

科研与开发

皂化膜萃取法制备环烷酸钕的研究

张秀莉¹ 万 雄² 张泽廷¹

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 中科院长春应用化学研究所, 长春 130021)

摘要:提出了一种在室温条件下,皂化膜萃取法合成稀土橡胶主催化剂环烷酸钕的新工艺,并对其影响因素和反应机理进行了研究。采用皂化萃取工艺,可提高 Nd^{3+} 的利用率,并可根据皂化率任意控制游离酸浓度。采用膜萃取工艺可减少环烷酸钕中的含水量,制得的环烷酸钕具有良好的二烯定向聚合活性。

关键词:膜萃取;环烷酸钕;皂化;制备

中图分类号:TQ028.8

文献标识码:A

Preparation of neodymium naphthenate by saponification and membrane extraction

ZHANG Xiu-li¹, WAN Xiong², ZHANG Ze-ting¹

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

Abstract: A saponification and membrane extraction method for preparation of neodymium naphthenate at room temperature is put forward. Factors influencing the process and reaction mechanism were studied. By saponified extraction process, not only the utilization rate of neodymium ion can be increased, but also free acid content can be controlled discretionarily. And with the membrane extraction process, water in neodymium naphthenate can be decreased. The saponification and membrane extraction process is a combination of the above processes. The product has good catalytic property for the formation of diene stereospecific polymers.

Key words: membrane extraction; neodymium-naphthenate; saponification; preparation

由于稀土顺丁橡胶的分子链结构规整度高,加工性能和硫化胶力学性能好,尤其是耐磨性、抗疲劳性、生热性和抗湿滑性等方面均优于镍系顺丁橡胶(NiBR)、钛系顺丁橡胶(TiBR)、钴系顺丁橡胶(CoBR)等传统型顺丁橡胶(BR),正越来越受到人们的重视。钕的羧酸盐在合成稀土顺丁橡胶中的主催化剂,具有良好的催化活性^[1],其制备方法主要有分解法和萃取法,其中萃取法操作较简便。关于羧酸萃取稀土已有许多研究报道^[2~4],但作为催化剂使用的稀土羧酸盐,却有其特殊要求:萃取剂采用的不同稀释剂;不能加入高碳醇等助溶剂;羧酸钕中游离酸浓度与羧酸钕的浓度比值小于 0.5。此外羧酸钕中含水率也有一定的要求,水在聚合过程中具有两重影响^[5]。关于钕系顺丁橡胶中的水对催化活性的

影响未见报道,而钕系顺丁橡胶合成使用的催化剂与镍系顺丁橡胶合成使用的催化剂,除了主催化剂钕盐不同外,其余方面均相同或相似,所以控制羧酸钕中的含水率是非常重要的。

钕的羧酸盐中,催化活性较高的是环烷酸钕,而目前环烷酸钕的合成多是采用加热萃取法^[6,7]。该法的缺点是需要一定的加热设备并消耗热能,钕的收率不高,操作不易控制和产品夹带少量的水。

新型的固定膜界面萃取技术使反应过程在微孔膜表面进行,不存在通常液-液萃取过程中液滴的分散和再聚合过程,避免了两相间互相夹带的问题^[8~11]。笔者在室温条件下,采用一种新型的皂化膜萃取技术对合成环烷酸钕的工艺进行了研究,并探讨了环烷酸钕的萃取合成机理。

收稿日期:2002-06-18

作者简介:张秀莉,女,1963年生,在职博士生,副教授,从事萃取和膜分离方面的研究;张泽廷,男,1946年生,博士,教授,博导,主要从事萃取方面的研究。

1 实验部分

1.1 试剂

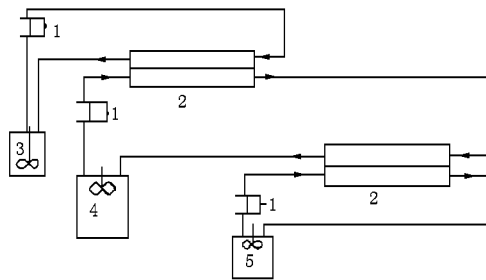
Nd_2O_3 (纯度 $\geq 99\%$), 珠江冶炼厂, 用盐酸溶解后, 在 pH 值 4~5 条件下水解除杂, 得到 NdCl_3 溶液备用, 其浓度用标准 EDTA 溶液标定; 环烷酸(HA), 密度 0.9663 g/ml (上海长风化工厂), 分析浓度 3.7 mol/L, 用汽油稀释后, 作为有机溶剂, 其浓度用 NaOH 标准溶液标定; 其他试剂均为分析纯。

1.2 分析方法

水相采用 EDTA 络合滴定法。有机相采用过量 EDTA 反萃 Nd^{3+} , 用标准锌溶液滴定过量 EDTA, 计算得出 Nd^{3+} 浓度。

1.3 实验装置

所采用的实验流程见图 1。NaOH 溶液、 NdCl_3 溶液和环烷酸有机溶剂均呈循环流动。有机溶剂先与 NaOH 溶液在第一个膜接触器中发生反应, 再与 NdCl_3 溶液在第二个膜接触器发生反应。各储槽采用磁力搅拌, 任意时刻浓度均匀。测定各储槽溶液的浓度随时间的变化情况。膜材料为厚度 200 μm , 孔径 30 μm , 孔隙率 70%~80% 的聚丙烯平板膜 (自制), 有效膜面积约 60 cm^2 。



1—计量泵; 2—膜反应器; 3—NaOH 溶液储槽;
4—有机溶液储槽; 5— NdCl_3 料液储槽

图 1 膜萃取实验流程

2 结果与讨论

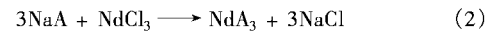
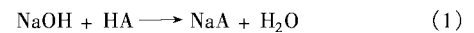
2.1 反应机理实验

在室温条件下, 反应器中进行 4 种反应方式实验: ①先加入环烷酸-汽油有机溶液, 再加入 NdCl_3 溶液, 搅拌下加入 NaOH 溶液 (文献 [6] 的反应方式); ②先加入环烷酸-汽油有机溶液和 NaOH 溶液, 不搅拌, 再加入 NdCl_3 溶液, 然后一起搅拌; ③先加入环烷酸-汽油有机溶液和 NaOH 溶液, 充分搅拌混合后, 再加入 NdCl_3 溶液, 搅拌进行反应; ④先加入环烷酸-汽油有机溶液和部分 NaOH 溶液, 充分搅

拌, 加入计量的 NdCl_3 溶液, 继续搅拌。然后滴加剩余的 NaOH 溶液, 再加入计量的 NdCl_3 溶液。

试验结果表明第 1、2 两种反应方式都因局部碱过量而使 NdCl_3 水解, 出现大量的 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ 沉淀。这种沉淀在剧烈搅拌下, 经过长时间后有部分消失, 但仍有一定量的微粒状物被油包裹, 分散在水相中, 最后形成界面物存在于相界面。这可能是文献 [6] 中的工艺需加热和收率不高的原因。

第 3、4 种加料方式与第 1、2 种有实质不同, 它主要是先发生皂化反应, 生成的环烷酸钠 (NaA), 再与 NdCl_3 发生反应。反应方程式如下 (HA 为环烷酸):



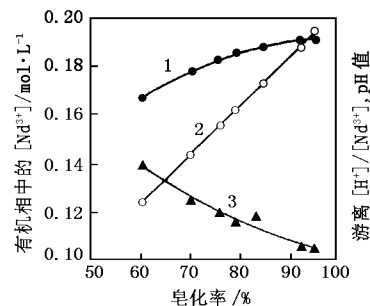
该反应反应时间短, 两相清亮, 无界面物。经检测, 分相后的有机相中仍含有少量水。

以上实验结果使得有可能采用膜萃取工艺合成环烷酸钕。首先, 反应后的两相溶液清亮, 无界面物, 不会堵塞膜微孔; 其次, 有机溶剂可以与微量 NaOH 溶液、 NdCl_3 溶液交替反应, 不产生沉淀。

2.2 皂化率实验

皂化率实验在室温下进行。将配好的环烷酸-汽油有机溶液加入到反应器中, 然后加入一定量的 NaOH 溶液混合, 进行皂化反应, 反应完成后, 加入一定量的 NdCl_3 溶液混合, 反应一定时间, 静止分相, 移去水相, 取样分析。

采用氨水和 NaOH 溶液作为皂化试剂进行萃取实验, 得到皂化率对有机相中 Nd^{3+} 浓度、游离 $[\text{H}^+]/[\text{Nd}^{3+}]$ 及平衡水相 pH 值的影响规律相似。如图 2 所示。



1—pH 值; 2—有机相 $[\text{Nd}^{3+}]$; 3—游离 $[\text{H}^+]/[\text{Nd}^{3+}]$

图 2 皂化率对萃取的影响

实验结果都是随着皂化率的升高, 有机相 $[\text{Nd}^{3+}]$ 的浓度增加, 平衡水相 pH 值升高, 有机相中游离 $[\text{H}^+]/[\text{Nd}^{3+}]$ 比值降低, 且钕的萃取量基本等

于皂化量的 1/3。亦即 $n(\text{Nd}):n(\text{Na})=1:3$ 发生反应(见表 1)。所以控制皂化率,即可控制有机相中 Nd^{3+} 的浓度,即控制环烷酸钕中游离酸浓度 $[\text{H}^+]$ 与环烷酸钕的浓度 $[\text{Nd}^{3+}]$ 比值。由于氨水的挥发性,使得浓度的标定和加入量的准确控制较难。为了准确控制皂化剂用量,以后的实验都是采用 NaOH 溶液进行皂化反应。

表 1 皂化率与萃取量关系

| 皂化率/ % | 有机相中 $[\text{Na}^+]/$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 平衡有机相中 $[\text{Nd}^{3+}]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $[\text{Na}^+]/[\text{Nd}^{3+}]$ |
|-----------|---|---|----------------------------------|
| 60.5 | 0.3694 | 0.1232 | 2.998 |
| 70.4 | 0.4296 | 0.1435 | 2.994 |
| 75.9 | 0.4631 | 0.1546 | 2.996 |
| 79.2 | 0.4834 | 0.1613 | 2.997 |
| 84.6 | 0.5158 | 0.1720 | 2.999 |
| 92.3 | 0.5628 | 0.1876 | 3.000 |
| 94.9 | 0.5788 | 0.1933 | 2.991 |

当皂化率较低时,可得到均一的有机相,当皂化率大于 85% 时,有机相出现新相,加入 NdCl_3 溶液,有机相萃取 Nd^{3+} 后,新相随即消失。这可能是由于环烷酸钕在环烷酸-汽油中的溶解度大于环烷酸钠溶解度的缘故。实验可观察到,有机相中存在过多的环烷酸钠时有明显的增稠作用,所以一次皂化率不宜太高。

2.3 NdCl_3 膜萃取实验

按反应计量比,将各种反应料液加入到储槽中,环烷酸-汽油有机溶液、 NdCl_3 溶液和 NaOH 溶液的体积比为 1:0.25:2。初始环烷酸浓度为 1.026 mol/L。用图 1 的实验装置进行实验,实验结果列于图 3 和表 2 中。

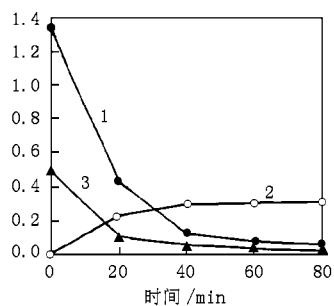
1— NdCl_3 ; 2— NdA ; 3— NaOH

图 3 储槽溶液浓度随时间的变化

由图 3 可见,随着反应时间的增加,储槽中的反应物浓度逐渐减少,产物的浓度逐渐增加。由于反

应初传质推动力较大,反应速度快,浓度变化率大;随着反应时间的进行,传质推动力减小,浓度变化平缓。由表 2 可见,反应产物环烷酸钕完全可以达到催化剂用环烷酸钕的要求,有机相游离环烷酸与环烷酸钕的比值小于 0.5。

由于膜接触器的膜面积有限,反应时间略长。如果改用中空纤维膜接触器,可望缩短反应时间。

表 2 膜槽溶液浓度随时间的变化

| 初始环烷酸 浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 皂化率/ % | 初始 NdCl_3 浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 萃取率/ % | 游离 $[\text{H}^+]/[\text{Nd}^{3+}]$ |
|---|-----------|--|-----------|------------------------------------|
| 1.026 | 93 | 1.34 | 94.8 | 0.23 |
| 1.026 | 90 | 1.34 | 93.2 | 0.28 |
| 1.026 | 95 | 1.34 | 96.7 | 0.17 |
| 1.026 | 92 | 1.34 | 95.2 | 0.21 |

2.4 催化活性实验

由表 3 可知,用此方法制备的环烷酸钕聚合丁二烯具有与文献[7]相同的催化活性。

表 3 环烷酸钕的催化活性

| 反应率/ % | 聚丁二烯 黏度/ $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ | 顺-1,4 聚丁 二烯含量/% | 顺-1,2 聚丁 二烯含量/% | 反-1,4 聚丁 二烯含量/% |
|-----------|---|--------------------|--------------------|--------------------|
| 96.2 | 7.0 | 97.9 | 0.9 | 1.2 |
| 95.5 | 6.9 | 97.8 | 0.9 | 1.3 |
| 95.6 | 7.1 | 97.9 | 0.9 | 1.2 |

注:聚合条件同文献[7]。

3 结论

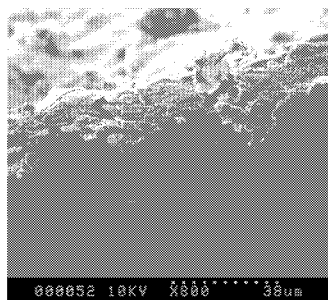
在室温条件下,用膜皂化萃取法成功合成了环烷酸钕。采用皂化萃取工艺,可提高 Nd^{3+} 的利用率,并可根据皂化率任意控制游离酸浓度。制得的环烷酸钕具有良好的催化活性。

参考文献

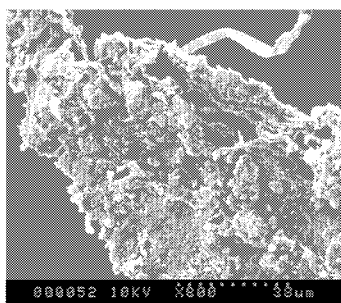
- [1] 姜连生,乔三阳.发展稀土顺丁橡胶符合国情[J].合成橡胶工业,1992,15(6):321
- [2] 彭安,戴植容,王长祥,等.环烷酸萃取分离混合稀土中的钆[A].见:中国科学院长春应用化学研究所著.稀土化学论文集[C].北京:科学出版社,1982.39~49
- [3] 李沅英,张迈生,扬燕生.叔碳酸 Versatic 10 对稀土的萃取(I):Versatic 10 在有机溶剂中聚合度的研究[J].中山大学学报(自然科学版),1981,3:93~97
- [4] 杨燕生,梁协池,黄伟民,等.叔碳酸 Versatic 10 对稀土的萃取(II):斜率法研究 Versatic 10 对钆和铈的萃取反应[J].中山大学学报(自然科学版),1981,3:98~103

(下转第 28 页)

降低,表面凹凸不平,表面积增大,使其整体结构受到破坏。同时纤维素纤维也受到微生物的作用,纤维直径变小甚至断裂。其结果是强度明显下降,直至完全丧失强度,最终导致地膜碎裂为小块残膜。图 10(a)和图 10(b)为降解前后地膜(断面)的电镜照片。从图 10(a)可以看出,由于淀粉经糊化后与黏胶相容性好,使淀粉和纤维素纤维之间产生一定的牵连作用,因此在图中的断面呈较多的撕裂痕迹,而无尖锐的断口和明显的空洞,这表明了地膜具有良好的柔塑性。由图 10(b)可以看出,由于淀粉和纤维素均可被微生物所降解,随着降解时间的延长,地膜的内部结构变得愈来愈蓬松,以至丧失强度,从而易于碎裂。



(a)



(b)

图 10 降解前后地膜(断面)的电镜照片

3 结论

(1)以自制的蔗渣浆粕为主要原料,配以适量的棉浆粕,通过研究制备黏胶时 NaOH 用量、CS₂ 用量、溶解用水量、黄酸化条件等对黏胶品质的影响,确定制备黏胶的最佳工艺为:NaOH 用量为 45%,CS₂ 用量为 35%,溶解用水量为 1:(12~13),黄酸化时空度为 0.06~0.08 MPa。

(2)通过研究成膜过程中凝固浴 H₂SO₄ 浓度、脱硫浴 NaOH 浓度、增塑剂用量等对薄膜物理强度的影响,确定成膜的最佳工艺为:凝固浴 H₂SO₄ 质量浓度为 180 g/L,脱硫浴 NaOH 质量分数为 10%,甘油质量用量为 8%。

(3)在优化的工艺条件下,制得的地膜的性能指标为:厚度 0.021 mm,定量 22.25 g/m²,抗张强度 5.28 N·(15 mm)⁻¹,伸长率 27.11%,透明度 88.87%。

(4)降解试验表明地膜埋于土壤中 6 周后质量损失达 67.84%,此时强度几乎为零,10 周后残膜基本消失,可完全降解。通过扫描电镜可以观察到,随着降解时间的延长,由于受土壤中微生物的作用,地膜表面和内部结构受破坏程度逐渐增大,最终导致地膜碎裂为小块残膜。

参考文献

- [1] Lamers J, Bruentrup M, Buerkert A. The profitability of traditional and innovative mulching techniques using millet crop residues in the West African Sahel[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 1998, 67(1):23
- [2] 封俊.可降解农用地膜的研究进展[J]. *现代化工*, 1990(2):8~15
- [3] 李铁骑,等.淀粉填充塑料研究的进展[J]. *高分子通报*, 1994(4):241~246
- [4] 许少石,等.黏胶纤维浆粕制造[M].北京:纺织工业出版社,1983
- [5] Zhang Lina, Yang Guang, Fang Wei. Regenerated cellulose membrane from Cuoxam/Zincxeme blend[J]. *J Membrane Science*, 1991, 56(2):207
- [6] Kim B M. Membrane-based solvent extraction for selective removal and recovery of metals[J]. *J Membrane Sci*, 1984, 21:5~19
- [7] Dahuron L, Cussler F L. Protein extractions with hollow fibers[J]. *AIChE J*, 1988, 34(1):130~136
- [8] Prasad R, Sirkar K K. Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow-fiber modules[J]. *AIChE J*, 1988, 34(2):177~187
- [9] Baudot A, Flourey J, Smorenburg H E. Liquid-liquid extraction of aroma compounds with hollow fiber contactor[J]. *AIChE J*, 2001, 47(8):1780~1793

(上接第 23 页)

- [5] 黄健.镍催化体系丁二烯溶液聚合过程中水的作用及其应用[J]. *石化技术*, 1995(4):219~220
- [6] 王佛松,沈之荃,陈文启,等.直接萃取法制备环烷酸稀土盐[A].见:中国科学院长春应用化学研究所著.稀土催化合成橡胶文集[C].北京:科学出版社,1980.381~387
- [7] 杨继华,逢束芬,龚志.改进的直接萃取法制备环烷酸铵[J]. *应用化学*, 1996, 13(4):117~118