

## ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛАЦЕТАТА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ЭТАНОЛА. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

И.П. Семенов, аспирант, Ю.А. Писаренко, профессор,

\*В.А. Меньщиков, заведующий лабораторией

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\*ООО «ТЕХНОЛОГИИ ВНИИОС»

e-mail: pisarenko\_yu@mail.ru

**В** работе обсуждаются закономерности процесса дегидрирования этанола до этилацетата, а также аспекты технологического оформления процесса. В качестве катализатора дегидрирования этанола в этилацетат использовался промышленный катализатор НТК-4, производства ОАО «Дорогобуж». Испытания катализатора проводились в проточной установке в области температур 230–300°C и давлений 0.1–2.0 МПа. Катализатор позволяет достигать конверсии этанола за проход от 40 до 63%, при этом селективность процесса составляет 86–94%. В процессе выделяется водород, который частично используется на одной из стадии производства, остальной водород может быть товарным продуктом.

*Experimental data of a study on the synthesis of ethyl acetate by catalytic dehydrogenation of ethanol are presented. Tests of the catalyst were carried out in a flow reactor at a temperature of 230–300°C and under a pressure of 0.1–2.0 MPa. Industrial catalyst NTK-4 was used. Conversion of ethanol was 40–63%, selectivity was 86–94%. In the process hydrogen is produced, and it can be used on one of the stages of the process. Some technological aspects are also presented.*

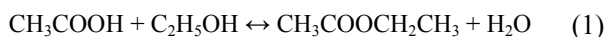
**Ключевые слова:** этилацетат, дегидрирование этанола, получение этилацетата из этанола.

**Key words:** ethyl acetate, dehydrogenation of ethanol, synthesis of ethyl acetate from ethanol.

### Введение

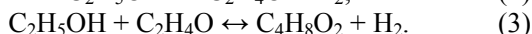
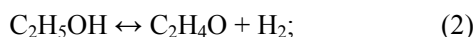
Этилацетат является широко используемым растворителем, применяемым в производстве лакокрасочных материалов, лекарственных веществ, печатных красок для пищевой промышленности. Последнее направление потребляет до 30% всего производимого этилацетата. Это связано с очень низкой его токсичностью. Мировое производство этилацетата в 2006 году составляло ~ 1.2 млн. тонн. В России выработка этилацетата в 2010 году достигла 30 тыс. тонн в год, причем весь этилацетат производится путем этерификации уксусной кислоты осушенным этанолом в присутствии серной кислоты [1]. Большая часть оборудования в этом процессе выполнена из высоколегированной стали в связи с высокой коррозионной активностью уксусной и серной кислот. Кроме того, в процессе этерификации образуется вода, которая служит источником сточных вод [2].

Взаимодействие уксусной кислоты с этанолом является кинетически обратимым процессом.



В этом процессе необходимо отводить воду из продуктов реакции. Для этого используется осушенный этанол и серная кислота, что требует дополнительного оборудования и энергозатрат.

Известен способ получения этилацетата дегидрированием этанола по следующим реакциям [3, 4, 5]:



Преимущество данного способа связано с

использованием только этанола. При этом в процесс может быть вовлечен биоэтанол, что включает производство этилацетата в область «зеленой» химии и базируется на возобновляемых источниках сырья. Также следует отметить, что в описанном методе производства этилацетата имеется стадия гидрирования образующегося ацетальдегида в этанол. Поэтому ацетальдегид по сути не будет являться побочным продуктом, который ведет к безвозвратной потере сырья.

Учитывая все вышесказанное, можно заключить, что процесс получения этилацетата за счет дегидрирования этанола представляет практический интерес, поскольку не требует работы с агрессивной серной кислотой, в качестве сырья используется только одно вещество.

В связи с этим проведена работа по изучению условий проведения данного процесса и подбору катализатора, обеспечивающих в совокупности конверсию выше 40% и селективность не менее 85%.

### Оценка условий проведения процесса и выбор типа катализатора

Из литературы известно, что процесс дегидрирования этанола хорошо протекает в присутствии медь-цинковых катализаторов [4, 5, 6]. Условия ведения процесса определяются равновесием в системе реакций (2) и (3), т. е. должно быть возможным достижение приемлемых для промышленных целей конверсий этанола, а также скоростью реакции при данных условиях, она тоже должна позволять проводить процесс в условиях, осуществимых в промышленности, прежде всего, имеется ввиду количество ката-

лизатора, необходимого для достижения заданной конверсии. Из тех же литературных источников интервал параметров, при которых ведется процесс известен, это температуры 200–300°C и давление 0.1–2.0 МПа.

Промышленными медь-цинковыми катализаторами, работающими при данных температурных условиях, являются катализаторы типа НТК.

#### Экспериментальная часть

На основе ранее проведенных исследований был выбран промышленный катализатор НТК-4, его состав приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав катализатора НТК-4

Катализатор	Состав, % мас			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
НТК-4	19.2	56.8	10.2	13.7

Ниже приведены некоторые дополнительные характеристики катализатора НТК-4:

*Внешний вид НТК-4:* таблетки цилиндрической формы черного цвета,

*Размеры частиц, мм:* диаметр 6.0±0.5, высота 4.0±0.5

*Насыпная плотность, кг/дм<sup>3</sup>:* 1.5±0.15

*Условия эксплуатации:* температура 200–280°C, давление до 3.0 МПа

Эксперименты проводились в интервале температур 230–300°C, давлений 0.1–2.0 МПа и объемных скоростей по жидкости 0.1–2.0 ч<sup>-1</sup>.

Для проведения испытаний катализаторов создана проточная установка. Реактор выполнен из стали 12Х18Н10Т и имеет внутренний диаметр 19 мм и высоту 250 мм. По оси реактора проходит гильза диаметром 6 мм, внутри которой помещается подвижная термопара ХА для измерения поля температур по высоте слоя катализатора. Реактор помещали в электрическую печь с регулируемым обогревом. Исходное сырье в реактор подавали дозировочным насосом. Расход сырья измерялся по изменению уровня в бюретке. Испарение сырья происходило в верхней части реактора. Процесс протекает в паровой фазе. Продукты реакции охлаждали в воздушном холодильнике и собирали в сепараторе. Газовая фаза проходила газовый счетчик. В каждом опыте сводили материальный баланс, который сходил с точностью не менее 95%.

Частицы катализатора размером 3-4 мм помещали на подушку из кварца. Высота слоя катализатора составляла 60 мм. В качестве сырья использовался технический этанол с содержанием воды 8–25% мас.

Жидкая фаза реакционной массы анализировалась на хроматографе «Биохром» с помощью капиллярной колонки длиной 50 м с нанесенной на нее фазой OV-101. Основными

компонентами в реакционной массе были: этанол, этилацетат, ацетальдегид, вода. Кроме основных компонентов были идентифицированы уксусная кислота, бутилацетат, этилбутират, бутанолы. Газовая фаза представляла собой практически чистый водород, со следами ацетальдегида.

#### Результаты и их обсуждение

Как отмечалось ранее, ацетальдегид в рассматриваемом процессе гидрируется в этанол и возвращается на стадию дегидрирования, поэтому считать его побочным продуктом было бы неправильно. 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 рис. 1 показано влияние температуры на показатели процесса при давлении 1 МПа и объемном расходе жидкого этанола 0.8 ч<sup>-1</sup> на катализаторе НТК-4. Из представленных данных видно, что с повышением температуры конверсия растет, а селективность по этилацетату падает.

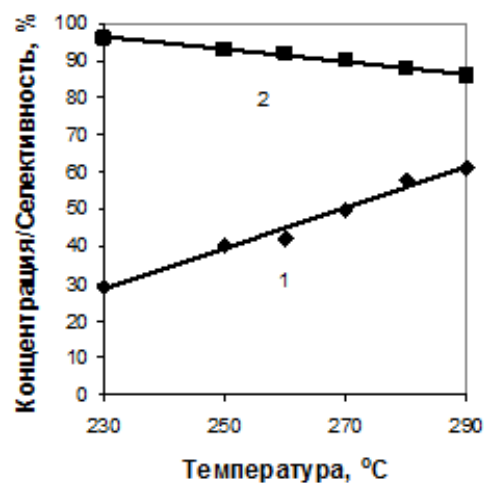


Рис. 1. Зависимость конверсии этанола (1) и селективности по этилацетату (2) от температуры.

На рис. 2 показана зависимость конверсии и селективности превращения этанола в этилацетат в зависимости от объемной скорости сырья (жидкого этанола). Как видно, увеличение нагрузки на катализатор несколько снижает оба показателя, но в малой степени.

На рис. 3 показана зависимость конверсии и селективности по этилацетату от давления. Следует отметить, что в экспериментах с изменением давления сохранялось одинаковое время пребывания потока в зоне катализатора, для этого изменялся расход сырья. Увеличение давления в процессе снижает конверсию этанола и повышает селективность.

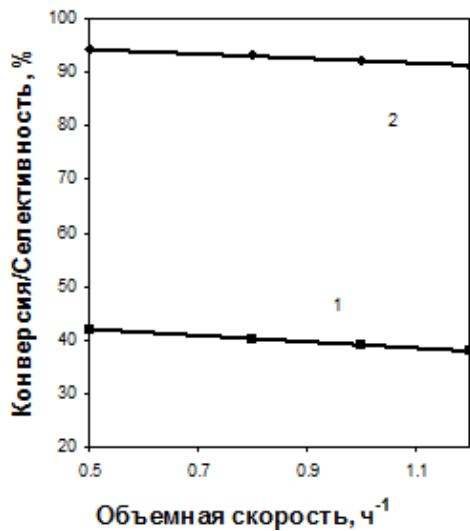


Рис. 2. Зависимость конверсии (1) и селективности дегидрирования этанола по этилацетату (2) от объемной скорости по этанолу на катализаторе НТК-4 при давлении 1 МПа и температуре 250°C.

Для определения области протекания процесса были проведены экспериментальные исследования. В экспериментах менялся размер частиц катализатора, для оценки влияния скорости внутренней диффузии на общую скорость процесса, а также линейная скорость потока –

для установления влияния внешнедиффузионных торможений. Эксперименты показали, что ни размер частиц, ни скорость потока не влияют на конверсию, следовательно, процесс протекает в кинетической области.

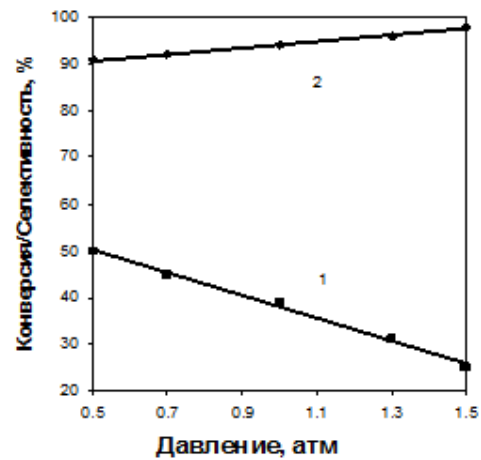


Рис. 3. Зависимость конверсии (1) и селективности дегидрирования этанола по этилацетату (2) от давления при температуре 250°C.

В табл. 2 приведены результаты данных экспериментальных исследований, как видно, результаты, представленные в ней подтверждают сделанные выше выводы.

Таблица 2. Опыты для определения области протекания процесса

№ оп	T, °C	P, МПа	Расход сырья, мл/ч	Конверсия	Объем катализатора, см <sup>3</sup>	Размер частиц, мм
38	270	1.0	8	37	5	4-6
40	270	1.0	8	34	5	0.63-1
41	270	1.0	8	36	5	0.25-0.4
30	270	1.0	24	36	15	4-6

На рис. 4 приведена зависимость концентрации побочных продуктов с температурой кипения выше, чем у этилацетата от концентрации этилацетата в реакционной смеси; данные взяты из опытов с различной температурой, давлением и расходом сырья на катализаторе НТК-4. Как видно из графика, концентрация побочных продуктов однозначно связана с концентрацией этилацетата, т. е. с конверсией этанола. При высоких конверсиях автоматически получается более высокий выход побочных продуктов, независимо от параметров процесса. Это говорит о том, что на селективность процесса влияет только степень конверсии этанола. А технологические параметры процесса лишь изменяют его скорость.

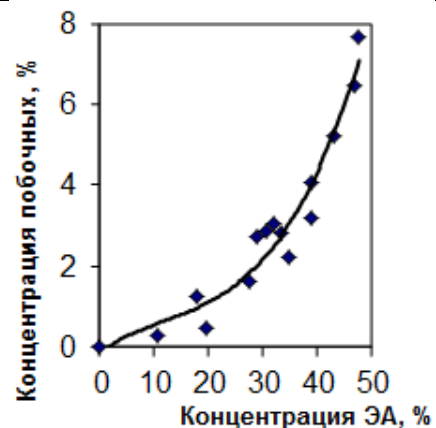


Рис. 4. Зависимость концентрации побочных продуктов реакции от концентрации этилацетата.

### Аспекты технологического оформления процесса

Оптимальный режим ведения процесса определяться, в конечном счете, будет 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, наоборот, выигрывать в конверсии, но проигрывать в селективности, при этом расходуя больше этанола на единицу продукции, и увеличивая затраты на сырье. Нужно отметить получение в процессе значительного количества водорода, который может быть использован в производстве на других стадиях, или, в крайнем случае, в качестве топлива.

Процесс каталитического дегидрирования этанола представляется целесообразным вести в трубчатых адиабатических реакторах. Параметры процесса: температура 250–280°C, давление 1.5–2.0 МПа. Для облегчения разделения реакционной смеси нужно предусмотреть стадию гидрирования, в которой ацетальдегид, содержание которого колеблется на уровне 1–3% мас., будет превращен в этанол. Это также позволит избежать нецелевого расходования сырья. На гидрирование имеющихся количеств ацетальдегида будет расходоваться около 30% выделяющегося на первой стадии водорода. Остальной водород (около 30 кг на 1000 кг

этанол) должен быть выделен из смеси, получить его можно любой заданной чистоты.

К составлению технологической схемы может быть применено два подхода.

Первый из них – использование водного этанола на стадии дегидрирования, что позволяет использовать сырье практически любого качества, но существенно осложняет систему разделения.

Второй подход – предварительная осушка этанола, например бензольная осушка, отсутствие воды в реакционной смеси, во-первых, упрощает систему разделения, во-вторых, снижает риск образования уксусной кислоты из-за гидролиза этилацетата.

На рис. 5 представлен возможный вариант технологической блок-схемы процесса при использовании безводного этанола в качестве сырья. Сырье поступает в реактор P1, где происходит процесс дегидрирования, далее реакционная смесь, содержащая водород, поступает в реактор гидрирования P2, где ацетальдегид превращается в этанол, далее в сепараторе C1 отделяется оставшийся водород, а реакционная смесь поступает в систему разделения. Для разделения реакционной смеси необходимы колонны, работающие под давлением, так как при повышенном давлении (выше 1.4 МПа) исчезает азеотроп этанол-этилацетат, и существенно увеличивается разница в температурах кипения этих компонентов.

Характеристики аппаратов и составы потоков дано ниже в табл. 3.

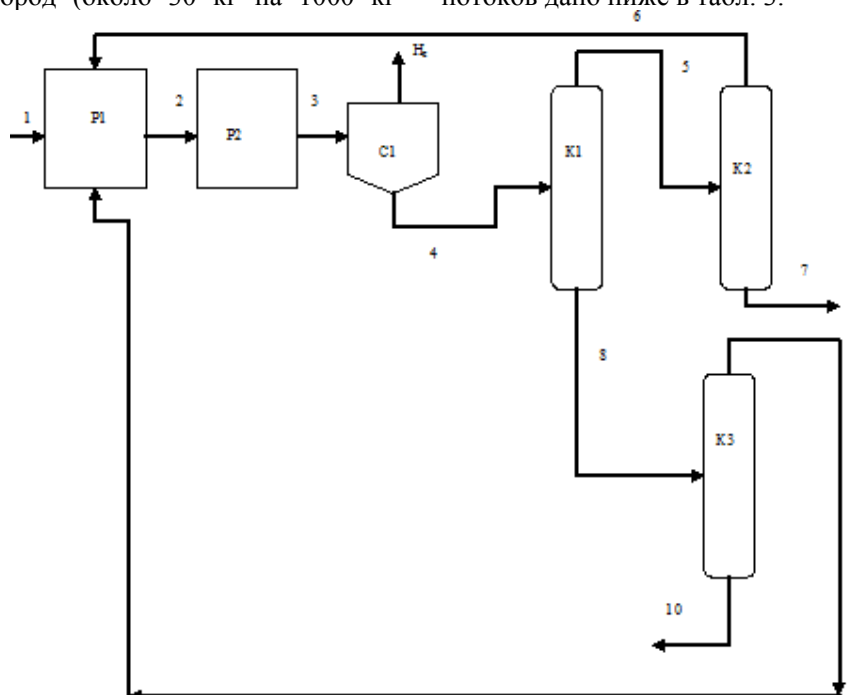


Рис. 5. Блок-схема процесса получения этилацетата.

Таблица 3. Оборудование и материальные потоки в схеме получения этилацетата

Аппарат/поток	Описание
P1	Реактор дегидрирования этанола
P2	Реактор гидрирования ацетальдегида
C1	Сепаратор для отделения водорода
K1	Ректификационная колонна, давление 1.5 МПа, 20 тт
K2	Ректификационная колонна, давление 1.5 МПа, 11 тт
K3	Ректификационная колонна, давление 0.1 МПа, 17 тт
1	этанол
2	48% этанола, 2% водорода, 2% ацетальдегида, 46% этилацетата, 2 % тяжелых побочных
3	50% этанола, 2% водорода, 46% этилацетата, 2 % тяжелых побочных
4	51% этанола, 47% этилацетата, 2 % тяжелых побочных
5	44% этанола, 56% этилацетата
6	этанол
7	этилацетат
8	82% этанола, 13% этилацетата, 5% тяжелых побочных
9	86% этанола, 14% этилацетата
10	60% этанола, 40 % тяжелых побочных продуктов

тт – теоретические тарелки.

### Заключение

На катализаторе НТК-4 исследовано влияние рабочих параметров процесса – температуры (230-290°C), давления (0.5-1.5 МПа), объемной скорости по этанолу (0.5-1.2 ч<sup>-1</sup>) – 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 снижает конверсию этанола (от 49 до 23 %), и повышает селективность (от 92.4 до 97.7).
- увеличение объемной скорости снижает оба показателя, но в малой степени.

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

В результате процесса выделяется водород, который может быть использован в данном процессе на стадии гидрирования ацетальдегида для очистки реакционной смеси и возврата этанола в процесс в качестве сырья.

В качестве конечного продукта может быть получен этилацетат высшего сорта.

Процесс может быть осуществлен на спиртовых производствах или интегрирован в производства спиртов брожением, гидролизом древесины и т. д.

### 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. 152 с.
3. Каррер П. Курс органической химии: пер. с нем. – Л.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит-ры, 1962. 620 с.
4. Kanichiro Inui, Satoshi Sato. Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst / J. Mol. Catalysis A: Chemical. 2004. V. 216. № 1. P. 147–156.
5. Elliott D.L., Pennella F. Effects of transition metals on Cu/ZnO alcohol synthesis catalysts // J. Catal. 1989. V. 119. P. 359–367.
6. Bolder F.M.A. Dehydrogenation of alcohol mixtures to esters and ketones // Ind. And Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 19. P. 7496–7500.