

УДК 544.47

А.В. Фесенко, Ю.И. Дацюк, С.В. Прудюс, В.М. Сонцев, В.В. Брей

**ПРЯМОЙ СИНТЕЗ БУТИЛБУТИРАТА ИЗ *n*-БУТАНОЛА
НА Cu—Pd/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРЕ**

Изучен одностадийный процесс получения бутилбутирата из *n*-бутанола на Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ и Cu—Pd/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-катализаторах с различным содержанием меди. Введение в состав катализатора палладия позволяет снизить температуру максимального выхода бутилбутирата. Показано, что высокий выход бутилбутирата (10 ммоль/Г_{кат}/ч) с селективностью до 92 % при конверсии спирта на уровне 60 % достигается на Cu—Pd/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ при 240 °С и 0.5 МПа.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время каталитическая трансформация биоспиртов, в первую очередь этанола, бутанола и глицерина, в такие затребованные соединения, как эфиры [1], кетоны [2, 3] и ацетали [4], привлекает внимание многих ученых. Прямой синтез сложных эфиров и кетонов из спиртов C₂–C₅ на медном катализаторе был апробирован советскими учеными в 50-х годах прошлого века [5]. В начале этого столетия японскими учеными был предложен весьма эффективный катализатор Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ для получения этилацетата из этанола [1]. Бутанол относится к крупнотоннажным продуктам органического синтеза, его производство, в основном через гидроформилирование пропилена, составило в 2007 году 956 тыс. тонн (Европа и Япония) [6]. Сейчас *n*-бутиловый спирт, который, как и этанол, может быть получен брожением полисахаридов, рассматривается в качестве не только перспективного моторного топлива, но и возобновляемого сырьевого источника для получения таких полезных продуктов, как 2-этилгексанол, бутилацетат, бутилбутират, дипропилкетон. В данной работе излагаются результаты по получению бутилбутирата из *n*-бутанола на Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ и Cu—Pd/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-катализаторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Образцы Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-катализатора с постоянным мольным соотношением ZnO : ZrO₂ : Al₂O₃ = 1:2:2 и различным содержанием меди были приготовлены методом соосаждения гидроксидов из нитратов соответствующих металлов с последующим их кальцинированием [1, 7]. Эти образцы обозначены как 12Cu/, 6Cu/ и 3Cu/, где цифра означает мольное отношение меди. Палладий в количестве 0.5 % вес. вводился в невосстановленные Cu/-образцы путем их пропитки раствором Pd(NO₃)₂ с

последующей термообработкой при 400 °С в течение 2 ч. Параметры пористой структуры образцов определяли стандартным методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser). Для проведения каталитической реакции использовали обезвоженный над цеолитом и затем перегнанный *n*-бутанол (х.ч.).

Методика проведения каталитического эксперимента по существу не отличалась от опытов по получению этилацетата из этанола [7]. В реактор из нержавеющей стали диаметром 8 мм загружали 3 см³ гранулированного (0.5–1 мм) катализатора. Подачу реагента варьировали в пределах 10–40 ммоль C₄H₉ОН/Г_{кат}/ч. Состав продуктов определяли на газовом хроматографе Chrom-5 с капиллярной колонкой (50 м) и пламенно-ионизационным детектором. Идентификация продуктов реакции проведена по ¹³C ЯМР-спектрам (спектрометр Bruker Avance 400).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В таблице приведены текстурные параметры изучаемых катализаторов. По среднему диаметру пор их можно отнести к мезопористым материалам.

На рис. 1 приведены значения конверсии бутанола и селективности по бутилбутирату (BuBu) на разных медьсодержащих катализаторах в ин-

Текстурные параметры Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-катализатора с различным содержанием меди

Образец	S _{уд} , м ² /г	V, см ³ /г	D _{ср} , нм
12Cu/ZnO—ZrO ₂ —Al ₂ O ₃	105	0.28	10.6
6Cu/ZnO—ZrO ₂ —Al ₂ O ₃	160	0.26	6.4
3Cu/ZnO—ZrO ₂ —Al ₂ O ₃	170	0.21	4.8

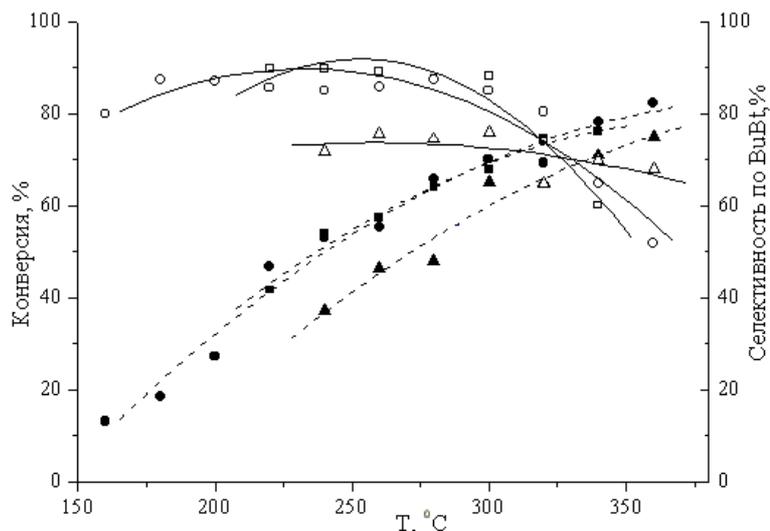


Рис. 1. Зависимости конверсии (---) *n*-бутанола и селективности (—) по бутилбутирату от температуры на 12Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ (•, •), 6Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ (Δ, Δ) и 3Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ (○, ○) (нагрузка 10 ммоль/г_{кат}/ч).

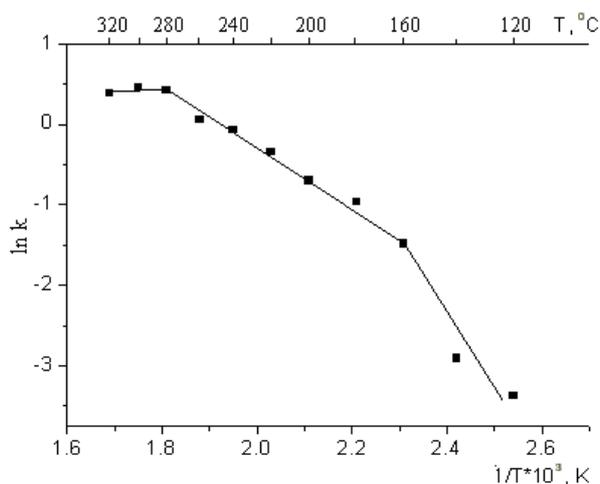


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости образования бутилбутирата на 3Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-катализаторе.

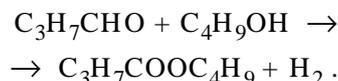
тервале температур 160—400 °С. Как видно, эти катализаторы эффективно продуцируют BuBt с селективностью на уровне 80—85 % и конверсии спирта >40 % при 230—280 °С. Основным побочным продуктом при низких температурах является бутаналь, а при высоких — дипропилкетон. При температурах выше 350 °С наблюдается выделение воды вследствие дегидратации спирта с образованием бутиленов. Уменьшение содержания меди в катализаторах от 12Cu/ до 3Cu/ незна-

чительно влияет на их активность, что проявляется в изменении конверсии спирта в пределах 10 % (рис. 1), как это наблюдалось и в случае получения этилацетата на этом катализаторе [7].

По аналогии с механизмом образования этилацетата из этанола на Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-катализаторе [1] можно полагать, что двухстадийный механизм изучаемого процесса включает дегидрирование *n*-бутанола до бутанала на активных центрах меди:



с последующим взаимодействием альдегида со спиртом на основных центрах оксидов:



Лимитирующей является реакция образования эфира, протекание которой в проточном реакторе идеального вытеснения с учетом избытка спирта можно описать [8] уравнением:

$$k = L/P \ln 1/(1-x),$$

где k — константа скорости; L — поток реагента, ммоль/г_{кат}/ч; P — давление, МПа; x — выход эфира.

Для расчета значений k при различных температурах в интервале 120—320 °С было определено содержание бутилбутирата x в продуктах реакции при одинаковой нагрузке 10 ммоль/г_{кат}/ч и давлении 0.5 МПа. Найденные значения k при различных температурах (рис. 2) можно интерпретировать следующим образом: кинетический режим протекания реакции образования бутилбутирата наблюдается при температурах ниже 160 °С; в интервале 180—280 °С скорость реакции лимитируется диффузией в гранулах катализатора, а при более высоких температурах — внешней диффузией молекул спирта к поверхности катализатора. Высокий выход BuBt наблюдается при 230—280 °С (рис. 1), что соответствует внутридиффузионной области (рис. 2). Таким образом, изучаемые катализаторы с диаметром пор $4.8 < d < 10.6$ нм (таблица) обеспечивают эффективное протекание реакций дегидрирования *n*-бутанола и ацилирование его образующимся бутаналем.

На рис. 3 приведены значения конверсии *n*-бутанола, селективности и выхода бутилбутирата

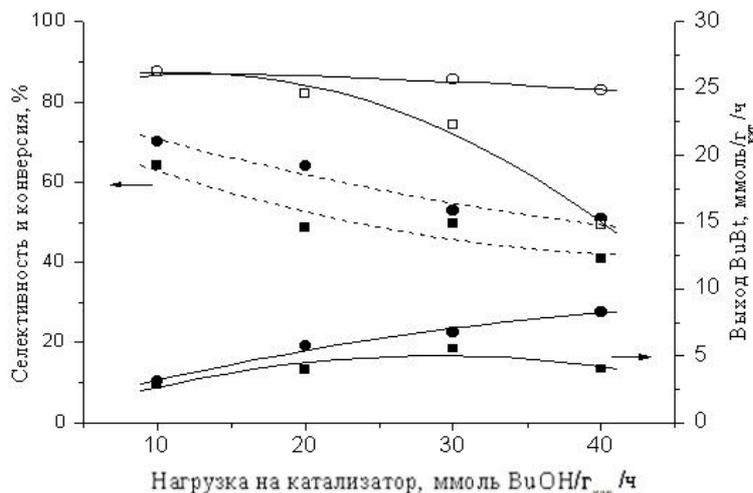


Рис. 3. Зависимости конверсии (---) *n*-бутанола, селективности (O, •) и выхода (—) бутилбутирата от нагрузки на катализаторы 12Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ (•) и 3Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ (O) при 280 °С.

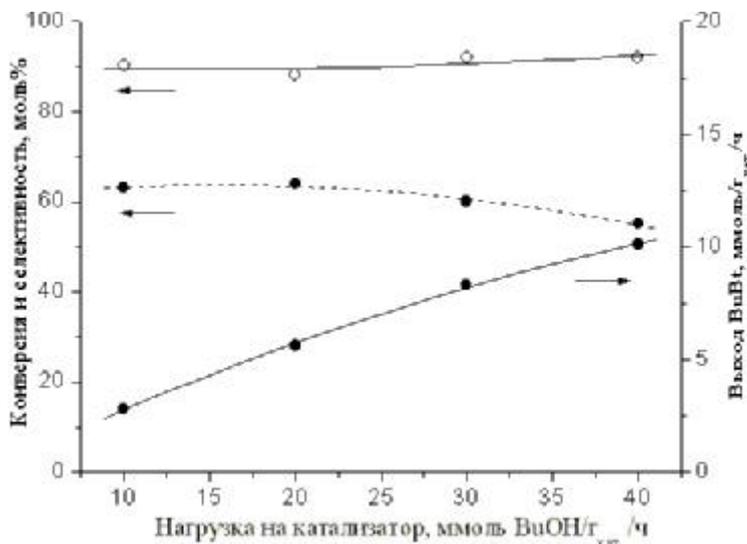


Рис. 4. Зависимости конверсии (---) *n*-бутанола, селективности (O) и выхода (—) бутилбутирата от нагрузки на 12Cu—Pd/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ при 240 °С.

при различных нагрузках на катализатор. Как и в случае получения этилацетата из этанола [7], Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-катализатор выдерживает высокие нагрузки до 40 ммоль/г_{кат}/ч. При этом выход ВuВt находится на уровне 6—8 ммоль/г_{кат}/ч (рис. 2). Однако высокие выходы бутилбутирата наблюдаются при 260—280 °С, что примерно на 20 °С превышает оптимальные температуры для

образования этилацетата [7]. Также процесс образования ВuВt на изучаемых медьсодержащих катализаторах характеризуется более низкой селективностью (80—90 %) в сравнении с этилацетатом (до 99 %) [7]. Известно, что оксиды с нанесенным палладием (0.5 % вес.) эффективно катализируют конденсацию *n*-бутирала до 2-этилгексаналя в присутствии водорода [9]. Нами были синтезированы и протестированы образцы палладийсодержащего катализатора. Из данных, приведенных на рис. 4, следует, что введение палладия позволило снизить примерно на 20 °С температуру получения оптимального выхода бутилбутирата (240 °С), повысить выход эфира до 10 ммоль/г_{кат}/ч и селективность его образования до 92 %.

Таким образом, показано, что бифункциональный Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-катализатор достаточно эффективно инициирует не только превращение этанола в этилацетат [1, 7], но и превращение *n*-бутанола в бутилбутират. Введение палладия в состав катализатора позволяет снизить температуру получения оптимального выхода бутилбутирата и повысить селективность его образования.

РЕЗЮМЕ. Вивчено одностадійний процес одержання бутилбутирату з *n*-бутанола на Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ і Cu—Pd/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-катализаторах з різним вмістом міді. Знайдено, що введення в склад катализатора палладію дозволяє знизити температуру максимального виходу бутилбутирату. Показано, що високий вихід бутилбутирату — 10 ммоль/г_{кат}/ч, з селективністю до 92 % при конверсії спирту на рівні 60 % досягається на Cu—Pd/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ при 240 °С і 0.5 МПа.

SUMMARY. The one-pot process of butyl butyrate synthesis from *n*-butanol over Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ and Cu—Pd/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ catalysts with different content of copper has been studied. It was found that addition of Pd into catalyst composition results in decreasing of temperature for optimal butyl butyrate yield. The high yield of butyl butyrate (10 mmol/g_{cat}/h) with selectivity 92 % and at 60 % conversion of *n*-butanol is realized on Cu—Pd/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ catalyst at 240 °С and 0.5 MPa.

-
1. *Inui K., Kurabayashi T., Sato S.* // *J. Catal.* -2002. -**212**. -P. 207—215.
 2. *Plint N.D., Coville N.J., Lack D. et al.* // *J. Mol. Catal. A.* -2001. -**165**. -P. 275—281.
 3. *Sato S., Akiyama M., Takahashi R. et al.* // *Appl. Catal. A.* -2008. -**347**. -P. 186—191.
 4. *Liu H., Iglesia E.* // *J. Phys. Chem. B.* -2005. -**109**. -P. 2155—2163.
 5. *А.с. № 92622 СССР*, Класс 12о, 10, 12о, 11. -Опубл. 1959.
 6. *Chem. Eng. News.* -2009. -**87**, № 27. -P. 54.
 7. *Шаранда М.Е., Прудюс С.В., Брей В.В.* // *Укр. хим. журн.* -2008. -**74**, № 12. -С. 74—78.
 8. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. -М.: Академ-книга, 2008.
 9. *Ко А.-N., Hu С.Н., Chen J.* // *Appl. Catal. A.* -1999. -**184**. -P. 211—217.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 11.02.2010