

М. Е. Шаранда, С. В. Прудис,
член-корреспондент НАН Украины В. В. Брей

Получение уксусной кислоты из водно-этанольной смеси на $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе

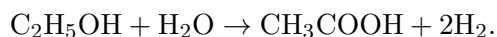
Показано можливість отримання оцтової кислоти з високим виходом з водно-етанольних (10–80%) розчинів з використанням біфункціонального катализатора $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. При цьому головним побічним продуктом процесу є водень. Знайдено, що при 280–320 °С конверсія спирту знаходиться на рівні 60–80%. Показано, що вихід оцтової кислоти досягає 9 ммоль/г_{кат}/год при переробці 40–70% розчинів етанолу.

Основным промышленным способом производства уксусной кислоты на уровне 1,5 млн т/год [1] в настоящее время является карбонилирование метанола в присутствии родиевого катализатора при 180 °С и 3–4 МПа (процесс фирмы Monsanto [2]). В частности, по такой технологии эту кислоту получают на Северодонецком ПО “Азот”. Недавно японские ученые [3], изучая процесс прямого получения этилацетата из этанола на $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, обнаружили, что в присутствии воды (0,5–15% по массе) образуется уксусная кислота в качестве примеси. Последнее было вполне резонно объяснено гидролизом образующегося этилацетата.

Цель работы состояла в поиске оптимальных условий получения уксусной кислоты как целевого продукта из водно-спиртовых растворов в широком диапазоне концентраций на бифункциональном $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе с атомным отношением $\text{Cu : Zn : Zr : Al} = 6 : 1 : 2 : 4$ [4]. Катализатор характеризуется следующими текстурными параметрами: удельная поверхность 180 м²/г, объем пор 0,26 см³/г, средний радиус пор 3 нм.

В эксперименте использовали стальной проточный реактор диаметром 10 мм со стационарным слоем катализатора (3 см³). Подачу водных растворов этанола в пределах 0,01–0,2 мл/мин обеспечивал насос Water Systems 590. Реакцию проводили при атмосферном давлении в интервале температур от 250 до 320 °С. Газ-носитель не применяли, поскольку количество водорода, образующегося в ходе реакции, было достаточным для вывода продуктов из реактора. Состав продуктов определяли на газовом хроматографе Chrom-5 с капиллярной колонкой (50 м) и пламенно-ионизационным детектором.

Исследуемый процесс получения уксусной кислоты можно описать следующей брутто-схемой:



Трехстадийный механизм этого процесса включает дегидрирование спирта до альдегида на активных центрах меди



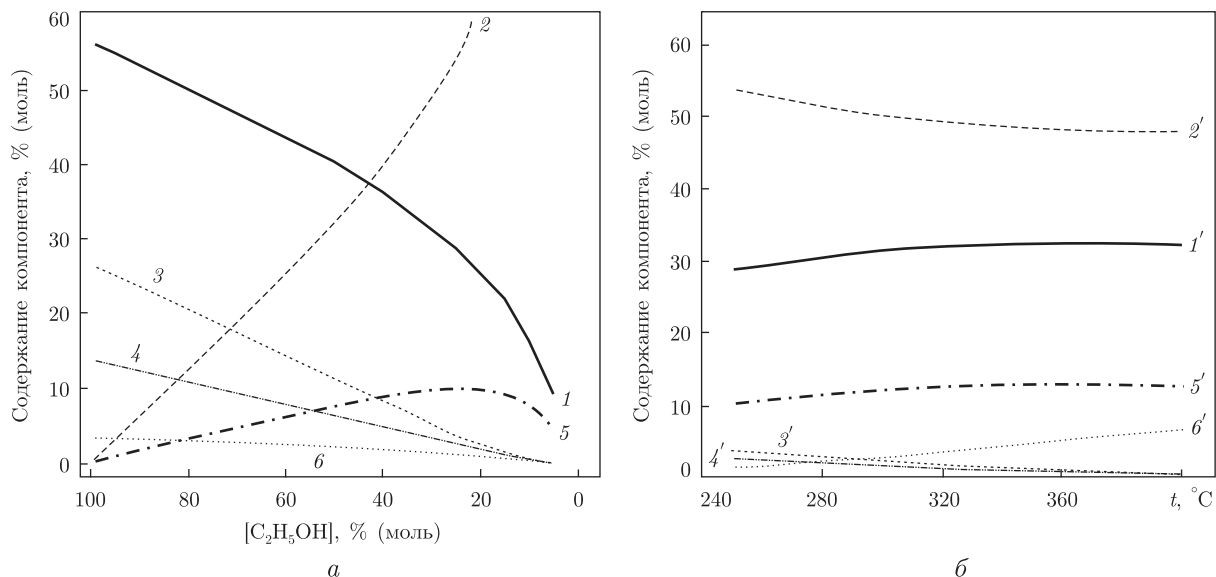
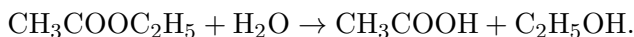
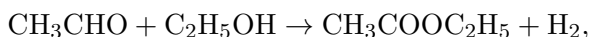


Рис. 1. Зависимость равновесного состава в системе этанол — вода — ацетальдегид — этилацетат — водород (при $P = 0,1$ МПа) от содержания спирта в исходной смеси при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и температуры при исходной мольной концентрации этанола 25% (б):

1, 1' — H_2 ; 2, 2' — H_2O ; 3, 3' — $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$; 4, 4' — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 5, 5' — CH_3COOH ; 6, 6' — CH_3CHO

с последующим взаимодействием альдегида со спиртом с образованием этилацетата и его гидролизом на основных центрах катализатора:



В отличие от микробиологического или парциального [5] окисления этанола в уксусную кислоту, этот способ позволяет получить кислоту из спирта и воды с выделением водорода, который также является весьма ценным продуктом.

Согласно термодинамическому расчету равновесной смеси этанол — ацетальдегид (АА) — этилацетат (ЭА) — уксусная кислота (УК) — водород по программе SATRAPIS, максимальное содержание УК должно наблюдаться при мольной концентрации этанола в исходной смеси на уровне $20\text{--}40\%$. Конверсия спирта возрастает при уменьшении его концентрации и в разбавленных растворах может приближаться к 100% (рис. 1). Максимальная мольная концентрация УК 13% достигается при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. С повышением температуры содержание ЭА уменьшается, а АА возрастает. Согласно расчету, повышение давления приводит к уменьшению конверсии этанола и селективности по УК, поэтому реакцию проводили при атмосферном давлении.

Экспериментальные зависимости содержания УК в выходящей смеси от концентрации этанола в исходном растворе показаны на рис. 2. Эта зависимость имеет плавный максимум, отвечающий мольной концентрации этанола $25\text{--}40\%$, что согласуется с термодинамическим расчетом. В продуктах реакции помимо АА и ЭА были обнаружены в примесных количествах кетоны, которые также фиксировались в процессе прямого синтеза ЭА из этанола [3, 4]. При повышении температуры конверсия (X) этанола резко возрастает, а селективность (S) по УК проходит через максимум при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ для исходной мольной концентрации

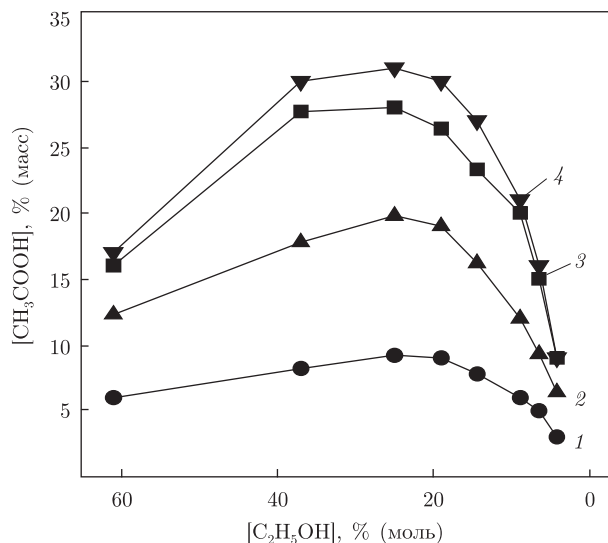


Рис. 2. Влияние концентрации этанола на содержание уксусной кислоты в продуктах реакции при 250 °С (1), 280 °С (2), 300 °С (3) и 320 °С (4) ($V = 1,0 \text{ ч}^{-1}$)

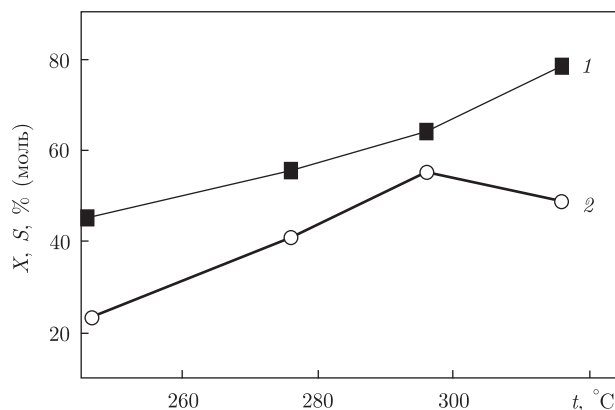


Рис. 3. Зависимость конверсии (1) этанола и селективности (2) по уксусной кислоте от температуры ([C₂H₅OH] – 37% (моль), $V = 1,0 \text{ ч}^{-1}$)

этанола 37% (рис. 3). Для более разбавленных растворов положение максимума селективности по кислоте сдвигается в сторону более высоких температур. Содержание ЭА проходит через максимум при 280–300 °С, а содержание кетонов резко возрастает при 320 °С, как это наблюдалось при конверсии этанола в ЭА [4].

Существенным фактором, влияющим на содержание УК в продуктах реакции, является объемная скорость подачи (V) реакционной смеси. Из результатов, представленных на рис. 4, видно, что при увеличении нагрузки на катализатор конверсия спирта снижается, а выход кислоты (Y) возрастает. Близкие к расчетным данным значения конверсии спирта на уровне 75% и высокая селективность по УК до 90% наблюдаются при малых объемных скоростях подачи порядка 0,2–0,4 ч^{-1} . При этом, чем ниже концентрация этанола в исходной смеси, тем при более низких температурах и нагрузках достигается высокий уровень конверсии. Так, при концентрации этанола 37% конверсия в 75% достигается при 320 °С и $V = 1 \text{ ч}^{-1}$, а при 6,5% этанола — при 250 °С и $V = 0,2 \text{ ч}^{-1}$.

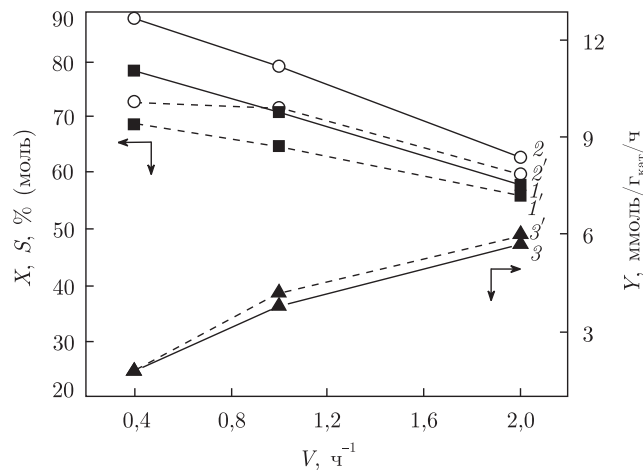


Рис. 4. Зависимость конверсии (1, 1') этанола, селективности (2, 2') и производительности (3, 3') по уксусной кислоте от объемной скорости при 300 °С и мольной концентрации этанола 14% (сплошная линия) и 20% (штриховая линия)

Следует отметить, что при концентрациях этанола 14–37% производительность по кислоте остается практически неизменной за счет того, что понижение содержания этанола компенсируется ростом его конверсии и селективности по кислоте. Следовательно, меньшие концентрации этанола являются предпочтительными. Однако при снижении содержания этанола до 9% производительность по УК снижается в 1,5 раза, тогда как селективность возрастает только на 5%.

В связи с тем, что концентрация этанола и объемная скорость подачи проявляют противоположные тенденции в отношении выхода уксусной кислоты, выбор оптимальных параметров процесса является компромиссным решением. Если на первый план ставится производительность по кислоте, то приемлемые условия следующие: температура 320 °С, мольная концентрация этанола 21% и $V = 2 \text{ ч}^{-1}$. При этом выход кислоты достигает 9,3 ммоль/Γ_{кат}/ч с селективностью 74% при конверсии этанола 70%. Концентрация кислоты на выходе составляет 30%, при этом производится также водород в количестве 18 ммоль/Γ_{кат}/ч. Если главной целью ставится повышение конверсии этанола, то приемлемой является мольная концентрация этанола 14% (30% по массе) и температура 300 °С. При этом концентрация УК на выходе составляет 285 г/л с производительностью 1,8 ммоль/Γ_{кат}/ч при 80% конверсии этанола. Высокая селективность по УК на уровне 90% достигается при понижении концентрации этанола до 6,5% и температуре 250 °С. Этот режим можно применять при переработке низкоконцентрированных водно-спиртовых растворов, которые образуются при сбраживании возобновляемых источников сырья, а также загрязненных вод традиционного этилацетатного производства [6].

Следует отметить высокую стабильность Cu/ZnO–ZrO₂–Al₂O₃ катализатора, который сохранял работоспособность в каталитических экспериментах в течение 70 ч.

Таким образом, показана возможность получения уксусной кислоты из этанола и воды на Cu/ZnO–ZrO₂–Al₂O₃ катализаторе при режимах, которые могут представлять интерес для промышленного производства. При этом основным побочным продуктом процесса является водород. Выход УК достигает 9 ммоль/Γ_{кат}/ч при переработке 40–70% водных растворов этанола. Найдены условия высокоселективной переработки низкоконцентрированных спиртово-водных растворов в уксусную кислоту.

1. *Chemical* output slipped in most regions // *Chem. Eng. News.* – 2009. – **87**, No 27. – P. 51–63.
2. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. – Москва: Академкнига, 2004. – 335 с.
3. Inui K., Kurabayashi T., Sato S. et al. Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu–Zn–Zr–Al–O catalyst // *J. Mol. Catal.: A.* – 2004. – **216**. – P. 147–156.
4. Шаранда М. Е., Прудюс С. В., Брей В. В. Одностадийный синтез этилацетата из этанола на Cu/ZnO–ZrO₂–Al₂O₃ катализаторе // *Укр. хим. журн.* – 2008. – **74**, № 12. – С. 78–82.
5. Пат. № 2102378 Россия. МПК⁶ C07C51/235, C07C53/08, C07C31/08. Способ получения уксусной кислоты из этилового спирта / М. А. А. Эрвосо, О. Н. Темкин, Н. Х. Аллахвердова. – Оpubл. 25.05.98.
6. Арестов Г. В., Кудашева Ф. Х., Бобкова И. Б. Исследование эффективности регенерации этилацетата и этанола из загрязненных вод этилацетатного производства // *Вестн. Башкир. ун-та. Разд. Химия и хим. технология.* – 2008. – **13**, № 1. – С. 36–37.

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 25.01.2010

M. E. Sharanda, S. V. Prudius,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. V. Brei**

Synthesis of acetic acid from water-ethanol mixture over Cu/ZnO–ZrO₂–Al₂O₃ catalyst

It was shown that acetic acid can be obtained with high yield from water-ethanol (10–80%) solutions using the bifunctional Cu/ZnO–ZrO₂–Al₂O₃ catalyst. The main by-product of the proposed process is hydrogen. It was found that the ethanol conversion is observed at a level of 60–80%. It was shown that the yield of acetic acid amounts to 9 mmol/g_{cat}/h at the transformation of 40–70% ethanol solutions.