一定流速, 然后接通直流电源, 控制一定的槽电压, 进行电解电渗析. 无水乙醇含量达99.7%后, 关闭电源, 停止电渗析电解, 放出无水乙醇于接受器中, 加入稍大于计算量的金属镁和微量碘(催化剂), 使水与金属镁(或乙醇镁)作用生成氢氧化镁, 除去无水乙醇中所含的微量水^[3,4]. 对充分除水后的粗品无水乙醇精馏, 蒸出头尾液, 得精制产品无水乙醇.

1.5 产品分析

实验制得的精制无水乙醇, 按GB678-65标准分析检测产品质量; 用山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司生产的气相色谱仪检测(GDX-101填充柱, 柱温恒温184℃, 载气氮气, 流量35 mL/min,

收稿日期: 2008-01-10

基金项目: 湖南城市学院科研基金资助项目

作者简介: 汤青云(1950-), 男, 湖南长沙人, 高级实验师, 主要从事有机化学教学、有机合成及化学应用研究.

进样量 5 μL , FID 检测器), 用浙江大学智能信息研究所 SSC-962 色谱仪数据处理机, 按面积归一法进行含量分析; 用国产 WAY 型 Abbe 折光计测定折光率。

2 结果与讨论

2.1 电流效率与导电性

用电渗析电解法生产无水乙醇时, 由于原料乙醇导电性不好, 槽电阻较大, 易导致电流效率低, 解决的方法有 2 种。其一是电渗析前在原料乙醇中加入适量 (一般为 1%) 的分析纯 NaOH, NaOH 在原料乙醇中离解成 OH^- 和 Na^+ , 改善了原料乙醇的导电性, 使电流密度增大, 电流效率提高, 而这些阴、阳离子在电渗析过程中, 最终会透过阴膜和阳膜, 分别迁入正、负极室, 不会影响产品无水乙醇的纯度。第二种方法是提高槽电压, 实际生产中, 一般将槽电压控制在 1.6~1.8 V, 初始状态时, 电流效率可达 85%~90%, 当乙醇浓度达到 99.5% 左右时, 电流效率将下降到 50% 以下, 然而由于原料乙醇中含水量只占 5%, 总耗电量仍较小。

2.2 离子交换膜

电渗析电解法生产无水乙醇的离子交换膜, 须采用孔隙度小, 不易渗漏, 机械性能、热稳定性及化学稳定性好的均相膜, 其选择透过性应大于 95%。电渗析膜还应具有较低的膜电阻, 阳膜宜采用氢型, 阴膜宜采用氢氧型, 以减小电压降, 提高电流效率。电渗析膜经长时间使用后, 也不会失效, 不须再生, 只须定期清洗, 除去沉垢, 其使用寿命一般可达 1~3 a。杜邦 Nafion 膜、旭硝子 Flemion 膜、旭化成 Acipex 膜都有数十年生产历史^[6], 已形成各具特色的数十种品种的系列产品, 可供选购。

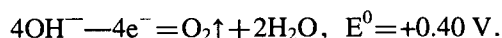
2.3 极水

电渗析槽极室内的极水也要采用 95% 的乙醇, 防止由于离子交换膜两边的乙醇 (与极水) 浓差大, 产生的扩散, 影响电渗析的效能及产品质量。作为极水的乙醇, 经长时间使用后, 杂质增多, 乙醇浓度下降, 酸碱度发生变化, 应定期蒸馏, 除水除杂后再使用。

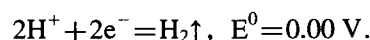
2.4 产物

在电渗析时, 电渗析槽内除了离子的迁移, 在极室内还有电极反应发生, 正极室内 OH^- 在阳

极上失去电子生成氧气和水:



负极室内, H^+ 在阴极上得到电子生成氢气:



这样, 整个电渗析电解法生产无水乙醇的过程, 就相当于将原料乙醇中所含的水电解, 除了得到产品无水乙醇外, 还能得到副产物氢气和氧气。

2.5 产率

在电渗析电解法生产无水乙醇的过程中, 电渗析器内除了离子的迁移和水的电离, 主要反应是正负极室内氧气和氢气的生成, 乙醇并不参与反应, 也不会消耗, 理论上粗产品无水乙醇的收率等于原料中乙醇含量, 即以 95% 乙醇为原料时产率达 95%, 实际生产中, 每 100 kg 原料乙醇, 完全去水并精馏后得到的试剂纯度无水乙醇 87 kg, 产率为 87%, 还得到无水乙醇头尾液 7.5 kg。总产率达 94.5%。

2.6 纯度

采用电渗析电解法生产无水乙醇时, 不只是水电离后生成的 OH^- 和 H^+ 能透过阴、阳膜迁入正、负极室, 其他可电离的杂质生成的阴、阳离子也同样能迁入极室, 所以采用此法生产的无水乙醇, 相对其他生产方法, 产品纯度较高, 无水乙醇的质量指标^[8]及试生产中精制产品无水乙醇的技术条件如表 1。

表 1 无水乙醇质量标准及产品技术条件

指标名称	质量指标 (GB678-65)			产品技术条件
	优级纯	分析纯	化学纯	
含量%(体积)大于或等于	99.5	99.5	99.5	99.95
不挥发物	0.000 5	0.001	0.001	0.000 2
游离酸(以醋酸计)/%	0.002	0.003	0.006	0.001
游离碱(以 NH_3 计)/%	0.000 1	0.000 2	0.000 5	0.000 05
丙酮和异丙醇	0.000 5	0.000 5	0.001	0.000 5
杂醇油	符合试验规定			合格
甲醇	0.02	0.05	0.20	0.015
水分/%	0.2	0.3	0.5	0.01~0.1
还原高锰酸钾	符合试验规定			合格
与水混合试验	符合试验规定			合格
硫酸试验	符合试验规定			合格

精制产品无水乙醇的折光率 $n_D^{20} = 1.361 0$, 与文献值一致。精制产品无水乙醇的液相色谱图及分析结果如图 2。

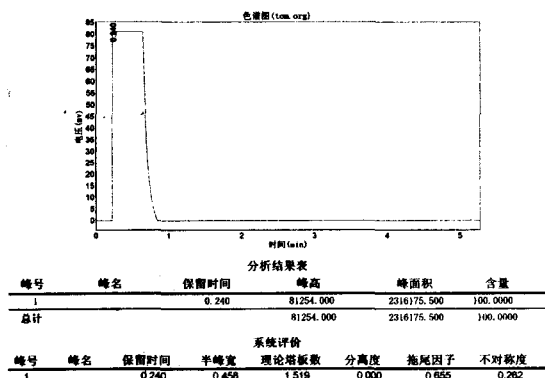


图2 无水乙醇液相色谱图及分析结果表

3 结束语

离子交换膜电渗析电解法生产无水乙醇,具有设备简单,操作方便,劳动强度小,产品收率及纯度高,对环境友好等特点,有极好的社会效益、经济效益和环境效益,适合于进行规模化工

业生产.

参考文献:

- [1]天津大学华东石油学院有机化学教研组. 有机化学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1978: 168, 443.
- [2]邢其毅, 徐瑞秋, 周政. 基础有机化学: 上册[M]. 北京: 人民教育出版社, 1980: 316.
- [3]吉林师大. 有机化学: 上册[M]. 北京: 人民教育出版社, 1979: 246.
- [4]奚关根. 有机化学实验[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 1995: 183.
- [5]清华大学给水排水教研组. 废水处理与利用[M]. 北京: 中国建筑出版社, 1978: 146-150.
- [6]程殿林. 离子膜法制碱生产技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 134.
- [7]汤青云, 段冬平. 电渗析电溶法处理废硬质合金回收金属钴和碳化钨[J]. 硬质合金, 2000, 17(3): 147-149.
- [8]化学工业出版社. 中国化工产品大全: 上册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 475.

The Production of Anhydrous Alcohol by the Way of Electrophoresis

TANG Qing-yun¹, LUO Xin-xiang¹, ZHONG Tong-sheng¹, TANG Jian-guo²

(1. Department of Chemical and Environmental Engineering, Hunan City University, Yiyang Hunan, 413000, China; 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, CAS, Kunming Yunnan, 650204, China)

Abstract: The principle and method of producible anhydrous alcohol by the way of ion-exchange membrane electrophoresis are reported. The percentage of anhydrous alcohol can reach more than 93%.

Key words: Ion-exchange membrane; electrophoresis; anhydrous alcohol; production

(责任编辑: 文瑞明)