

УДК 661.744.141

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ЭТАНОЛА

© 2012 г. **В.А. Меньщиков**¹,
И.П. Семенов²

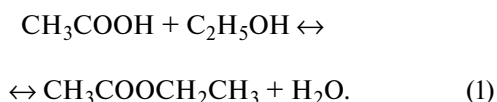
¹ 000 «Технологии ВНИИОС», г. Москва

² Московский университет тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Введение

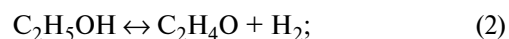
Этилацетат является широко используемым растворителем, применяемым в производстве лакокрасочных материалов, лекарственных веществ, печатных красок для пищевой промышленности. Последнее направление потребляет до 30 % всего производимого этилацетата, что связано с его очень низкой токсичностью. Мировое производство этилацетата в 2006 г. составляло около 1,2 млн т. В России выработка этилацетата в 2010 г. достигла 30 тыс. т/год, причем весь этилацетат производили путем этерификации уксусной кислоты осушенным этанолом в присутствии серной кислоты [1]. В связи с высокой коррозионной активностью уксусной и серной кислот большая часть оборудования в этом процессе выполнена из высоколегированной стали. Кроме того, в процессе этерификации образуется вода, следовательно, существует необходимость утилизации сточных вод [2].

Взаимодействие уксусной кислоты с этанолом является равновесным процессом:



Наличие воды сдвигает равновесие влево, что снижает концентрацию этилацетата. Для уменьшения этого эффекта в процессе используется осушенный этанол, что требует дополнительного оборудования и энергозатрат.

Известен способ получения этилацетата дегидрированием этанола по следующим реакциям [3—5]:



Это также равновесный процесс. Преимущество данного способа связано с использованием только одного вида сырья — этанола. При этом в процесс может быть вовлечен биоэтанол, что включает производство этилацетата в область «зеленой» химии и базирует его на возобновляемых источниках сырья. Следует отметить, что в описанном методе производства этилацетата промежуточным продуктом является ацетальдегид. Однако он не является побочным продуктом, образование которого ведет к безвозвратной потере сырья, поскольку он превращается либо в этилацетат — целевой продукт реакции, либо (на следующей стадии) гидрируется в этанол — исходное сырье.

Все сказанное выше позволяет заключить, что процесс получения этилацетата дегидрированием этанола представляет практический интерес, поскольку: 1) исключает работу с агрессивной серной кислотой; 2) использует только одно вещество в качестве сырья — этанол и может быть вовлечен в сферу «зеленой химии» за счет использования возобновляемого сырья — биоэтанола; 3) может быть организован на сравнительно небольших предприятиях.

В связи с этим осуществлена работа по определению условий проведения данного процесса и подбору катализатора, обеспечивающих в совокупности конверсию выше 40 % и селективность не менее 85 %. Результаты ее приведены в данной статье.

Оценка условий проведения процесса и выбор типа катализатора

Согласно [5—7], процесс дегидрирования этанола эффективно протекает в присутствии медь-цин-

Меньщиков В.А. — канд. техн. наук, зав. лабораторией № 6 000 «Технологии ВНИИОС». Тел.: (903) 755-62-16.

Семенов И.П. — аспирант кафедры химии и технологии основного и органического синтеза Московского университета тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. Тел.: (926) 822-29-04. E-mail: 1fisher@rambler.ru

ковых катализаторов. Условия ведения процесса определяются равновесием в системе реакций (2) и (3): во-первых, должно быть возможно достижение приемлемых для промышленных целей конверсий этанола; во-вторых, скорость реакции при данных условиях должна быть достаточной для получения заданной конверсии при реальной величине загрузки катализатора. Интервал параметров, при которых целесообразно вести процесс, следует из [5–7]: температура 200–300 °С и давление 0,1–2,0 МПа.

Промышленными медь-цинковыми катализаторами, работающими при данных температурных условиях, являются катализаторы типа НТК. Различные их модификации были выбраны нами для исследования процесса каталитического дегидрирования этанола.

Экспериментальная часть

Химический состав катализаторов типа НТК, исследованных нами в процессе дегидрирования этанола, представлен в табл. 1. Катализатор НТК-4 произведен на ОАО «Дорогобуж», остальные катализаторы разработаны и предоставлены НИАП (г. Новомосковск). Связующим во всех образцах был оксид алюминия; отличие образцов состояло в разном соотношении содержания меди и цинка, а также в наличии добавок (никеля, кальция, хрома).

Испытания катализаторов проводили в интервале температур 230–300 °С, давлений 0,1–2,0 МПа и объемных скоростей по жидкости 0,1–2,0 ч⁻¹ на специально созданной проточной установке. В качестве сырья использовали технический этанол с содержанием воды 8–25 мас. %.

Реактор из стали 12Х18Н10Т имел внутренний диаметр 19 мм и высоту 250 мм. По оси реактора проходила гильза диаметром 6 мм, внутри которой размещена подвижная термопара ХА для измерения поля температур по высоте слоя катали-

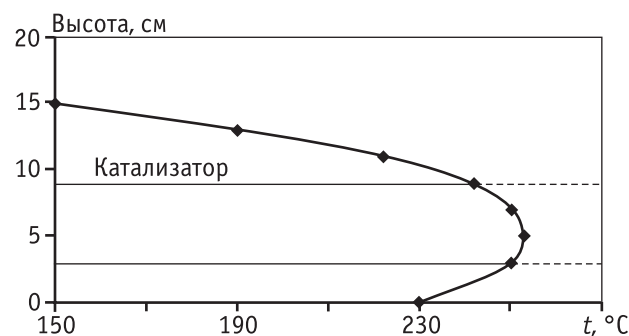


Рис. 1. Профиль температуры в реакторе

затора. Реактор помещали в электрическую печь с регулируемым обогревом. Исходное сырье в реактор подавали дозировочным насосом. Расход сырья измеряли по изменению уровня в бюретке. Испарение сырья происходило в верхней части реактора. Процесс протекал в паровой фазе. Продукты реакции охлаждали в воздушном холодильнике и подавали в сепаратор. В нем собирали жидкую фазу, а газовая проходила через газовый счетчик. Материальный баланс в каждом опыте сходилась с точностью не менее 95 %.

Зерна катализатора размером 3–4 мм помещали на подушку из кварца. Высота слоя катализатора составляла 60 мм.

На рисунке 1 показан профиль температуры по высоте реактора при температуре 250 °С, давлении 1 МПа и расходе этанола 12 мл/ч. Слой катализатора выделен горизонтальными линиями. Направление потока в реакторе и на рисунке — сверху вниз. Из рисунка видно, что катализатор работает в близком к изотермическому режиме.

Жидкую фазу реакционной массы анализировали на хроматографе Биохром с помощью капиллярной колонки длиной 50 м с нанесенной на нее фазой OV-101. Основными компонентами в реакционной массе являлись этанол, этилацетат, ацетальдегид, вода. Кроме основных компонентов были идентифицированы уксусная кислота, бутилацетат, этилбутират, бутанолы. Газовая фаза представляла собой практически чистый водород со следами ацетальдегида.

Обсуждение результатов

Сравнительные испытания катализаторов в реакции дегидрирования этанола проводили при температуре 250 °С, давлении 0,5 МПа и объемной скорости 0,8–1,2 ч⁻¹. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав исследуемых катализаторов

Катализатор	Массовая доля, %					
	Al ₂ O ₃	CuO	ZnO	NiO	CaO	Cr ₂ O ₃
НТК-АК	12	35	40	–	–	–
НТК-10-2ФМ	20,7	48,8	22,9	–	6,3	–
НТК-10-1	17,8	40,7	29,5	2,6	6,5	–
НТК-4	19,2	56,8	10,2	–	–	13,7

Таблица 2

Результаты испытания катализаторов в процессе дегидрирования этанола

Катализатор	Конверсия этанола, %	Селективность превращения в этилацетат, %
НТК-АК	30,0	40,0
НТК-10-2ФМ	22,0	64,4
НТК-10-1	22,5	62,9
НТК-4	48,9	86,86

Примечание. Температура – 250 °С, давление – 0,5 МПа, масса навески катализатора – 10 г, объемная скорость 0,8–1,2 ч⁻¹.

Из результатов следует, что катализатор НТК-АК характеризуется низкой селективностью превращения этанола в этилацетат при сравнительно высокой конверсии этанола. На катализаторе НТК-10-2ФМ, содержащем оксид кальция, достигается достаточно высокая селективность (64,4 %), но при невысокой конверсии (22,0 %). Кроме того, выгруженный после испытаний катализатор оказался механически разрушенным. Катализатор НТК-10-1, с небольшой добавкой оксида никеля, по технологическим характеристикам аналогичен предыдущему образцу.

Катализатор НТК-4, содержащий хром, в сравнительных испытаниях показал наибольшую селективность по этилацетату (87 %) при самой высокой конверсии этанола (близкой к 50 %). Поэтому все последующие исследования проводили в присутствии этого катализатора.

Основные характеристики катализатора НТК-4

Внешний вид..... Таблетки цилиндрической формы черного цвета

Размеры, мм:

диаметр 6,0±0,5,

высота 4,0±0,5

Насыпная плотность, кг/дм³ 1,50±0,15

Механическая прочность — разрушающее усилие при раздавливании на торец, МПа, не менее:

средняя 28,0

минимальная 17,0

Условия эксплуатации:

температура, °С 200—280

давление, МПа до 3,0

Как отмечалось ранее, ацетальдегид в рассматриваемом процессе гидрируется в этанол и возвра-

щается на стадию дегидрирования, поэтому все значения селективности, приведенные ниже, даны с учетом гидрирования ацетальдегида, т.е. характеризуют только образование высококипящих побочных продуктов, ведущих к безвозвратной потере сырья. Концентрация ацетальдегида в реакционной смеси составляла от 1 до 3 мас. %.

На рисунке 2 показано влияние температуры на показатели процесса при давлении 1 МПа и объем-

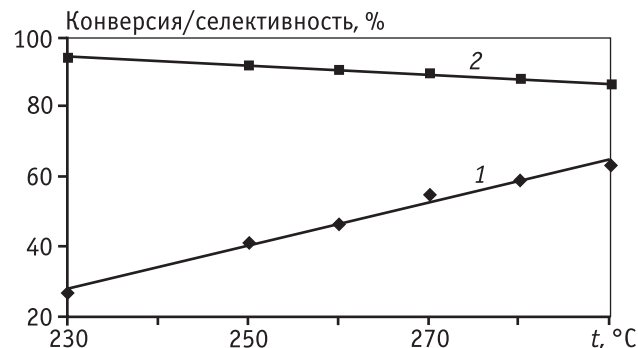


Рис. 2. Зависимость конверсии (1) и селективности по этилацетату (2) от температуры в реакции дегидрирования этанола на катализаторе НТК-4 (давление 1 МПа, объемная скорость 0,8 ч⁻¹)

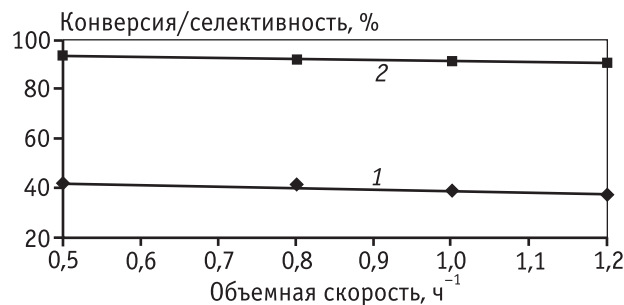


Рис. 3. Зависимость конверсии этанола (1) и селективности по этилацетату (2) от объемной скорости по этанолу на катализаторе НТК-4 (давление 1 МПа, $t = 250$ °С)

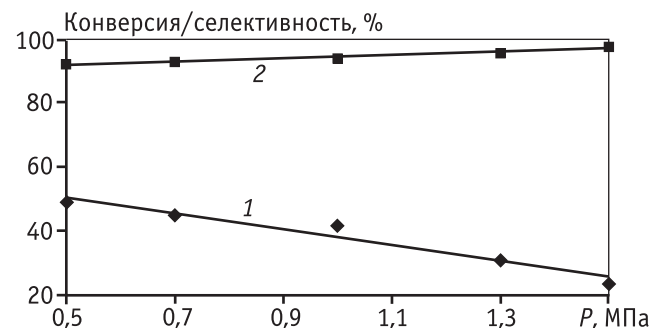


Рис. 4. Зависимость конверсии этанола (1) и селективности по этилацетату (2) от давления при температуре 250 °С на катализаторе НТК-4

ной скорости сырья $0,8 \text{ ч}^{-1}$ на катализаторе НТК-4. Видно, что с повышением температуры конверсия растет, а селективность по этилацетату падает.

При увеличении объемной скорости сырья (жидкого этанола) конверсия и селективность превращения этанола в этилацетат уменьшаются, но в малой степени (см. рис. 3).

Влияние давления на конверсию этанола и селективность по этилацетату показано на рис. 4. Следует отметить, что в экспериментах с изменением давления сохраняли одинаковым время пребывания потока в зоне катализатора, изменяя соответственно расход сырья. Как видно, увеличение давления приводит к снижению конверсии этанола и повышению селективности.

Для определения области протекания процесса были проведены эксперименты, в которых варьировали размер частиц катализатора (для установления влияния скорости внутренней диффузии на общую скорость процесса) и линейную скорость потока (для установления влияния внешнелдиффузионных торможений). В таблице 3 представлены результаты экспериментальных исследований, из которых следует, что конверсия не зависит ни от размера частиц, ни от скорости потока. Следовательно, процесс протекает в кинетической области.

На рисунке 5 приведена зависимость концентрации побочных продуктов от концентрации этилацетата в реакционной смеси; данные взяты из опытов с различной температурой, давлением и расходом сырья на катализаторе НТК-4. Как видно из рисунка, концентрация побочных продуктов однозначно связана с концентрацией этилацетата, т.е. с конверсией этанола. При высоких конверсиях наблюдается более высокий выход побочных продуктов, независимо от параметров процесса. Это говорит о том, что на селективность процесса влияет только степень

Таблица 3
Результаты экспериментов по определению области протекания процесса

Размер частиц, мм	Объем катализатора, см ³	Расход сырья, мл/ч	Конверсия, %
4–6	5	8	37
0,63–1	5	8	34
0,25–0,4	5	8	36
4–6	15	24	36
Примечание. $t = 270 \text{ }^{\circ}\text{C}$, давление 1 МПа.			

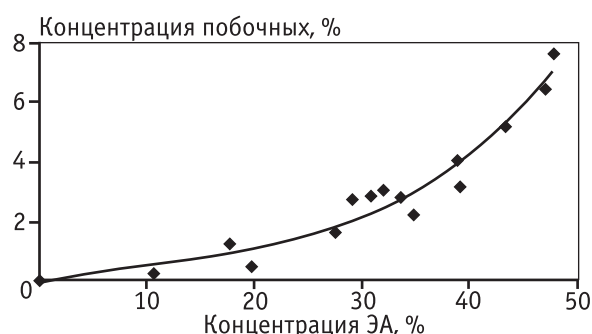


Рис. 5. Зависимость концентрации побочных продуктов реакции от концентрации этилацетата (ЭА)

конверсии этанола. А технологические параметры процесса лишь изменяют его скорость.

Оптимальный режим ведения процесса будет определяться, в конечном счете, исходя из экономических соображений. В зависимости от цены на сырье (этанол) и энергоресурсы, процесс можно вести либо при пониженной конверсии и высокой селективности, увеличивая при этом нагрузку на систему разделения и затраты энергоресурсов, соответственно, либо выигрывать в конверсии, но проигрывать в селективности, при этом расходуя больше этанола на единицу продукции, и увеличивая затраты на сырье. Одновременно необходимо обратить внимание на получение в процессе значительного количества водорода, который может быть использован в других производствах, или, в крайнем случае, в качестве топлива.

Заключение

Процесс дегидрирования этанола в этилацетат изучен на серии промышленных катализаторов типа НТК, различающихся химическим составом, в области температур $230\text{--}300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлений $0,1\text{--}2,0 \text{ МПа}$.

Наилучшие результаты получены на катализаторе НТК-4: он позволяет достигать конверсии этанола за проход от 40 до 63 %, при этом селективность процесса составляет 86–94 %.

На катализаторе НТК-4 исследовано влияние рабочих параметров процесса — температуры ($230\text{--}290 \text{ }^{\circ}\text{C}$), давления ($0,5\text{--}1,5 \text{ МПа}$), объемной скорости по этанолу ($0,5\text{--}1,2 \text{ ч}^{-1}$) — на конверсию и селективность превращения этанола в этилацетат. Показано, что:

— с повышением температуры конверсия растет (от 25,5 до 60 %), а селективность по этилацетату падает (от 95 до 86 %);

— увеличение давления приводит к снижению

конверсии этанола (от 49 до 23 %) и повышению селективности (от 92,4 до 97,7);

— с увеличением объемной скорости сырья (жидкого этанола) оба показателя снижаются, но в малой степени.

Катализатор НТК-4 показал надежную работу и воспроизводимость результатов в условиях лабораторных испытаний.

Планируется испытание катализатора при длительном режиме работы на пилотной установке.

Литература

1. Этилацетат (ЕТАС) Обзор рынка 2011 и прогноз на 2012—2016 гг., Merchant Research and Consulting Ltd.
2. Чашин А.М., Глухарева М.И. Ацетатные растворители в лесохимической промышленности. М.: Лесн. пром-сть, 1988.
3. Карпер П. Курс органической химии. Пер. с нем. 2-е изд. Государственное научно-техническое издательство химической литературы, Ленинград, 1962.
4. Chemical Engineering Journal (USA). 2002. V. 110. № 12. P. 44.
5. Kanichiro Inui, Toru Kurabayashi, Satoshi Sato // J. Catal. 2002. V. 212. Issue 2. PP. 207—215.
6. Elliott D.L., Filippo Pennella // J. Catal. 1989. V. 119. P. 359.
7. Bolder F.M.A. // Ind. And Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 19. P. 4796.

УДК 66.092.57 :
(546.263.3-31 + 546.264-31)

ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА

© 2012 г. **Е.З. Голосман,**
В.Н. Ефремов

Новомосковский институт азотной промышленности
(«НИАП-КАТАЛИЗАТОР»), г. Новомосковск

В СССР для обеспечения работы проектируемых отечественных и строящихся импортных энерго-технологических агрегатов производства аммиака большой единичной мощности (600 и 1360 т/сутки NH_3) в начале 1960-х гг. потребовалось создать отечественные промышленные катализаторы для всех стадий производства.

Министр химической промышленности Л.А. Костандов и его заместитель В.Е. Коваль возложили решение этих вопросов на ГИАП. В кратчайшие сроки требовалось разработать технологию и промышленное производство и обеспечить срок службы катализаторов на уровне ведущих зарубежных фирм.

Разработкой катализаторов метанирования занимались также Новомосковский и Чирчикский фи-

лиалы ГИАП. Были созданы необходимая материальная база, лабораторные, пилотные и опытно-промышленные установки испытания активности катализаторов, освоены новые физико-химические и физико-механические методы исследований, подготовлены кадры исследователей и разработчиков [1].

Технологии производства катализаторов отрабатывались на промышленном оборудовании катализаторных производств Новомосковского филиала ГИАП, Чирчикского «Электрохимпром» и Дорогобужской катализаторной фабрики. Испытания активности помимо лабораторных установок проводились на созданных крупных установках Щекинского и Черкасского химкомбинатов, работающих на промышленном газе [2—7].

Наибольший вклад в исследования, разработку, технологию приготовления первой волны катализаторов метанирования в 1965—1980 гг. внесли: А.М. Алексеев, Ю.И. Березина, Е.З. Голосман, А.Н. Греченко, Я.И. Дьяконов, С.Х. Егубаев, В.Н. Еф-

Голосман Е.З. – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник. Тел.: (48762) 7-15-41, 7-18-18 (доб. 342), факс: (48762) 7-16-61. E-mail: evgolosman@yandex.ru
Ефремов В.Н. – канд. техн. наук, гл. специалист по катализаторам. Тел.: (48762) 7-18-18 (доб. 341). E-mail: vne@niap-kt.ru