

М.Е. Шаранда, С.В. Пруднус, В.В. Брей

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ЭТИЛАЦЕТАТА ИЗ ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ $\text{Cu/ZnO—ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$

Изучен прямой синтез этилацетата из этанола на катализаторе $\text{Cu/ZnO—ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием меди. Найдено, что оптимальное содержание меди в катализаторе составляет 50—45 % моль. Показано, что получение этилацетата с высокой селективностью (99 %) и производительностью (9 ммоль/ $\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{ч}$) достигается в условиях, при которых на катализаторе не создается избыток ацетальдегида, а конверсия этанола находится на уровне 10—15 % ниже равновесного значения.

Прямой синтез этилацетата из этанола на промотированном окисью тория медном катализаторе был реализован Долговым с сотрудниками еще в первой половине XX века [1, 2] и представляет несомненный интерес в наши дни. Последним достижением в этом направлении является разработка японскими учеными [3—5] эффективного бифункционального катализатора $12\text{Cu/ZnO—}2\text{ZrO}_2\text{—}2\text{Al}_2\text{O}_3$, на котором при 50 %-й конверсии спирта достигается высокая селективность по этилацетату (93 %). Цель данной работы — повышение конверсии спирта и селективности по этилацетату путем снижения содержания меди в катализаторах.

Смешанные катализаторы $\text{Cu/ZnO—ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ были приготовлены методом соосаждения гидроксидов из нитратов соответствующих металлов с последующим кальцинированием, как и в работе [3]. А именно, рассчитанное количество $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.81\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде и при перемешивании добавляли стехиометрическое количество раствора 3N NaOH до полного выпадения осадка гидроксидов металлов. После старения осадка в течение 20 ч при комнатной температуре его промывали водой и фильтровали. Полученный гель экструдировали, а затем высушивали при 120 °С. Высушенные гранулы прокаливали и измельчали, отбирая фракцию 0.5—2 мм. Поскольку в синтезированных образцах изменялось только мольное содержание меди, а мольное соотношение оксидов цинка, циркония и алюминия оставалось постоянным ($\text{ZnO} : \text{ZrO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:2:2$), образцы обозначали как 12Cu/ , 8Cu/ , 6Cu/ и 3Cu/ , где цифра означает мольное отношение меди. Этанол после двукратного обезвоживания над цеолитом был перегнан.

Дифрактограммы исследуемых образцов записывали на дифрактометре ДРОН-4-07 с фокусировкой рентгеновского пучка по Брэггу–Брентано, в излучении CuK_α и с Ni-фильтром в отраженном

пучке. Параметры пористой структуры образцов определяли стандартным методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser).

Катализатор (3 см³) загружали в проточный стальной реактор, оборудованный термостатом и вентилями для регулирования газовых потоков. Предварительное восстановление CuO проводили в потоке (60 мл/мин) смеси $\text{H}_2 : \text{Ar} = 1:9$ при 175 °С [4] и давлении 0.12 МПа в течение 2.5 ч. Подачу этанола в реактор в пределах 1.2—25 мл/ч регулировали с помощью насоса Water Systems model 590. Свободный объем над катализатором (~5 см³), заполненный кварцем (1—3 мм), служил в качестве испарителя для этанола. Реакцию проводили при давлении 0.1—1.1 МПа и температурах 220—260 °С в потоке аргона. Продукты реакции конденсировали в приемнике при –50 °С. Давление в реакторе поддерживали газом-носителем (Ar), скорость подачи которого варьировали при изменении потока этанола и, следовательно, выделения водорода как одного из продуктов реакции. Суммарную объемную скорость аргона и водорода контролировали ротаметром на выходе из установки. Для определения состава продуктов реакции применяли газовый хроматограф Chrom-5 с капиллярной колонкой (50 м) и пламенно-ионизационным детектором.

На рис. 1 представлены дифрактограммы катализаторов 12Cu/ и 6Cu/ . Пики на рентгенограммах изучаемых катализаторов относятся к кристаллической фазе CuO [6]. Кристаллические фазы оксидов Al , Zr , Zn не были обнаружены ни в одном образце.

Типичная для изучаемых катализаторов изотерма адсорбции–десорбции азота на примере образца 6Cu/ представлена на рис. 2. Распределение пор по радиусам характеризуется узким пиком при 2 нм и широким распределением в об-

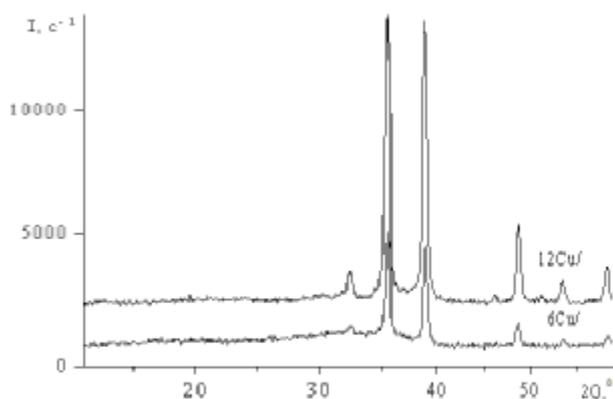


Рис. 1. Дифрактограммы катализаторов 6Cu/ и 12Cu/, кальцинированных при 350 °С.

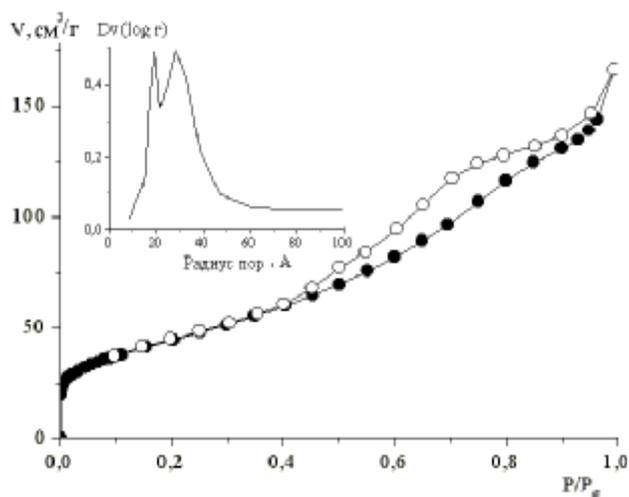


Рис. 2. Изотерма адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам для образца 6Cu/.

ласти 2–5 нм, что свидетельствует о бипористой структуре полученного образца.

В табл. 1 приведены текстурные параметры катализаторов Cu/ZnO–ZrO₂–Al₂O₃ с различным

Т а б л и ц а 1

Текстурные параметры катализаторов Cu/ZnO–2ZrO₂–2Al₂O₃ с различным содержанием меди ($T_{отж} = 350\text{ °С}$, 3ч)

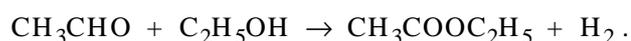
Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Радиус пор (ВН)	Средний радиус пор
			нм	
12Cu/	70	0.16	0.4	6.7
8Cu/	220	0.29	1.9	2.9
6Cu/	180	0.26	1.9	3.2
3Cu/	170	0.21	2.8	2.9

содержанием меди. Средний радиус пор составляет около 3 нм для систем с содержанием меди от 3 до 8 атомов, что дает основание отнести их к мезопористым оксидам.

Двухстадийный механизм изучаемого процесса, по данным [5], включает дегидрирование спирта до альдегида на активных центрах меди:



с последующим взаимодействием альдегида со спиртом на основных центрах оксидов:



Согласно термодинамическому расчету равновесной смеси этанол–ацетальдегид (АА)—этилацетат (ЭА)—водород по программе SATRAPIS, содержание этилацетата при 200–250 °С может достигать 25 % мол., что соответствует 50 %-й конверсии спирта (рис. 3). Повышение давления расширяет температурный диапазон образования этилацетата (рис. 3).

Экспериментальные данные по превращению этанола на различных катализаторах представлены в табл. 2. Основным продуктом реакции яв-

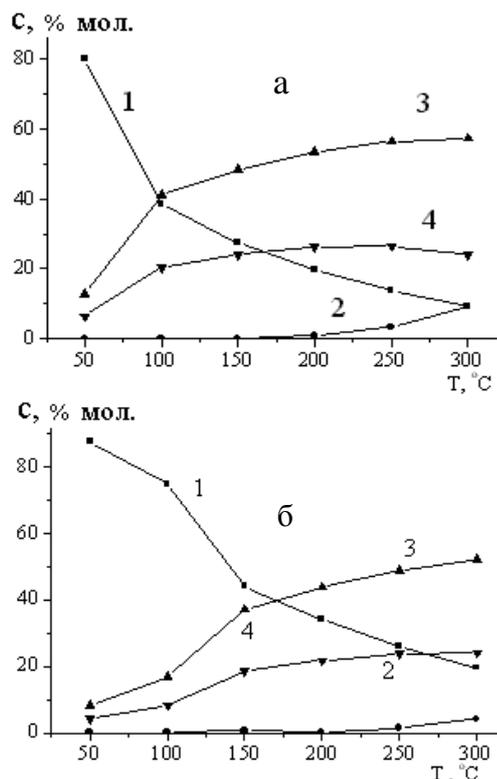


Рис. 3. Равновесный состав продуктов в системе этанол–ацетальдегид–этилацетат–водород при различных температурах и давлении 0.1 (а) и 0.5 МПа (б): 1 — C₂H₅OH; 2 — CH₃CHO; 3 — H₂; 4 — CH₃COOC₂H₅.

Т а б л и ц а 2

Состав продуктов, конверсия и селективность на катализаторе $\text{Cu/ZnO—2ZrO}_2\text{—2Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием меди

Катализатор	T, °C	P, атм.	Нагрузка, ммоль/г·ч	Конверсия, %	Селективность по ЭА, %	Состав продуктов реакции, % вес.				Производительность по ЭА, ммоль/г·ч
						Этанол	ЭА	АА	Другие	
12Cu/	220	5	20	37	93	64.1	33.4	0	2.5	3.4
	220	10	40	32	95	69.1	29.3	0	1.6	6.0
	240	5	10	55	78	46.1	42.1	5.9	5.9	2.3
	240	5	20	51	71	50.2	35.3	8.9	5.6	3.6
	240	5	30	48	71	52.9	33.3	9.2	4.6	4.9
	240	5	40	45	71	55.6	31.4	9.8	3.2	6.4
	260	5	20	54	81	47.3	42.7	3.1	6.9	4.4
8Cu/	220	1	30.3	22	99	79.3	28.4	0.3	0	3.3
	220	5	20.5	19	>99	81.7	18.3	<0.05	0	2.0
	240	1	20.5	50	98	50.7	48.4	0.9	0	5.1
	240	5	10	54	>99	47.2	52.8	0.1	0	2.8
	240	5	20.2	45	>99	59.2	40.8	<0.05	0	4.6
	240	5	30	40	>99	62.4	37.6	<0.05	0	6.1
	240	5	40	38	>99	67.8	32.1	0.1	0	7.6
	240	11	20.5	32	99	68.4	31.6	<0.05	0	3.3
	260	5	20.5	56	>99	44.9	54.8	0.3	0	4.6
6Cu/	220	1	30.1	23	99	79.5	20.3	0.2	0	3.4
	240	1	20.5	51	97	50.0	48.6	1.2	0.2	5.1
	240	5	10	56	>99	45.0	55.0	0.05	0	2.8
	240	5	19	54	>99	47.1	52.9	<0.05	0	5.1
	240	5	30	46	>99	55.1	44.7	0.2	0	6.9
	240	5	40	42	99	58.0	41.6	0.4	0	8.3
	240	11	20.5	33	>99	68.3	31.6	<0.05	0	3.4
	260	5	20.5	65	>99	33.1	66.7	0.1	0.1	6.7
	260	5	30.1	62	>99	37.6	62.2	0.2	0	9.1
	3Cu/	220	5	20.6	17	>99	83.9	16.1	0	0
240		1	30.9	24	92	78.7	21.4	1.9	0	3.4
240		5	10.3	39	>99	65.4	34.6	0	0	2.0
240		5	20.6	32	>99	68.8	31.2	0	0	3.3
240		5	30.6	30	>99	71.1	28.8	0.1	0	4.6
260		5	20.6	50	>99	51.1	48.9	0	0	5.2
260		5	30.9	49	>99	52.0	48.0	0	0	7.6

ляется этилацетат. Содержание побочных продуктов зависит от состава катализатора. На катализаторах 8Cu/, 6Cu/ и 3Cu/ единственным побочным продуктом в большинстве режимов был ацетальдегид, содержание которого не превышало одного процента. До 240 °C и при малых давлениях кетоны присутствовали в продуктах реакции в незначительном количестве (табл. 2). Содержание кетонов (преимущественно ацетон и метилэтилке-

тон) резко возрастало при температурах выше 280 °C, что вполне согласуется с температурной схемой превращения спиртов в сложные эфиры и кетоны [1].

Следует сказать, что на оптимальном, по мнению авторов [3—5], катализаторе 12Cu/ наивысшая селективность по ЭА составляла 96 % мол. при следующих условиях: температура реакции 220 °C, давление 1.0 МПа и нагрузка на катализатор

41 ммоль $C_2H_5OH/(г_{катч})$ с выходом 8 ммоль ЭА/ $(г_{катч})$ при 39 %-й конверсии спирта [4]. На нашей установке при таких же условиях проведения эксперимента на синтезированном катализаторе 12Cu/ была достигнута селективность 95 % мол. и производительность 6 ммоль ЭА/ $(г_{катч})$ при конверсии спирта на уровне 32 %, что в целом согласуется с данными работы [4].

Однако, как показывает анализ полученных результатов (табл. 2, рис. 4, 5), при снижении содержания меди в катализаторах их активность находится на достаточно высоком уровне, а се-

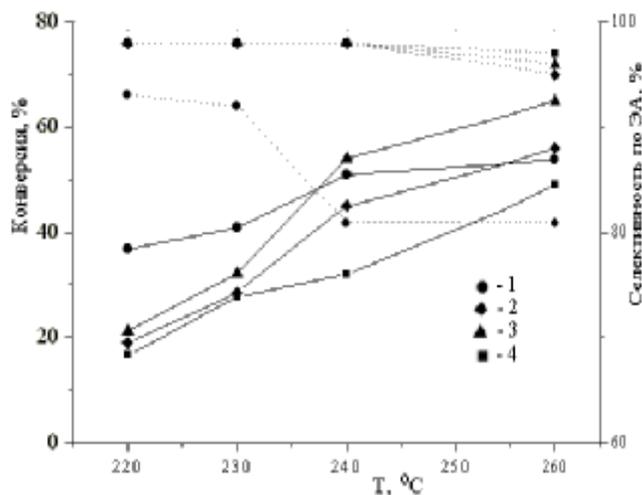


Рис. 4. Зависимости конверсии этанола (—) и селективности (---) по этилацетату от температуры на катализаторах 12Cu/ (1), 8Cu/ (2), 6Cu/ (3) и 3Cu/ (4) (нагрузка 20 ммоль/ $(г_{катч})$, $P = 0.5$ МПа).

ллективность по ЭА возрастает. Так, на катализаторах 8Cu/, 6Cu/ и 3Cu/, которые обладают хорошо развитой пористой структурой, конверсия спирта достигает 50–60 % при 240 °C и 0.5 МПа, а содержание ацетальдегида остается на уровне 0.1 %.

Можно выделить следующие закономерности для этой реакции. Конверсия этанола уменьшается при снижении температуры реакции (рис. 4), повышении давления (табл. 2) и нагрузки на катализатор (рис. 5). Содержание ацетальдегида возрастает при повышении температуры и снижении давления (табл. 2). Это в целом согласуется с данными термодинамических расчетов (рис. 3) и с ранее установленными закономерностями [3–5]. Интересно, что содержание ацетальдегида в зависимости от нагрузки на катализатор имеет мини-

мум в области средних нагрузок — 20 ммоль/ $(г_{катч})$ (табл. 2).

Максимальная селективность по ЭА на всех катализаторах наблюдалась при 220 °C, однако при этой температуре конверсия спирта на катализаторах с меньшим содержанием меди заметно снижается (рис. 4). Менее чувствительным к температуре является катализатор 12Cu/: при 220 °C конверсия спирта на нем составила 37 %, а селективность — 93 %. При тех же условиях конверсия на катализаторах 3Cu/, 6Cu/, 8Cu/ составляет около 20 %, но селективность гораздо выше — 98 %. Важно, что высокая селективность на этих катализаторах сохраняется при повышении температуры до 240 °C, тогда как на катализаторе 12Cu/ селективность при этом резко снижается (рис. 4). Поэтому нам удалось на катализаторе 6Cu/ получить более высокую производительность по ЭА в сравнении с данными работы [4]. А именно, 9.1 ммоль ЭА/ $(г_{катч})$ с конверсией этанола 62 % при 260 °C, 0.5 МПа и нагрузке 30 ммоль/ $(г_{катч})$.

Следует отметить необычно высокую стойкость изучаемых катализаторов по отношению к нагрузке на катализатор. Так, при увеличении нагрузки в 4 раза (от 10 до 40 ммоль $C_2H_5OH/(г_{катч})$) конверсия спирта снижается только на 10 % (рис. 5). Катализатор 6Cu/ показывал 20 %-ю конверсию при нагрузке в 160 ммоль/ $(г_{катч})$. Также катализаторы сохраняли стабильность работы по крайней мере в течение 50 ч и выдерживали многократные циклы нагревания–охлаждения в токе аргона, при этом требовалось обычно 2–3 ч для выхода их на стабильный режим. Образцы с меньшим содер-

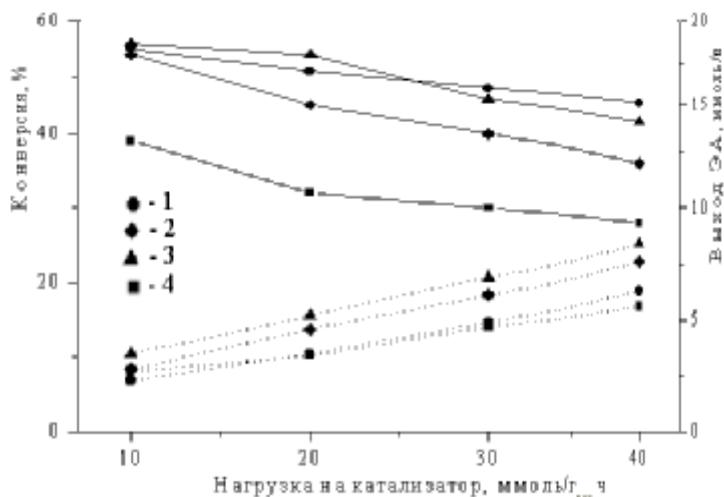


Рис. 5. Зависимости конверсии этанола (—) и производительности по этилацетату (---) от нагрузки на катализаторы 12Cu/ (1), 8Cu/ (2), 6Cu/ (3) и 3Cu/ (4) (240 °C, 0.5 МПа).

жанием меди характеризуются большей механической прочностью в сравнении с $12\text{Cu}/\text{ZnO}-2\text{ZrO}_2-2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, уменьшение содержания меди в бифункциональных катализаторах $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ способствует сдвигу условий появления ацетальдегида в продуктах реакции в сторону более высоких температур и нагрузок на катализатор. Это позволяет повысить селективность и производительность по целевому продукту — этилацетату — за счет подавления процесса образования кетонов. Получение этилацетата с высокой производительностью и малым содержанием уксусного альдегида достигается в условиях, когда на катализаторе не создается избыток ацетальдегида, а конверсия этанола находится на уровне 10—15 % ниже равновесного значения.

РЕЗЮМЕ. Вивчено прямий синтез етилацетату з етанолу на катализаторі $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ з різним вмістом міді. Знайдено, що оптимальний вміст міді в катализаторі складає 50—45 % мол. Показано, що одержання етилацетату з високою селективністю (99 %) та продуктивністю ($9 \text{ ммоль}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$) досягається в умовах,

коли на катализаторі не утворюється надлишок ацетальдегіду, а конверсія етанолу знаходиться на рівні 10—15 % нижче за рівноважне значення.

SUMMARY. Direct synthesis of ethylacetate from ethanol over a $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst with different content of copper has been studied. The optimal Cu content in catalyst was found to be 50—45 % mol. High selectivity (99 %) and productivity ($9 \text{ mmol}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$) of ethylacetate obtaining process was achieved when there was no excess of acetaldehyde formed on the catalyst, and the conversion of ethanol was 10—15 % below of equilibrium value.

1. Долгов Б.Н., Котон М.М., Лельчук С.Ш. // Журн. орган. химии. -1935. -5. -С. 1611—1615.
2. А.с № 92622 СССР. -Опубл. 1959.
3. Inui K., Kurabayashi T., Sato S. // Appl. Catal. A: G. -2002. -237. -P. 53—61.
4. Inui K., Kurabayashi T., Sato S. // J. Catal. -2002. -212. -P. 207—215.
5. Inui K., Kurabayashi T., Sato S., Ichikawa N. // J. Mol. Catal. A Chem. -2004. -216. -P. 147—156.
6. ICSD-International Center for diffraction data. -1990, Card N 72-0629.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 03.06.2008

УДК 547.722:544.3

В.В. Колесник, В.Н. Орлик, С.Ю. Олейник, А.В. Россоха

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ДИОКСИНОВ *

Предложена методика расчета процесса образования диоксинов при обезвреживании хлорсодержащих органических отходов. На основе метода термодинамических функций получены зависимости для расчета констант равновесия реакций образования бензола и диоксинов, используемых в вычислительных экспериментах с целью получения исходных данных для проектирования установок обезвреживания.

При широко распространенном термическом обезвреживании и утилизации отходов различного происхождения существует угроза образования вторичных токсичных соединений, влияние которых на окружающую среду может превосходить вредное влияние исходных загрязнителей. Примером может быть образование диоксинов и фуранов при переработке отходов, содержащих хлор.

Стратегия термической обработки таких от-

ходов должна состоять в правильном подборе технологического режима, включая исходный состав и температуру теплоносителя, а также время пребывания продуктов переработки в реакционной зоне в зависимости от вида отходов. Создание соответствующих технологий и аппаратуры возможно только при наличии надежных данных, позволяющих с достаточной степенью точности моделировать процессы образования диоксинов и фу-

* Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований МОН Украины.