

Методика дослідження каталітичної активності кислотних мембранних каталізаторів

В.А. Бортишевський, В.О. Євдокименко, С.Л. Мельникова

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс (044) 573-25-52*

Розроблено оригінальну методику дослідження активності кислотних мембранних каталізаторів, основою якої є створення реакційного пристрою, що містить різнополярні електроди та дві протонопровідні мембрани, крізь які проходить протонний струм. У створеному реакційному пристрої мембрани здатні виконувати функції каталізаторів, а також виступати як засіб тонкого дозування води в реакційну зону або видалення її із зони реакції з метою досягнення часткової дегідратації поверхні каталізатора. Розроблену методику випробувано у процесі гідратації пропену.

Мембранний катализ – нова галузь хімічної технології, перспективність якої визначається вищою селективністю, активністю і стабільністю мембранних каталізаторів порівняно з традиційними [1–3]. Специфіка мембранного каталізу полягає у тому, що, крім стадій сорбції, транспорту та каталітичного перетворення реагентів, особлива роль належить селективному розділенню продуктів реакції. Для дослідження каталітичної активності мембранних каталізаторів непридатні ні проточні реактори градієнтного типу, ні проточно-циркуляційні безградієнтні реактори, широко використовувалися для вивчення властивостей гранульованих каталізаторів [4]. Найбільші проблеми під час дослідження мембранних каталізаторів виникають у тих випадках, коли вихідні реагенти подають з різних боків мембрани, а масоперенос здійснюється внаслідок різниці концентрацій, температур і тисків. Методики, розроблені для таких умов, наприклад вивчення каталітичної активності протонопровідних мембран і випробування їх у реакції гідратації олефінів, нам невідомі. Мета роботи полягала у створенні такої методики. Модельною реакцією обрано реакцію гідратації пропену.

Каталізаторами слугували термостійкі перфторсульфоновані полімерні мембрани МФ-4-СК, люб'язно надані нам С.В. Тимофєєвим (АТ "Пластполімер", Санкт-Петербург, Росія). Робоча площа однієї мембрани становила 50 см², товщина – 0,2 мм, повна обмінна ємність – 0,83 мг-екв/г. Дослідження виконували на каталітичній лабораторній установці для вивчення реакції гідратації олефінів і дегідратації спиртів [5], в якій проточний реактор було замінено на реакційний пристрій для вивчення каталітичної активності мембранних каталізаторів (рис. 1). Досліджувані протонопровідні мембрани 1 і 2, розділені кільцем-вставкою 3, утворюють реакційну зону – мембранний мішок, всередині якого розташовується катод 4, а за межами – анод 5. Простір між мембраною 1 і анодом 5 утворює анодну

зону, яку заповнюють електролітом. Простір між мембраною 2 і катодом 4 утворює реакційно-катодну зону, поза якою впритул до мембрани 2 розташовано катод 6, а простір між катодом 6 і корпусом 7 утворює катодну зону. Катоди 4 і 6 виконані в формі дисків із нержавіючої сітки, вкритої шаром паладієвої черні завтовшки 10–20 мкм. Анод 5 виготовлено з графіту. З метою створення герметичності електроди 4–6 закривали циліндричними стаканами з нержавіючої сталі, які стягували фланцями 8. До стаканів приєднували електронагрівачі 9, за допомогою яких температура в реакційному просторі підтримувалась в діапазоні 40–200 °С з точністю до 0,5 °С. Контроль температури здійснювали за допомогою термопар 10.

На виході з анодної, реакційно-катодної і катодної зон було встановлено відповідні сепаратори для відокремлення газової фази від рідкої. Для запобігання руйнуванню мембран у системі підтримували необхідний постійний тиск за допомогою пружинних пропорційних регуляторів тиску, розташованих на кожній лінії.

Підвищений тиск у системі створювали з використанням зневодненого і очищеного від кисню стиснутого аргону. Розчин електроліту – сірчаної кислоти концентрацією 0,3 г-екв/дм³ – зі швидкістю 10–15 г/год прокачували крізь анодну зону плунжерним насосом, після чого між електродами 4 і 5 від джерела постійної напруги типу БП-44 накладали задану різницю потенціалів. Утворені під час електролітичної дисоціації розчину H₂SO₄ гідроксили на аноді 5 окиснювалися до вільного кисню, який відпрацьованим електролітом виносився з анодної зони до анодного сепаратора. Гідратовані протони крізь протонопровідну мембрану 1 спрямовували до катода 4, де протони відновлювалися, рекомбінувалися і у вигляді молекулярного водню надходили до катодного сепаратора. Вода, що становила гідратну оболонку протона під час його транспорту, вивільнялася і в подальшому виступала як гідратуєчий агент. Кількісну оцінку транспортованої до реак-

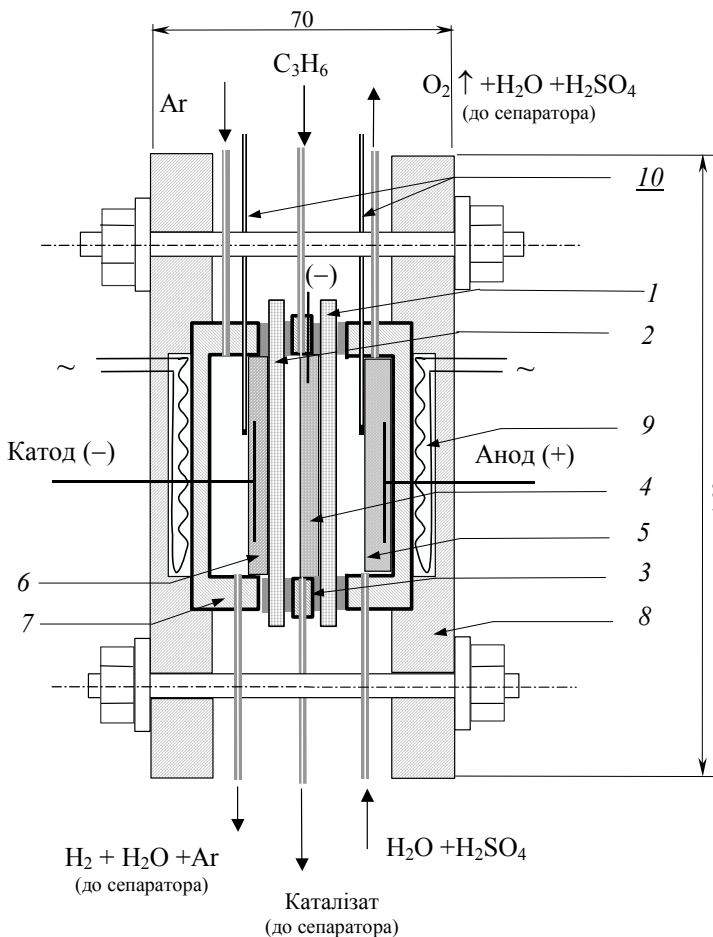


Рис. 1. Схема мембранного реактора для дослідження катализаторів: 1, 2 – каталітичні протонопровідні мембрани; 3 – кільце-вставка; 4, 6 – катод; 5 – анод; 7 – корпус реактора; 8 – фіксуючі діелектричні фланці; 9 – електронагрівачі; 10 – термометри

ційно-катодної зони води здійснювали прямим ваговим методом – визначенням її маси, перенесеної до моменту подачі олефіну за одиницю часу крізь мембрану 1 з анодної зони за заданих значень швидкості прокачування електроліту та напруги, накладеної на електроди. Потік протонів крізь мембрану контролювали за показниками амперметра у зовнішньому колі, який фіксував найменші зміни сили протонного струму, та за результатами газохроматографічного аналізу водню у газовій фазі, що надходила до катодного сепаратора [6]. Одержані дані дали змогу встановити градувальні залежності швидкості подачі води в реакційну зону від сили протонного струму, створеного накладанням зовнішньої напруги між катодом 4 і анодом 5 за умов перебігу реакції гідратації.

Під час дослідження реакції гідратації пропену воду у вигляді протонного аквакомплексу дозували в реакційний простір крізь мембрану 1 зі швидкістю 3,7–6 г/год, а пропен чистотою 98,8 % подавали з нижньої частини реакційної зони за допомогою плунжерного насоса зі швидкістю 3–4,5 г/год. Реакцію вели протягом 8–10 год із щогодинним газохроматографічним контролем продуктів реакції [7].

Маса води, що може бути перенесена у вигляді гідратної оболонки протонів крізь мембрану, залежить від декількох факторів:

- хімічної будови, структури і ступеня сульфатування матеріалу мембрани;
- температури, тиску і відповідно вологості мембрани;
- накладеної зовнішньої напруги.

На рис. 2 наведено силу протонного струму (крива 1) і швидкість перенесення води крізь мембрану (крива 2) залежно від температури за атмосферного тиску і фіксованої напруги на електродах. Зміна протонної провідності мембрани з температурою має складний характер: відрізки лінійного монотонного зростання параметрів чергуються з ділянками різкого підйому і зміни кута нахилу залежності. Закономірності, що спостерігали, відповідають відомому рівнянню Онзагера–Фуоса [8]. Залежність кількості перенесеної протонним струмом крізь мембрану води в інтервалі температур 50–85 °С (крива 2) дуже добре корелює з відповідною температурною залежністю протонного струму (крива 1). Вище температури кипіння води спостерігали різке падіння сили протонного струму, яка при 110–130 °С стає зникло малою, що зумовлено зневодненням мембрани і, як наслідок, порушенням процесу перенесення протонів [9]. Відновлення протонопровідних властивостей мембран за температур, що перевищують 100 °С, є можливим лише за умов збільшення їх вологості. Останнє досягається підвищенням загального тиску в системі [10].

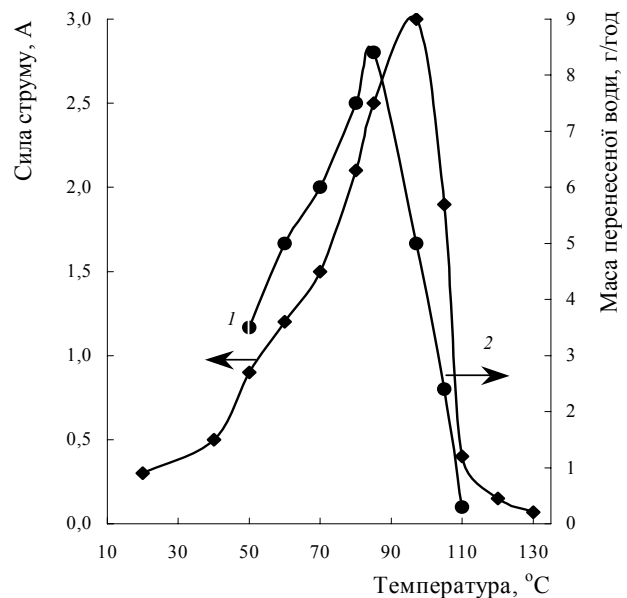


Рис. 2. Залежність сили протонного струму (крива 1) та маси перенесеної води (крива 2) крізь мембрану МФ-4-СК від температури за атмосферного тиску

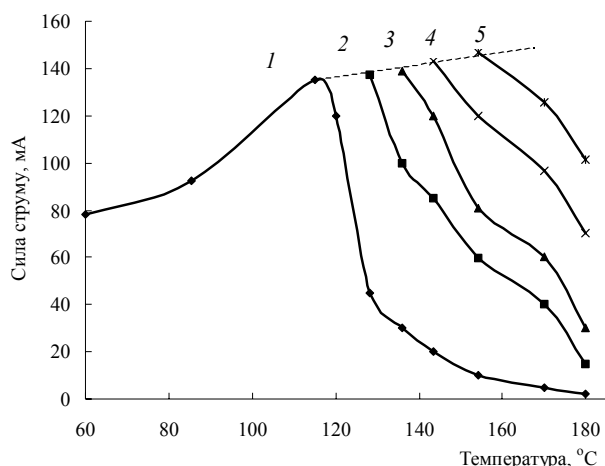


Рис. 3. Залежність сили протонного струму крізь мембрану МФ-4-СК від температури за різних значень тиску в системі: 1 – 0,09; 2 – 0,14; 3 – 0,3; 4 – 0,5; 5 – 0,6 МПа

Вплив підвищення тиску до 0,6 МПа на протонну провідність мембрани за різних температур ілюструють залежності, наведені на рис. 3. Як засвідчують отримані результати, за умов насичення транспортних пор мембрани молекулами води сила протонного струму за постійної зовнішньої напруги майже не залежить від температури (рис. 3, див. пунктир). Таку закономірність спостерігали лише тоді, коли за заданої температури тиск дорівнював або перевищував тиск насичених парів води. За цих умов мембрана характеризувалася 100%-ю вологоємністю, що забезпечувало максимально можливу протонну провідність досліджуваного матеріалу. Саму мембрану можна розглядати як постачальника води із зони з високою концентрацією (анодної) до зони з низькою концентрацією (реакційно-катодної). Ми показали, що маса води, яка транспортується за одиницю часу крізь мембрану у складі гідратної сфери протону, за сталих умов стабільна.

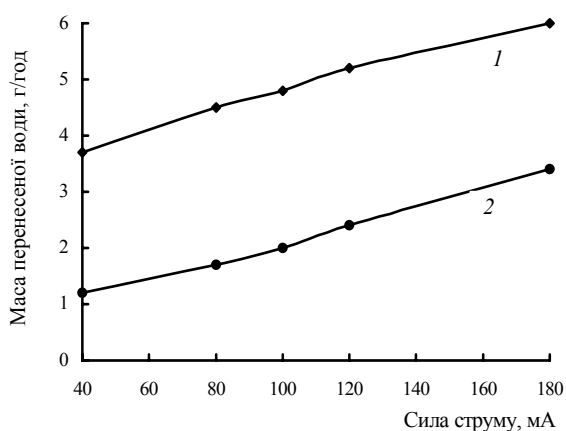


Рис. 4. Залежність маси перенесеної води крізь мембрану 1 (крива 1) та мембрану 2 (крива 2) від сили протонного струму за температури 160 °C і тиску 2,0 МПа

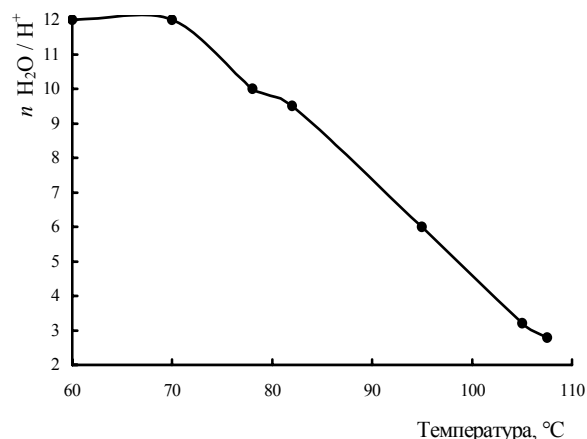


Рис. 5. Зміна розміру гідратної сфери транспортованого протона під час проходження крізь мембрану МФ-4-СК від температури

Зміна умов експерименту – температури за постійного тиску (рис. 2), тиску за постійної температури (рис. 3) – або зовнішньої напруги за постійних температури і тиску (рис. 4) – супроводжувалося виникненням функціональної залежності маси перенесеної крізь мембрану води від сили струму. Детальне вивчення таких закономірностей може бути передумовою створення на базі мембран тонкого дозувального пристрою для подачі води в реакційний простір або відведення надлишкової води із зони реакції.

На особливу увагу заслуговує залежність зміни маси води, перенесеної крізь мембрану 1 і 2, від сили протонного струму за температури 160 °C та тиску 2,0 МПа (рис. 4). Варіювання силою струму крізь мембрану здійснювали зміною накладеної на електроди 4 і 5 й 6 і 5 напруги від 1,5 до 12 В. Хоча закономірності транспортування води крізь мембрану 1 і 2 збігаються, проте за однакових експериментальних умов (темпера-

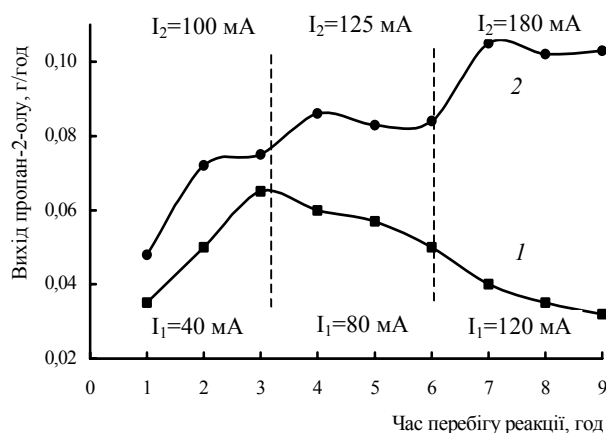


Рис. 6. Залежність виходу пропан-2-олу у часі в реакції гідратації пропену від сили протонного струму: крива 1 – крізь мембрану 1 за відсутності напруги на мембрані 2; крива 2 – за фіксованої сили струму (40 мА) крізь мембрану 1

тура, тиск, сила протонного струму) крізь мембрану 2 за 1 год транспортовано в 3 рази менше води, ніж крізь мембрану 1 (рис. 4, криві 1 і 2). Вода крізь протонопровідні мембрани здатна переноситись лише у складі гідратної оболонки протона, тому зниження транспорту води крізь мембрану 2 можна пояснити лише зменшенням кількості її молекул у гідратній сфері протонів, що проходять крізь мембрану. Останнє цілком вірогідно, оскільки, по-перше, вологоємність мембрани 2, розташованої на межі реакційно-катодної і безводної катодної зони, є значно нижчою за вологоємність мембрани 1, що контактує з водним розчином електроліту; по-друге, зміна складу протонного аквакомплексу можлива на шляху перетинання протонами реакційно-катодної зони, що постійно продувається пропенем у суміші з сухим аргоном.

Аналогічне зменшення маси води, перенесеної у складі протонного аквакомплексу, спостережено під час дослідження впливу температури на розмір гідратної сфери протона за атмосферного тиску (рис. 5). Як засвідчують наведені дані, триразового зменшення маси води, перенесеної крізь мембрану у складі протонного комплексу за атмосферного тиску, можна досягти підвищенням температури у системі на 50–55 °С. За умов підвищеного тиску (2,0 МПа) для досягнення того ж ступеня висушування мембрани 2 потрібно було б, ймовірно, підвищити температуру суттєвіше, що є неможливим для полімерних сульфокатіонітних мембран. Таким чином, на прикладі функціонування мембрани 2 за заданих умов ми експериментально довели, що потік протонів крізь протонопровідний матеріал здатний діяти як водовіднімальний агент.

Розглядаючи протонопровідну мембрану МФ-4-СК як кислотний катализатор, слід зазначити, що на зневодненій поверхні мембрани змінюватиметься структура активного центру і підвищуватиметься його кислотність. Це припущення стосується лише оберненої до реакційно-катодної зони поверхні мембрани 2, тобто внутрішні поверхні двох ідентичних мембран, що обмежують реакційно-катодну зону, матимуть, на наш погляд, різну каталітичну активність.

З метою підтвердження зробленого припущення створений нами реакційний пристрій (рис. 1), що містить дві однакові мембрани МФ-4-СК, був випробуваний в реакції гідратації пропену за умов протікання протонного струму лише крізь мембрану 1 або обидві мембрани. Температура реакції становила 160 °С, тиск – 2,0 МПа, масова швидкість подачі пропену – від 3,0 до 4,5 г/год. Пропен подавали плунжерним насосом, а вода у зону реакції надходила крізь мембрану 1 під дією протонного струму.

Одержані результати наведено на рис. 6. Крива 1 відповідає виходу пропан-2-олу у часі залежно від сили протонного струму I_1 крізь мембрану 1, коли на мембрану 2 напругу не накладали. За умови значення протонного струму 40 мА, згідно з градуальною залеж-

ністю (рис. 4, крива 1), швидкість подачі води крізь мембрану 1 в реакційно-катодну зону становила 3,7 г/год, і вихід пропан-2-олу досягав 0,06 г/год (рис. 6, крива 1). З підвищенням сили протонного струму крізь мембрану 1 до 80 мА і далі до 120 мА, відповідно до градуальної залежності (рис. 4), швидкість подачі води монотонно зростала і становила 5,2 г/год при $I_1 = 120$ мА. Ступінь зволоження поверхонь мембран, розташованих усередині “мембранного мішка”, відповідно зростає, а каталітична активність мембран в реакції гідратації прогнозовано падала (рис. 6, крива 1). Крива 2 на рис. 6 відбиває вихід спирту за умов, коли при збереженні постійним значення сили протонного струму крізь мембрану 1 ($I_1 = 40$ мА) здійснювалось варіювання силою струму I_2 крізь мембрану 2 від 100 до 180 мА. Як засвідчують наведені результати (крива 2), зі зростанням I_2 вихід пропан-2-олу зростає і досягає значення 0,11 г/год при $I_2 = 180$ мА, що майже удвічі перевищує результат, одержаний в умовах протікання протонного струму силою 40 мА лише крізь мембрану 1. Одержаний позитивний результат зумовлений вилученням надлишку води із зони реакції сильним протонним струмом. Це пояснюється як підвищенням ступеня кислотності внутрішньої поверхні мембрани 2, так і поліпшенням розчинності пропену в реакційній суміші через збільшення концентрації в ній пропан-2-олу.

Отже, в результаті проведених досліджень модельної реакції гідратації пропену на фторсульфованій полімерній мембрані МФ-4-СК створено оригінальну методику дослідження каталітичних властивостей протонопровідних мембран у широкому діапазоні температур і тисків. Особливістю розробленої методики є можливість тонкого дозування води в реакційну зону та вилучення надлишків її у потоці гідратованих протонів. Досягнуте збільшення ефективності реакції гідратації у запропонованому “мембранному мішку” можна пояснити створенням сприятливих умов для підвищення кислотності катализатора та поліпшенням макрокінетичних параметрів перебігу реакції, встановлення взаємного впливу яких потребує подальших досліджень.

1. Saracco G., Specchia V., *Catal. Rev.*, 1994, **36** (2), 305–384.
2. Багоцкий В.С., *Проблемы электрокатализа*, Москва, Наука, 1980, 8–22.
3. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., *Успехи химии*, 2003, **72** (5), 436–470.
4. Андерсон Р., *Экспериментальные методы исследования катализа*, Москва, Мир, 1972.
5. Корж Р.В., Бортишевский В.А., Мельникова С.Л. та ін., *Укр. хім. журн.*, 2004, **70** (6), 91–95.
6. Ткаченко Т.В., Бортишевский В.А., Моторный В.Г., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (12), 84–88.

7. Гольдберг К.А., Вигдергауз М.С., *Введение в газовую хроматографию*, Москва, Химия, 1990., 237–238.

8. Антропов Л.И., *Теоретична електрохімія*, Київ, Либідь, 1993, 101–155.

9. Дюплесси Р., Эскоубе М., Родмак Б. и др., *Вода в полимерах*, Под ред. С. Роуланда, Москва, Мир, 1984, 443–456.

10. Alberti G., Casciola M., *Solid State Ionics*, 2001, 145, 3–16.

Надійшла до редакції 16.07.2004 р.

Методика исследования каталитической активности кислотных мембранных катализаторов

В.А. Бортышевский, В.А. Евдокименко, С.Л. Мельникова

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс (044) 573-25-52*

Разработана оригинальная методика исследования активности кислотных мембранных катализаторов, в основе которой лежит создание реакционного устройства, включающего разнополярные электроды и две протонпроводящие мембраны, сквозь которые протекает протонный ток. В созданном реакционном устройстве мембраны способны не только выполнять функции катализаторов, но и выступать как средство тонкого дозирования воды либо удаления ее избытка из зоны реакции с целью обеспечения частичной дегидратации поверхности катализатора. Разработанная методика испытана в реакции гидратации пропилена.

The method of investigating the catalytic activity of acid membrane catalyst

V.A. Bortyshevsky, V.A. Yevdokymenko, S.L. Melnykova

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094 Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

Original investigation method of acid membrane catalyst activity using reaction device with different polarity electrodes and two proton conducting active membranes has been developed. Membranes may be used as the catalysts as well as the means of dosing for water supply to the reaction zone or water removal from the reactor for the purpose of catalyst surface dehydration. The developed method has been tested in propylene hydration reaction.