

文章编号:1674-2869(2014)012-0034-05

醇析法合成过碳酸钠的工艺条件

易 琼¹, 邹 彬^{2,3}, 欧阳贻德^{2,3*}, 钟季良^{2,3}, 金士威^{2,3}

1. 湖北大学化学化工学院, 湖北 武汉 430062; 2. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;
3. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074

摘 要:研究了常温下醇析法合成过碳酸钠的工艺条件,通过单因素法考察了反应温度、反应时间、溶剂用量、原料配比、原料加入时间等因素对产品过碳酸钠活性氧含量与收率的影响。结果表明,反应温度对产品的影响最大,反应时间次之,原料配比与加入时间有一定影响,溶剂的用量影响较小,但是必不可少。得到的适宜工艺条件为:过氧化氢与碳酸钠物质的量比 1.5,反应温度 18 ℃,反应时间 60 min,原料加入时间 15 min,乙醇用量为液量总体积的 60%。

关键词:过碳酸钠;合成;醇析法;过氧化氢

中图分类号:TQ131.12

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.012.007

0 引 言

过碳酸钠是由碳酸钠和过氧化氢复合形成的一种新型氧系漂白剂。它遇水释放出氧原子而呈现出漂白、杀菌作用,分解生成的产物碳酸钠能提高水中 pH 值,降低硬水中钙、镁离子,使水软化;而且它具有无臭、无毒、无污染,水溶性好,去污力强等优点,是国际环保型清洁用品的重要原料,在合成纤维的洗涤、食品餐具的消毒、水果的保鲜等方面应用日益广泛。在纺织、洗涤、造纸、医疗、食品、电镀等行业具有广泛的应用^[1-4],是一种开发利用前景广阔的无机精细化工产品。

过碳酸钠的制备工艺可以分为干法和湿法两大类,除德国外,几乎所有过碳酸钠生产厂家都采用湿法工艺。湿法工艺主要包括低温结晶法、连续结晶法、溶剂法、喷雾干燥法^[5-7]和常温结晶法^[1]等。目前国内外生产过碳酸钠的主流工艺是低温结晶法,在 0~5 ℃低温条件下进行反应,生成的过碳酸钠经离心分离、干燥得成品。笔者在湿法工艺基础上,探索常温下溶剂法中的醇析法合成过碳酸钠的工艺,探讨反应时间、反应温度、原料加入时间、原料配比、溶剂用量等因素对过碳酸钠产品的收率及活性氧含量的影响,以确定最佳工艺条件。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

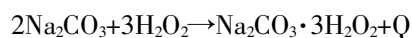
1.1.1 主要仪器 等压分液漏斗;三颈烧瓶;85-

2 型恒温磁力搅拌器,上海司乐仪器厂;ME802E 型电子天平,梅特勒托利多公司;101-OES 型电热鼓风干燥箱,北京市永光明医疗仪器厂;SHZ-D (Ⅲ)型循环水式真空泵,巩义市予华仪器厂。

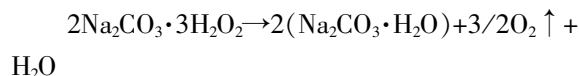
1.1.2 试剂 无水碳酸钠、30%过氧化氢、无水乙醇,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;高锰酸钾(KMnO₄),分析纯,杭州萧山化学试剂厂;浓硫酸,分析纯,武汉市水果湖化工厂;硅酸钠,分析纯,天津市登封化学试剂厂;硫酸镁,优级纯,上海试剂四厂;草酸钠,分析纯湖南湘中化学试剂采供站。

1.2 原理

碳酸钠和双氧水在一定条件下反应生成过碳酸钠:



该反应为放热反应,所得过碳酸钠的理论活性氧含量为 15.28%,依据中华人民共和国化工行业标准 HG/T2764-1996,工业过碳酸钠产品一等品的活性氧含量应 $\geq 13.0\%$ 。但是过碳酸钠稳定性差,在高温、高湿或存在重金属离子和其它杂质污染时,容易发生分解反应,导致活性氧含量降低,主要副反应为:



1.3 方法

称取无水碳酸钠 10 g 于烧杯中,加去离子水并充分搅拌使其溶解,再将溶液倒入三颈烧瓶内,

收稿日期:2014-11-06

基金项目:湖北省自然科学基金项目(2014CFB774)

作者简介:易 琼(1972-),女,湖北武汉人,实验师。研究方向:无机盐新工艺开发。*通信联系人

烧瓶置于恒温磁力搅拌器上的水槽中. 然后向烧瓶内加入 0.75 g 硅酸钠和 0.25 g 硫酸镁的混合物, 搅拌混匀. 调节温度至实验设定值. 根据 Na_2CO_3 与 H_2O_2 物质的量之比称取 30% 过氧化氢至分液漏斗. 边搅拌边向三颈烧瓶中滴加 30% 过氧化氢, 注意控制过氧化氢的滴加速度, 之后往烧瓶中加入一定量的无水乙醇. 同时控制三颈烧瓶内溶液温度低于 30 ℃, 反应 60 min. 反应结束后, 静置 30 min, 真空抽滤, 收集滤饼于 50 ℃ 烘箱中干燥 4 h. 称重后用于分析活性氧质量含量, 计算产品收率.

1.4 活性氧质量含量分析

采用化学分析方法测定过碳酸钠的活性氧质量含量. 准确称取试样 0.10~0.20 g (精确至 0.000 2 g) 3 份于 250 mL 锥形瓶中, 分别加入 60 mL 水使之溶解, 再加入 15 mL 2 mol/L H_2SO_4 溶液, 水浴加热至 75~80 ℃, 用 KMnO_4 标准溶液滴定至溶液呈粉红色并在 30 s 内不消失. 按下式计算活性氧含量与收率.

$$\text{活性氧含量} = [4CV / (1\ 000\ m)] \times 100\% \quad (1)$$

式中: V —消耗的 KMnO_4 标准溶液体积, mL;

C — KMnO_4 标准溶液浓度, mol/L;

m —试样质量, g.

$$\text{活性氧含量} = [5CVMm - 1 / (2\ 000\ mm - 2\omega)] \times 100\% \quad (2)$$

式中: V —消耗的 KMnO_4 标准溶液体积, mL;

C — KMnO_4 标准溶液浓度, mol/L;

M —过氧化氢摩尔质量, g/mol;

m_2 —实验中所称取的过氧化氢溶液质量, g;

ω —过氧化氢溶液质量分数;

m —所称取的产品质量, g;

m_1 —产品总质量, g.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对合成过碳酸钠的影响

反应温度对合成过碳酸钠十分重要. 温度较高时, 过氧化氢分解明显, 原料消耗增加, 产物组成不稳定. 传统的醇析法通常在低温条件下 (0~5 ℃) 进行. 然而, 创造低温条件需要耗能, 尤其在夏季环境温度较高时, 能耗更高. 为达到节能的目的, 研究了常温条件下的生产工艺, 实验中其它因素不变, 在 12、15、18、21、24 ℃ 五个不同反应温度下合成过碳酸钠, 得到的产品质量分别为 10.53、11.02、11.82、11.51、9.75 g, 分析其活性氧质量含量并计算产品收率, 得到图 1.

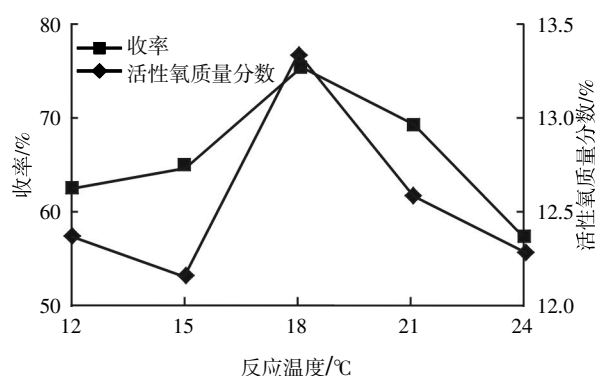


图 1 反应温度对合成过碳酸钠的影响

Fig. 1 The influence of reaction temperature on the synthesis of sodium percarbonate

由图 1 可知, 随着反应温度的升高, 产品收率和活性氧质量含量呈现先升后降的趋势, 在 18 ℃ 时产品收率和活性氧含量达到最大值. 实验中观察到, 反应速率较快, 过氧化氢滴加完时已有部分产品从溶液中结晶析出. 此时的产品不太稳定, 尤其固液共存时产品明显分解. 温度较低时, 产品的生成速率或多或少地受到抑制, 部分过氧化氢在未反应时自身分解, 造成产品收率和活性氧含量较低. 温度较高时, 温度对产品的影响明显增大, 超过 20 ℃ 之后, 产品收率和活性氧含量均急剧下降. 综合考虑, 18 ℃ 左右是合成过碳酸钠的适宜反应温度.

2.2 原料摩尔比对合成过碳酸钠的影响

原料摩尔配比是指合成过碳酸钠时过氧化氢与碳酸钠用量的摩尔比. 过氧化氢比例过低, 会导致产品中活性氧含量太低, 无法满足生产要求. 过氧化氢比例过高, 会由于自身分解而增加成本; 实验中其它因素不变, 分别选择 1.3、1.4、1.5、1.6、1.7 五个不同的摩尔配比合成过碳酸钠, 得到的产品质量分别为 10.13、9.86、11.82、10.85、11.42 g, 分析其活性氧质量含量并计算产品收率, 得到图 2.

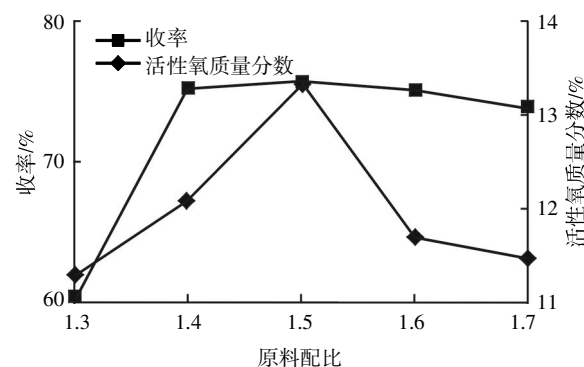


图 2 原料酸比对合成过碳酸钠的影响

Fig. 2 The influence of molar ratio of raw materials on the synthesis of sodium percarbonate

从图 2 可知,随着原料配比增加,产品收率呈先升后降趋势,活性氧质量含量起初有较大提升,随后趋于稳定.由此表明,原料配比存在一个最佳值,低于此值,则产品中活性氧含量无法达到生产要求,得不到合格产品;高于此值,则由于原料的自身分解,额外增加成本,造成不必要的投入.原料配比达到 1.5 时产品活性氧含量基本稳定,不再有较大变化,产品收率达到最大值,因为碳酸钠用量固定,此时产品已达到最大产量,配比高于 1.5 之后,过量的过氧化氢自身分解,产品的收率也随之下降.因此选择原料配比为 1.5.

2.3 原料加入时间对合成过碳酸钠的影响

其它因素不变,仅选择原料加入时间为 10、15、20、25、30 min,得到过碳酸钠的质量分别为 11.74、11.82、11.27、10.64、9.95 g,分析其活性氧含量并计算产品收率,得到图 3.

由图 3 可知,随着原料加入时间的延长,产品收率和活性氧含量均呈现先升后降的趋势,在 15 min 时达到最大值.可能是由于碳酸钠和过氧化氢的反应是放热反应,如果过氧化氢滴加过快,会使反应过于剧烈放出大量的热,导致体系温度急剧上升,加速过氧化氢自身分解,最终导致产品收率和活性氧含量下降;由于过氧化氢存在自身分解,加料时间过长,可使参与反应的过氧化氢有效含量减少,也会导致产品活性氧含量降低.加料超过 15 min 之后,活性氧含量和收率有所降低,由于此时产品质量的下降主要在于过氧化氢的自身分解,因此收率的下降程度与活性氧含量相比要高.综合考虑,原料加入时间以 15 min 为宜.

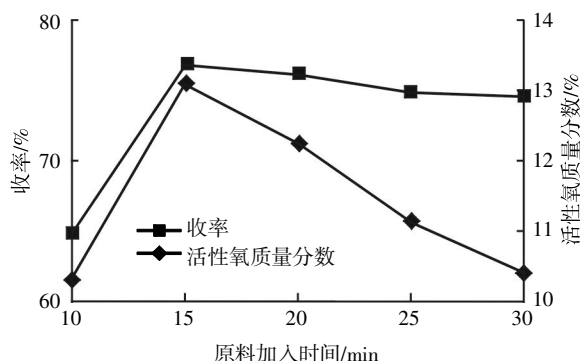


图 3 原料加入时间对合成过碳酸钠的影响

Fig. 3 The influence of raw material adding time on the synthesis of sodium percarbonate

2.4 反应时间对合成过碳酸钠的影响

如果反应时间过短,过碳酸钠未充分结晶析出,那么产品的收率会降低;如果反应时间过长,由于反应原料过氧化氢存在自身分解反应,而产

物过碳酸钠也不稳定,容易发生分解,同样会造成收率和活性氧含量降低.其它因素不变,选择 40、50、60、70、80 min 五个不同的反应时间合成过碳酸钠,实验得到的质量分别为 9.99、10.94、11.82、10.18、9.40 g,分析其活性氧质量含量并计算产品收率,得到图 4.

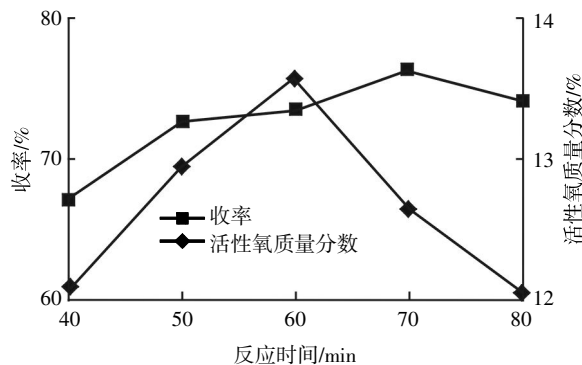


图 4 反应时间对合成过碳酸钠的影响

Fig. 4 The influence of reaction time on the synthesis of sodium percarbonate

由图 4 可知,随着反应时间增加,产品收率呈先升后降的趋势,至 60 min 时达到最大值;活性氧含量持续增加,至 70 min 后略有降低.与温度相比,反应时间对产品活性氧含量和收率的影响较小.产物过碳酸钠是碳酸钠与过氧化氢的络合物,分子间以氢键相结合,因此需要一定的反应时间,以便使反应物充分成键,提高产品收率和活性氧含量.如果反应时间过长,产品会部分分解,使产品收率降低.相比之下,活性氧含量降低较收率而言延后.反应 70 min 时反应达到最大限度,之后活性氧含量也开始减少.综合考虑,反应时间应取 60 min 为宜.

2.5 溶剂体积分数对合成过碳酸钠的影响

向反应体系加入无水乙醇是为了使产物过碳酸钠从溶液中充分结晶.乙醇加入量过少,过碳酸钠结晶不充分,会使产品的收率降低;但乙醇加入量也不是越多越好,只要超出某一限度,就不会再提高产品质量,同时成本也随之增加.实验以总液量为参考标准,其它因素不变,分别选择 30%、40%、50%、60%、70% 五个不同的溶剂体积分数合成过碳酸钠,得到的产品质量分别为 11.79、11.56、11.59、11.87、11.86 g,分析其活性氧质量含量并计算产品收率,得到图 5.

由图 5 可知,随着溶剂体积分数增加,活性氧含量起初有所上升,中期较稳定,最后降低.产品收率的变化与之类似,不过增加速率较慢.溶剂体积分数的变化对产品质量的影响不显著,体积分

数增加一倍,收率与活性氧含量达到最高,只分别增加 2%与 0.4%。体积分数超过 60%后,由于产品的分解,活性氧含量和收率急剧下降。因此,生产中乙醇用量以总液量的 60%较为适宜。

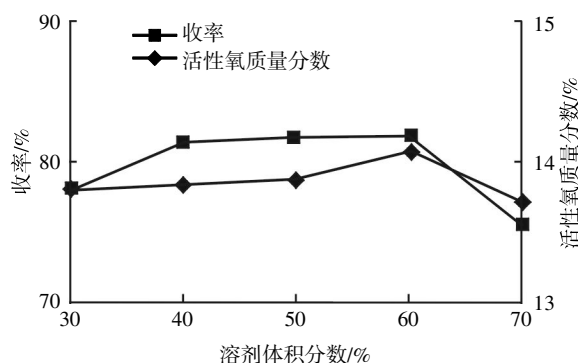


图 5 溶剂体积分数对合成过碳酸钠的影响

Fig. 5 The influence of solvent volume fraction on the synthesis of sodium percarbonate

3 结 语

a. 研究了常温下醇析法合成过碳酸钠的工艺条件,结果表明:反应温度对产品质量的影响极其明显,温度较高时,产品质量较低;反应时间、原料配比与加入时间对产品质量也有一定影响;溶剂的作用不可忽视,但是溶剂的用量对产品质量的影响较小。

b. 得到适宜的工艺条件为:过氧化氢与碳酸钠的物质的量比 1.5,原料加入时间 15 min,反应时间 60 min,反应温度 18 ℃,乙醇的用量为总液量体积的 60%。

致 谢

感谢湖北省科技厅的资助。

参考文献:

[1] 潘鹤林,宋新杰,田恒水.常温结晶法过碳酸钠制备工艺研究[J].无机盐工业,1999,31(4):3-5.

PAN He-lin, SONG Xin-jie, TIN Heng-shui. Study on preparation process of sodium percarbonate using ambient temperature crystallization method [J]. Inorganic Chemicals Industry, 1999, 31(4): 3-5. (in Chinese)

[2] 马艳然,韩玲芹.常温下过碳酸钠制备的研究[J].化学世界,2002(8):398-400.

MA Yan-ran, HAN Ling-qin. Study on the preparation of sodium percarbonate at ambient temperature [J]. Chemical World, 2002 (8): 398-400. (in Chinese)

[3] 王卫兵,赵跃强,孙鸿.过碳酸钠生产的最佳工艺条件研究[J].应用化工,2010,39(8):1215-1217.

WANG Wei-bing, ZHAO Yue-qiang, SUN Hong. Study on optimal technological condition of sodium percarbonate [J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39 (8): 1215-1217. (in Chinese)

[4] 李纪华,薛焜坤,何坚.过碳酸钠降解水相中罗丹明 B 的实验研究[J].环境工程,2012,30(增):176-178.

LI Ji-hua, XUE Yun-kun, HE Jian. Study on the degradation of Rhodamine B by sodium percarbonate [J]. Environmental Engineering, 2012, 30(S): 176-178. (in Chinese)

[5] 王香爱,陈养民.过碳酸钠的合成与应用[J].纯碱工业,2006(4):7-9.

WANG Xiang-ai, CHEN Yang-min. Synthesis and application of sodium percarbonate [J]. Soda Industry, 2006(4): 7-9. (in Chinese)

[6] 崔小明.过碳酸钠的生产技术进展[J].杭州化工,2009,39(2):1-4.

CUI Xiao-ming. Production technology progress in sodium percarbonate [J]. Hangzhou Chemical Industry, 2009, 39(2): 1-4. (in Chinese)

[7] 崔小明,李明.过碳酸钠的应用及生产技术进展[J].化工科技市场,2010,33(7):20-25.

CUI Xiao-ming, LI Ming. Application and production technology progress in sodium percarbonate [J]. Chemical Technology Market, 2010, 33(7): 20-25. (in Chinese)

Process conditions of synthesis sodium percarbonate by ethanol deposition method

*YI Qiong*¹, *ZOU Bin*^{2,3}, *OUYANG Yi-de*^{2,3}, *ZHONG Ji-liang*^{2,3}, *JIN Shi-wei*^{2,3}

1. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China;

2. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

3. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China

Abstract: The technological conditions of sodium percarbonate synthesized by ethanol deposition method under normal temperature were studied. The influences of reaction temperature, reaction time, solvent usage, mix ratio of raw materials and materials adding time on active oxygen content and product yield of sodium percarbonate were investigated by single variable method. The results show that the reaction temperature has the most important influence on the quality of products and active oxygen content, followed by the reaction time. The mix ratio of raw materials, the dosage of solvent and the adding time also have some influences and the solvent is necessary. The suitable technological conditions are mole ratio of hydrogen peroxide to sodium carbonate of 1.5, reaction temperature of 18 °C, reaction time of 60 min, materials adding time of 15 min, ethanol dosage of 60% total liquid volume.

Keywords: sodium percarbonate; synthesis; ethanol deposition method; hydrogen peroxide

本文编辑:张 瑞