

## 研究论文

## PVA-Zr ( ) 膜催化乙酸和丁醇酯化反应的性能

刘庆林

(厦门大学化工系, 福建 厦门 361005)

肖 剑 张志炳

(南京大学化工系, 江苏 南京 210093)

**摘 要** 考察了 PVA-Zr ( ) 膜催化乙酸和丁醇酯化反应的宏观反应动力学, 认为膜催化酯化反应为扩散-反应联合控制, 膜溶胀实验表明反应液各组分浓度不同于膜中各组分平均浓度. 假设膜催化反应分为: 膜溶胀前及溶胀后两个阶段, 分别求出了此两个阶段反应动力学常数. 比较了 PVA-Zr ( ) 催化膜和无催化活性层的 PVA 膜渗透性能.

**关键词** 聚乙烯醇 复合膜 催化膜 渗透蒸发 酯化反应

**中图分类号** TQ 028

**文献标识码** A

**文章编号** 0438 - 1157 (2003) 01 - 0064 - 04

## PERFORMANCES OF CATALYTIC MEMBRANE OF PVA-Zr ( ) FOR ESTERIFICATION OF ACETIC ACID WITH *n*-BUTANOL

LIU Qinglin

(Department of Chemical Engineering,  
Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

XIAO Jian and ZHANG Zhibing

(Department of Chemical Engineering, Nanjing  
University, Nanjing 210093, Jiangsu, China)

**Abstract** The solubility of catalytic membrane of PVA-Zr ( ) was investigated and that the catalytic layer was found to swell in nearly two hours. The composition of the bulk liquid mixture was varied during the swelling and was different from that of the catalytic layer when the swelling equilibrium state was reached. Furthermore, the reaction rate constants of reaction kinetics equations were obtained for the esterification of acetic acid with *n*-butanol catalyzed by PVA-Zr ( ) catalytic membrane. The esterification was taken as a model reaction to study the permeation properties of the catalytic membrane with comparison of the membrane without a catalytic layer. The permeation flux for the catalytic membrane was less than that for the non-catalytic layer membrane in the first reaction stage during swelling, and such comparison was reversed around four hours later when swelling equilibrium was reached.

**Keywords** polyvinyl alcohol, composite membranes, catalytic membrane, pervaporation, esterification

### 引 言

20 世纪 80 年代开始, 渗透蒸发和平衡化学反应的耦合引起了人们的兴趣, 在这个过程中, 渗透蒸发可连续地脱去反应中生成的某产物, 以促使反应物彻底转化. 其中, 酯化反应和渗透蒸发耦合过程是人们最常研究的课题之一, 这可能是由于酯化反应机理明确, 且是化学工业常见反应过程, 反应过

程生成水可用最易得到的亲水膜脱去. 酯化反应中引入渗透蒸发脱水的研究可见报道<sup>[1~3]</sup>. 对于这样多元物系的渗透蒸发, 由于各组分之间的强烈的交互作用, 其组分的渗透速率用现有的模型方程难以描述. 一般地, 需根据具体的体系, 适当简化以计算组分的渗透速率, 如 David 等<sup>[4,5]</sup>用 GFT 复合膜分离四元物系时, 只有水透过膜, 且水的渗透速率与水的浓度 (小于 10% (mass)) 成正比. 反应-渗

2001 - 04 - 09 收到初稿, 2001 - 10 - 23 收到修改稿.

联系人及第一作者: 刘庆林, 男, 37 岁, 博士.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50243014).

Received date: 2001 - 04 - 09.

Corresponding author: LIU Qinglin. E-mail: ql Liu@xmu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50243014).

透蒸发的膜可以是非催化膜<sup>[2~5]</sup>也可是催化膜<sup>[1]</sup>, 催化膜的催化反应动力学研究少见报道, 而反应动力学的研究对催化膜的反应-渗透蒸发过程研究具有现实意义.

本文选择  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  固载到聚乙烯醇 (PVA) 膜上制备 PVA-Zr ( ) 催化膜. 通过膜的溶胀实验考察扩散对反应的影响, 求出膜的表现反应动力学参数. 并通过非催化膜和催化膜在乙酸丁酯合成反应过程脱水速率的比较以进一步探索催化活性层中组分扩散的影响.

## 1 实验

### 1.1 催化膜的催化活性层溶胀平衡

1.1.1 水-乙酸-丁醇-乙酸丁酯混合物中催化膜的溶胀平衡实验 取 0.2 ~ 0.3 gPVA 配制成 4.0% (mass) 的 PVA 水溶液, 加入 2.0 gZr (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 搅拌均匀后, 倒入一洁净 (表面光滑) 的玻璃板上室温干燥成膜, 揭下置入戊二醛的无水乙醇溶液 (10 ml 无水乙醇加 1 ml 50% 的戊二醛) 交联 60 min, 取出凉干, 称量.

取乙酸及正丁醇适量倒入三口烧瓶中, 将上述制得的催化膜放入三口烧瓶, 然后放入恒温水浴中, 12h 后用镊子快速取出迅速擦干其表面, 放入一密闭试管中称量. 溶胀膜中的液体混合物组成用 Patat<sup>[6]</sup>蒸馏技术测定.

1.1.2 乙酸或丁醇中催化膜的催化活性层溶胀平衡实验 量取乙酸 (或丁醇) 放入装有催化膜的三口烧瓶中, 在恒温水浴中加热, 隔一定时间取出催化膜, 用滤纸擦干表面称量, 直到质量不再增加为止, 得到溶胀度与时间关系.

### 1.2 催化膜的催化反应动力学

催化膜催化反应动力学的测定是在膜反应器中

进行. 结合溶胀平衡实验, 确定反应液中组分浓度与催化活性层中各组分浓度差异, 以判别溶解-扩散过程对反应动力学影响. 以乙酸丁酯合成反应为例进而通过酯化反应求出表观反应速率常数  $k_1$ 、 $k_2$ .

### 1.3 酯化反应中催化膜渗透蒸发脱水

膜的有效面积为 34 cm<sup>2</sup>, 真空度维持在 133 Pa (1mmHg). 将催化膜装入渗透蒸发-反应池中, 经抽真空检验膜无缺陷后, 向反应池中加入一定量冰乙酸, 水浴加热到指定温度后, 再向反应池中加入丁醇 (此时为反应起始时间). 反应器每隔一小时取样一次, 透过液用液氮冷却, 冷阱每小时切换一次. 所取样品全部用气相色谱分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 水-乙酸-丁醇-乙酸丁酯四元物系及乙酸或丁醇中膜的溶胀平衡

溶胀平衡时, 液相主体各组分通过膜表面向膜内扩散速率等于膜表面各组分向液相主体扩散速率. 对于一层薄膜表面张力和表面自由能是两个完全不同的概念, 膜表面自由能是由于分子受力不平衡引起的, 其结果必将导致膜表面的一些独特性质. 分子扩散通过膜表面必然受其影响, 因而其热力学性质也与平衡时有很大差异, 即如果假设膜表面是一个理想的几何面, 那么膜表面两侧浓度将产生跳跃.

溶胀平衡实验结果见表 1, 可知液相中乙酸和丁醇浓度分别大于催化膜中的平均浓度, 也间接表明扩散对反应有影响.

由表 2 可知, 2h 左右乙酸和丁醇在催化膜中已基本达到饱和吸附.

Table 1 Average concentration for each component in the bulk liquid and in the membrane

Run	Temperature/	Mass fraction for each component in the bulk liquid/ %				Average mass fraction for each component in the membrane/ %				
		A	B	E	W	(A)	(B)	(E)	(W)	(M)
	90	27.0	7.22	57.0	8.84	13.5	2.41	9.50	9.67	64.92
	80	26.6	6.80	57.6	8.94	12.89	2.27	9.23	9.61	66.0
	90	15.3	15.0	60.3	9.36	9.18	4.83	9.82	11.23	64.8
	80	14.5	14.1	61.8	9.60	8.70	4.69	10.03	11.53	65.2

A, B, E, W and M denote acetic acid, *n*-butanol, ester, water and the membrane, respectively.

Volume of acetic acid of 75ml and *n*-butanol of 75 ml; volume of acetic acid of 60 ml and *n*-butanol of 90ml.

Table 2 Swelling degree of the membrane via time

Time/ h	Mass of the membrane containing acetic acid/ g	Mass of the membrane containing <i>n</i> -butanol/ g
0	0.2164	0.1717
1.0	0.3209	0.2409
2.0	0.3289	0.2596
3.0	0.3288	0.2598
4.0	0.3290	0.2598

## 2.2 膜催化反应动力学

膜反应过程为：首先，反应物（乙酸和丁醇）在催化活性层表面吸附并扩散到不同的催化活性位，发生化学反应变成产物；其次，反应产物从反应区向外扩散，随着反应液中酯和水浓度增加，水和酯从反应区向液相扩散速率减小。无渗透蒸发的反应过程，达到稳态时，反应物扩散进反应区的量应该等于反应消耗量，但反应物从液相主体到催化活性层的浓度梯度难以确定，因为一方面，催化活性位处反应物浓度未知；另一方面，扩散路径也有差异，因而反应物在催化活性层中的扩散系数无法由实验确定。由于催化活性层中的扩散-反应过程包含很多难以定量确定的因素，为求该过程的表现速率方程，特作以下假定以简化该过程：催化活性层很薄（30 ~ 50 μm），不考虑其中浓度分布；过程为化学反应和扩散联合控制。

由三种不同温度下酯化反应实验，测出反应液中各组分浓度随时间变化关系，然后用动力学方程拟合实验数据，求出  $k_1$ 、 $k_2$ 。依据 Arrhenius 方程  $k = k_0 \exp(-E/RT)$ ，求得活化能， $E_1 = 31.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $E_2 = 37.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  及指前因子  $k_{01} = 1.730 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ， $k_{02} = 2.132 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。因为物理扩散过程表现活化能一般不超过  $20.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[7]</sup>，由于本征反应动力学活化能为  $58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[8]</sup>，因而有理由认为表现反应为扩散-反应控制。溶胀实验表明，2h 催化膜可达溶胀平衡，因而反应开始 2h 扩散阻力大，2h 后扩散阻力减小，表现反应速率常数增大。前面已求出催化膜溶胀前的表现反应速率常数，进一步求溶胀平衡后表现反应速率常数。待膜溶胀后在 3 个温度下分别测试动力学，求得活化能及指前因子， $E_1 = 36.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $E_2 = 41.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $k_{01} = 1.548 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ， $k_{02} = 1.079 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

膜中反应活化能小于液相中反应活化能，活化能明显减少，证实了膜反应器可加速酯化反应。为

进一步说明扩散对膜反应影响，制备不同厚度催化膜，考察反应性能，取不同量 PVA 配成 4% (mass) 的水溶液，冷却后加 2.0 g 硫酸锆，搅拌均匀后倒入有 PVA 分离膜的陶瓷板上，制成不同厚度的催化活性层，催化乙酸丁酯合成反应，结果见表 3。表 3 表明，不同厚度催化膜的催化活性不同，因而说明了膜中扩散对反应有影响。

Table 3 Effect of thickness of the catalytic layer on conversion

Amount of PVA in the catalytic layer/ g	Conversion of the reaction/ %
0.2	62.6
0.4	59.4
0.6	56.7
0.8	54.3

Note: reaction condition was  $c_{A0} = 8.74 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c_{B0} = 5.47 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $V = 150 \text{ ml}$ ， $T = 90$ ，each run lasted for 4 hours.

## 2.3 催化膜的渗透性能

渗透蒸发过程催化膜中反应-扩散，以乙酸和正丁醇混合物为工作液。首先反应物从液相向催化膜吸附，吸附在膜表面的反应物分子在浓度梯度作用下向催化活性层不同活性位扩散，并发生反应生成产物，产物由催化活性层中向外扩散（一部分向液相主体扩散，另一部分向透过侧扩散），由于透过物中主要组分是水及少量乙酸，丁醇和乙酸丁酯含量极少，因而认为丁醇和酯被分离层挡住。

反应扩散过程中，组分乙酸和丁醇在膜中浓度分布是由扩散和化学反应两个过程耦合产生的结果。此外，扩散过程中部分酸和醇参与了化学反应转化为水和酯，它们没有走完扩散路径的全程，所以膜催化反应组分扩散行走的实际距离与纯扩散条件下不同。因此，反应-扩散过程中有效扩散系数不同于纯扩散条件下的扩散系数，显然，催化膜中组分乙酸和丁醇的扩散路径变短，从而它们的扩散系数必定大于纯扩散条件下的有效扩散系数。因而求解反应-扩散方程，必须用催化膜中有效扩散系数，而不能用纯扩散条件下求得的扩散系数，但由于化学反应的存在，扩散通量随扩散距离变化，因

而难以求出有效扩散系数, 但可以对比催化膜渗透蒸发及非催化膜渗透蒸发通量变化, 观察反应对扩散的影响。

反应在 90 °C 下进行, 图 1 为催化膜与非催化膜渗透蒸发过程的平均渗透速率与时间关系, 可知, 催化膜初始的渗透速率较非催化膜小。大约 4h 后, 前者的渗透速率较后者大。这可能是催化膜由分离层和催化活性层组成, 完全溶胀时间较非催化膜长。一旦完全溶胀后, 催化活性层中反应生成的水会直接透过分离层而脱去。

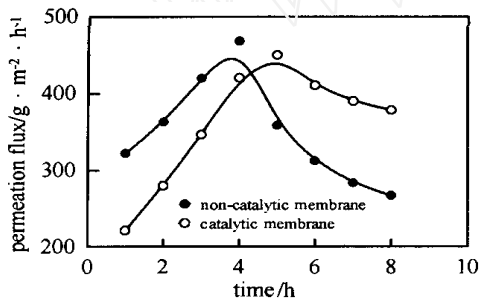


Fig. 1 Permeation flux as a function of time

( $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $c_{A0} = 8.74\text{ mol L}^{-1}$ ,  $c_{B0} = 5.47\text{ mol L}^{-1}$ )

图 2 为催化膜与非催化膜反应-渗透蒸发过程反应转化率随时间变化, 可知, 前者的初始反应转化率较后者小; 大约 4h 后, 两者的反应转化率接

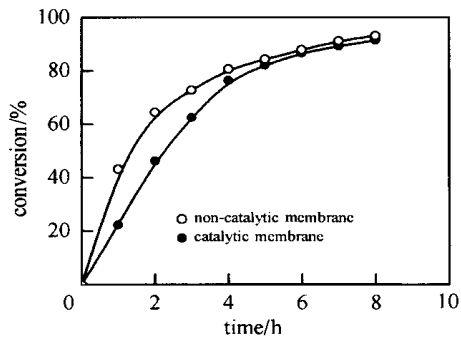


Fig. 2 Conversion in the reactor as a function of time

( $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $c_{A0} = 8.74\text{ mol L}^{-1}$ ,  $c_{B0} = 5.47\text{ mol L}^{-1}$ )

近。催化膜完全溶胀时间较非催化膜长, 反应体系脱水量在溶胀前也相应较非催化膜少。这些结果可能表明了催化活性层反应物的扩散对反应有一定影响。

### 3 结 论

实验测定了膜催化反应动力学, 表明膜催化反应速率为反应-扩散控制, 假设膜反应分两个阶段, 一是膜未完全溶胀阶段, 二是膜完全溶胀阶段, 求出了膜催化酯化反应的宏观反应速率常数及表观反应活化能。通过比较催化膜和无催化活性层 PVA 膜的渗透行为, 表明扩散对反应可能有影响, 而宏观的表现为两者渗透速率和反应转化率有差别。

### References

- David M O, Gref R, Neel J. Pervaporation Membranes Endowed with Catalytic Properties, Based on Polymer Blends. *J. Membr. Sci.*, 1992, 73: 129—141
- Okamoto K, Yamamoto M, Otoshi Y, Semoto T, Yano M, Tanaka K, Kita H. Pervaporation-aided Esterification of Oleic Acid. *J. Chem. Eng. Jap.*, 1993, 26 (5): 475—481
- Kita H, Sasaki S, Tanaka K, Okamoto K, Yamamoto M. Esterification of Carboxylic Acid with Ethanol Accompanied by Pervaporation. *Chem. Lett.*, 1988: 2025—2028
- David M O, Gref R, Neel J. Pervaporation Esterification Coupling ( ) Basic Kinetic Model. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 1991, 69: 335—340
- David M O, Nguyen Q T, Neel J. Pervaporation Esterification Coupling: Modeling of the Influence of Different Operating Parameters. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 1991, 69: 341—346
- Patat V F, Traxler G. Losungsgleichgewichte von makromolekulen. I. Die zusammensetzung der gelphase bei fall- und losefraktionierung. *Makromol. Chem. Phys.*, 1959, 33: 113—130
- Avnir D. The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry. Chichester: Wiley Cor., 1989
- Liu Qinglin (刘庆林), Zhang Zhibing (张志炳), Chen Hongfang (陈洪钊). Study on Esterification of Acetic Acid with *n*-butanol Aided by Pervaporation. *Chinese J. Chem. Eng.* (化学工程), 2000, 28 (2): 51—54