

УДК 541.128:542.9

ПОДБОР АКТИВНОГО ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПАРОФАЗНОЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ЭТИЛОВЫМ И ИЗОБУТИЛОВЫМ СПИРТАМИ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА**А.М.Алиев, А.А.Сарыджанов, З.А.Шабанова, У.А.Мамедова**

*Институт химических проблем имени М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
Баку, ул. Г.Джавида, 29, Азербайджан, e-mail: itpcht@itphct.ab.az*

Изучены каталитические свойства природных (клиноптилолит, морденит), синтетических (ZSM-5, β и NaY) и синтезированных нами (морденит и ZSM-5) цеолитов с различными силикатными модулями в реакции парофазной этерификации уксусной кислоты этил- и изобутиловыми спиртами. Установлено, что цеолит β проявляет наиболее высокую каталитическую активность и селективность в изучаемой реакции. Изучены кинетические закономерности данного процесса и на основе экспериментальных данных определены численные значения констант кинетической модели.

Ключевые слова: *этиловый спирт, изобутиловый спирт, этерификация, этилацетат, изобутилацетат, цеолит, кинетика.*

Этил- и изобутилацетаты являются ценными растворителями, которые также используются в пищевой промышленности. Основным промышленным способом получения этих продуктов является жидкофазная этерификация уксусной кислоты соответствующими спиртами с использованием в качестве катализатора концентрированной серной кислоты. Однако использование серной кислоты создает экологические и коррозионные проблемы [1].

В работах [2, 3] было исследовано влияние концентрации и силы Бренстедовских кислотных центров на поверхности цеолитного катализатора на его активность и селективность в реакции парофазной эте-

рификации уксусной кислоты алифатическими и ароматическими спиртами и было установлено, что цеолит, на поверхности которого концентрация Бренстедовских кислотных центров относительно высока ($C_{H^+} \approx 2.4$ ммоль/г), рК = 4.8, проявляет высокую каталитическую активность в этой реакции. С этой точки зрения представляют интерес исследования по подбору высокоэффективных цеолитных катализаторов с Бренстедовскими кислотными центрами на поверхности для реакции парофазной этерификации уксусной кислоты этиловыми и изобутиловыми спиртами, а также изучение кинетической модели процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В реакции этерификации уксусной кислоты этиловыми и изобутиловыми спиртами были использованы катализаторы: природный клиноптилолит Азербайджанского месторождения, содержащий различное количество цеолитных фаз (25.0, 44.0, 89.0%); деалюминированные и водородные формы клиноптилолита, содержащего 89.0% цеолитной фазы с силикатным модулем ($\alpha=8.6$); деалюминированные ($\alpha=16-20$) и водородные формы природного морденита ($\alpha=9.6$) с 75.0-80.0% цеолитной фазой; водородная форма, NaHY ($\alpha=4.3$); синте-

тический β цеолит ($\alpha=25.0$); синтетический HZSM-5 ($\alpha=50.0$; 80.0) и HZSM ($\alpha=25.0$), модифицированный при условиях $T=535^\circ\text{C}$, $\tau=2$ ч, $P_{H_2O}=50$ мм рт.с., $V=60$ мл/мин, а также синтезированные нами цеолиты HZSM-5 ($\alpha=56$) и морденит ($\alpha=16, 20$). Все H-формы цеолитов были получены обработкой раствором NH_4Cl (0.01-1N), а деалюминированные формы - раствором HCl (0.01-0.5N) [4].

Концентрация Бренстедовских кислотных центров силой рК = 4.8 на поверхности цеолитов определяли индикатором (метилю-

вый красный, $pK = 4.8$) по методике, описанной в работе [5].

Все dealюминированные и H-формы цеолитных катализаторов были приготовлены с максимальной концентрацией на их поверхности Бренстедовских кислотных центров, $pK = 4.8$. Опыты проводили в стационарной системе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Анализ сырья и продуктов реакции осуществлялся газохроматографическим методом. Разделение продуктов реакции осу-

ществляли в колонке длиной 3 м, заполненной полисорбом-1 в условиях линейно-программированного подъёма температуры термостата хроматографа от 140 до 250⁰С. В качестве катализаторов использовали гранулированный цеолит диаметром 0.2÷0.8 см. Опыты проводили при различных объёмных скоростях и с использованием гранул катализатора разных размеров, в результате чего было установлено, что внешние и внутренние эффекты массопереноса были незначительны в изученных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведены условия проведения процесса и результаты исследования активности и селективности цеолитных катализаторов в реакции парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом. Как видно из таблицы, снижение цеолитной фазы в природном клиноптилолите (от 89.0 до 25.0%) приводит к снижению выхода по этилацетату от 80.6 до 66.1%) при температуре 250⁰С (опыты № 2-4). Это можно объяснить относительно высокой концентрацией (1.5ммоль/г) Бренстедовских кислотных центров силой $pK = 4.8$ на поверхности природного клиноптилолита, содержащего 89.0% цеолитной фазы и оптимальной пористостью структуры этого цеолита для рассматриваемой реакции. Dealюминирование клиноптилолита (89.0%), обработанного 0.01N раствором HCl, приводит к увеличению селективности (от 77.1 до 99.2%) и выхода этилацетата от 43.4 до

57.3% (опыты № 1, 5), что связано с увеличением концентрации активных центров. В водородной форме природного клиноптилолита (89.0%), полученного путем обмена с хлоридом аммония, увеличивается превращение этилового спирта, однако выход этилацета незначительно увеличивается по сравнению с dealюминированной формой, обработанной 0.01N HCl.

Увеличение степени dealюминирования природного клиноптилолита путем обработки 0.1 N раствором соляной кислоты приводит к увеличению конверсии этилового спирта от 57.8 до 92.3% (опыты № 5 и 7) и выхода этилацетата от 57.3 до 83.7 при тех же условиях реакции. При сравнении экспериментов было установлено, что обработка клиноптилолита 0.1 N раствором HCl позволяет снизить температуру процесса от 250 до 200⁰С, не снижая при этом выхода этилацетата (опыты № 7, 8).

Табл. 1. Результаты исследования реакции парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом на цеолитных катализаторах (A₁-этилацетат, A₂ - диэтиловый эфир, A₃-этилен), при мольном соотношении C₂H₅OH:CH₃COOH=1:2; X-конверсия, S-селективность по этилацетату

№	Катализатор	T, °C	V, ч ⁻¹	Выход,%			X,%	S,%
				A ₁	A ₂	A ₃		
1	Клиноптилолит (89%)	200	3.0	43.4	1.5	11.4	56.3	77.1
2	Клиноптилолит (89%)	250	3.0	80.6	-	1.1	81.7	98.6
3	Клиноптилолит (44%)	250	3.0	75.8	-	1.4	77.2	98.1
4	Клиноптилолит (25%)	250	3.0	66.1	-	1.0	67.1	98.5
5	Клиноптилолит (89%, 0.01N HCl)	200	3.0	57.3	-	0.5	57.8	99.2
6	H-Клп.(0.01N NH ₄ Cl)	200	3.0	60.4	1.0	2.0	63.4	95.4
7	H-Клп.(0.1 N HCl)	200	3.0	83.7	3.5	5.1	92.3	90.7
8	H- Клп.(0.1 N HCl)	250	3.0	84.9	4.0	7.8	96.7	87.8
9	H- Клп.(0.1 N HCl)	250	4.0	79.5	-	1.3	80.8	98.4

10	H- Клп.(0.1 N HCl)	250	6.0	69.8	-	0.2	70.0	99.7
11	H- Клп.(0.5 N HCl)	200	3.0	76.6	6.4	9.6	92.6	82.7
12	H- морденит ($\alpha=16$)	180	5.0	81.6	5.8	0.4	87.8	92.9
13	H- морденит ($\alpha=20$)	180	5.0	81.5	6.7	0.6	88.8	91.7
14	*H- морденит ($\alpha=16$)	180	5.0	83.4	3.4	0.3	87.1	95.7
15	*H- морденит ($\alpha=20$)	180	5.0	82.9	4.3	0.5	87.7	94.5
16	NaHY	200	5.0	38.7	-	-	38.7	100
17	-"-	260	5.0	89.6	-	-	89.6	100
18	β -цеолит ($\alpha=25$)	160	7.96	94.6	-	-	94.6	100
19	-"-	200	13.84	96.4	-	-	96.4	100
20	HZSM-5 ($\alpha=25$)	180	12.11	94.7	-	-	94.7	100
21	-"-	200	3.34	89.2	2.0	-	91.2	97.8
22	HZSM-5 ($\alpha=50$)	160	11.24	98.0	-	-	98.0	100
23	-"-	200	7.8	95.6	-	-	95.6	100
24	*HZSM-5 ($\alpha=56$)	200	7.8	96.7	-	-	96.7	100

*образцы, синтезированные нами

Повышение температуры процесса в случае катализатора H-Клп. от 200 до 250⁰C приводит к незначительному увеличению выхода этилацетата от 83.7 до 84.9, диэтилового эфира от 3.5 до 4.0% и этилена от 5.1 до 7.8% (опыты № 7, 8). Дальнейшее dealюминирование клиноптилолита 0.5 N раствором соляной кислоты приводит к снижению селективности по этилацетату (опыт № 11), это, по-видимому, связано с частичным разрушением кристалличности природного клиноптилолита.

Увеличение объемной скорости на катализаторе клиноптилолит, обработанным 0.1 N раствором соляной кислоты, при температуре 250⁰C приводит к снижению выхода этилацетата от 84.9 до 69.8% и увеличению селективности от 87.8 до 99.7% (опыты № 7 и 10). Это может быть объяснено уменьшением времени контакта.

Исследования, проведенные на природном и синтезированном мордените, обработанными 0.1 N HCl, синтетическом β -цеолите ($\alpha=25$), HZSM-5 ($\alpha=50$), HZSM-5 ($\alpha=25$) и синтезированном HZSM-5 ($\alpha=56$) показывают относительно высокую каталитическую активность и селективность в реакции по сравнению с природным клиноптилолитом (опыты № 12-24) при относительно низких температурах, но каталити-

ческая активность и селективность β -цеолита и HZSM-5 выше, чем у других.

Реакция этерификации уксусной кислоты изобутиловым спиртом была исследована на β -цеолите ($\alpha=25$) и HZSM-5 с различными силикатными модулями ($\alpha=30, 50, 80$) [6]. Было установлено, что увеличение силикатного модуля от 30 до 80 приводит к увеличению каталитической активности и селективности. При температуре 140⁰C, объемной скорости 5.06ч⁻¹ и мольном соотношении $\lambda=1:1$ на HZSM-5 с $\alpha=50$ выход изобутилацетата (ИБА) составляет 80.1% при селективности 95.1%, а на образце с $\alpha=80$ при тех же условиях эти показатели равны 85.7 и 98.3% соответственно. Наиболее высокая каталитическая активность и селективность по изобутилацетату наблюдается на цеолитах β ($\alpha=25$) и HZSM-5 ($\alpha=80$), некоторые результаты которых приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, катализаторы HZSM-5 ($\alpha=80$) и β ($\alpha=25$) показывают практически идентичную каталитическую активность в этой реакции, и высокий выход изобутилацетата наблюдается при температуре 140⁰C. С увеличением объемной скорости от 2.5 до 10 селективность увеличивается до 100%.

Табл. 2. Результаты исследования реакции парофазной этерификации уксусной кислоты изобутиловым спиртом (I-изобутилацетат, II-изобутиловый эфир + i-C₄H₈) на цеолитных катализаторах HZSM-5 ($\alpha = 80$) и β ($\alpha = 25$)

T, °C	кислота:спирт	V, ч ⁻¹	Выход продуктов, %				Селективность, %	
			I		II		HZSM-5	H-BETA
			HZSM-5	H-BETA	HZSM-5	H-BETA		
140	1:1	2.5	94.2	92.4	3.3	4.0	96.5	97.1
	2:1	2.5	95.7	96.6	1.4	1.7	98.5	98.8
	1:1	5.0	85.7	87.8	1.8	1.6	97.9	98.9
		10.0	80.4	81.6	0.6	-	99.2	100.0
	2:1	5.0	91.8	92.8	0.9	0.7	99.1	98.5
		10.0	86.7	87.8	-	-	100	100,0
170	2:1	2.5	90.4	91.2	9.0	6.8	91.1	93.1
	2:1	5.0	88.3	89.8	3.0	2.8	94.7	96.9
	2:1	10.0	80.7	81.6	1.8	1.5	97.8	98.2
200	2:1	5.0	79.6	80.4	9.5	8.7	89.3	90.2

Также было изучено влияние термической обработки на активность катализатора β в рассматриваемых реакциях, полученные результаты представлены на рис.1.

Как видно из рис.1, при термической обработке цеолита при 650°C наблюдается максимальная каталитическая активность по выходу эфиров, это объясняется выделением органического катиона из состава цеолита, в

результате чего формируются сильные кислотные центры [7]. Снижение выхода эфиров (~5%) при высоких температурах, термической обработке (750 и 850°C) связано с уменьшением сильных Бренstedовских кислотных центров. Это, свидетельствует об участии в реакциях как Бренstedовских так и Льюисовских кислотных центров.

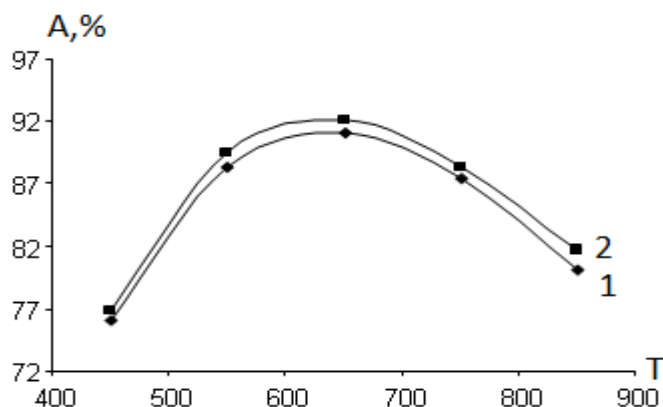


Рис. 1. Влияние термической обработки β -цеолита ($\alpha = 25$), на выход (А) этилацетата (1) и изобутилацетата (2). T=140°C, V=5ч⁻¹, $\lambda = 1:1$.

Кинетические закономерности протекания реакции этерификации уксусной кислоты этиловым и изобутиловым спиртами были изучены на более активных катализаторах. Кинетика процесса на цеоли-

тах была изучена при атмосферном давлении, в диапазоне температур 140÷200°C; объемных скоростей 2.5 ÷ 22 ч⁻¹ и молярных соотношений спирт:уксусная кислота 0.5-2.0.

Табл. 3. Результаты кинетических исследований реакции этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом (A₁-этилацетат, A₂ - диэтиловый эфир, A₃-этилен, мольная скорость исходных компонентов: n₁⁰-этиловый спирт, n₂⁰-уксусная кислота).

No	T °C	n ₁ ⁰ , [моль/ч]	n ₂ ⁰ , [моль/ч]	Объемная скорость, [ч ⁻¹]	G _{кат} /n ₁ ⁰ [г·ч/моль]	Выход, %	Конверсия, %	Селективность по эфиру, %

						A ₁	A ₂	A ₃		
β - цеолит (α=25), ρ _H =0.54474 г/см ³ , V _{кат.} =3 см ³ , G _{кат.} =1.63 г										
1	140	0.08	0.08	3.09	20.375	96.1	1.0	-	97.1	98.97
2	140	0.11	0.11	4.25	14.82	91.4	-	-	91.4	100
3	140	0.05	0.10	2.83	32.6	95.2	1.0	-	96.2	98.96
4	140	0.13	0.26	7.49	12.5	90.7	-	-	90.7	100
5	140	0.25	0.125	7.27	6.52	48.0	0.8	-	48.8	100
6	140	0.49	0.245	14.15	3.33	37.9	-	-	37.9	100
7	160	0.127	0.254	7.32	12.8	96.0	-	-	96.0	100
8	160	0.22	0.11	6.39	7.4	45.0	-	-	45.0	100
9	180	0.38	0.38	14.67	4.3	91.4	-	-	91.4	100
10	200	0.28	0.28	10.81	5.8	87.6	0.6	1.0	89.2	98.0
11	200	0.24	0.48	13.84	6.79	96.4	-	-	96.4	100
HZSM-5 (α=25), ρ _H =0.66 г/см ³ , V _{кат.} =3 см ³ , G _{кат.} =1.98 г										
12	140	0.12	0.12	4.63	16.5	70.5	-	-	70.5	100
13	160	0.07	0.07	2.70	28.29	75.4	-	-	75.4	100
14	160	0.03	0.06	1.73	66	97.8	1.8	-	98.8	98.19
15	180	0.19	0.19	7.33	10.42	72.6	-	-	72.6	100
16	200	0.047	0.094	2.71	42.13	90.8	2.5	-	93.3	97.32
17	200	0.058	0.116	3.34	34.14	89.2	2.0	-	91.2	97.80
HZSM-5 (α=50), ρ _H =0.579 г/см ³ , V _{кат.} =4 см ³ , G _{кат.} =2.32 г										
18	140	0.17	0.17	4.92	13.65	90.1	-	2.9	93.0	97.0
19	140	0.27	0.27	7.82	8.59	87.8	-	2.0	89.8	98.0
20	140	0.09	0.18	3.89	25.77	99.1	-	-	99.1	1000
21	140	0.14	0.28	6.05	16.77	91.6	-	-	91.6	100
22	160	0.09	0.18	3.89	25.77	100	-	-	100	100
23	160	0.26	0.52	11.24	8.92	98.0	-	-	98.0	100
24	180	0.15	0.30	6.49	15.46	95.0	1.0	-	96.0	98.9
25	200	0.09	0.18	3.89	25.77	98.6	-	-	98.6	100

Табл. 4. Результаты кинетических исследований реакции этерификации уксусной кислоты изобутиловым спиртом (A₁-изобутилацетат, A₂ - изобутиловый эфир, A₃-изобутилен, мольная скорость исходных компонентов: n₁⁰-изобутиловый спирт, n₂⁰-уксусная кислота)

No	T °C	n ₁ ⁰ [моль/ч]	n ₂ ⁰ [моль/ч]	Объемная скорость [ч ⁻¹]	G _{кат.} /n ₁ ⁰ [г·ч/моль]	Выход, %			Конверсия, %	Селективность по эфиру, %
						A ₁	A ₂	A ₃		
β - цеолит (α=25), ρ _H =0.54474 г/см ³ , G _{кат.} =1.63 г, V _{кат.} =3 см ³										
1	140	0.05219	0.05219	2.55	31.23	92.4	1.9	0.9	95.2	97.1
2	140	0.03775	0.07552	2.56	43.18	96.6	0.8	0.4	97.8	98.8
3	140	0.10345	0.10345	5.06	15.76	87.8	0.4	0.5	88.7	98.9
4	140	0.07547	0.15090	5.11	21.60	92.8	0.2	0.3	93.3	99.4
5	140	0.15095	0.30190	10.26	10.80	87.8	-	-	87.8	100
6	140	0.30190	0.60381	20.52	5.40	80.6	-	-	80.6	100
7	170	0.05219	0.05219	2.55	31.23	85.2	7.4	4.6	97.2	87.6
8	170	0.03775	0.07552	2.56	43.18	91.2	4.2	2.8	98.2	92.8
9	170	0.07547	0.15090	5.11	21.60	89.8	1.7	1.1	92.6	96.9
10	170	0.15095	0.30190	10.26	10.80	81.6	1.2	0.3	83.1	98.2
HZSM-5 (α=50), ρ _H =0.579 г/см ³ , V _{кат.} =3 см ³ , G _{кат.} =1.74 г										
11	140	0.05219	0.05219	2.55	33.4	86.4	1.8	2.5	90.7	95.2
12	140	0.07552	0.03775	2.56	23.04	91.8	0.8	1.5	94.1	97.5
13	140	0.10345	0.10345	5.06	16.819	83.4	0.7	1.2	85.3	97.7
14	140	0.15090	0.07547	5.11	11.5	88.9	-	0.8	89.7	99.1
15	170	0.10345	0.10345	5.06	16.819	78.7	3.4	5.6	87.7	89.7
16	170	0.15090	0.07547	5.11	11.5	85.6	1.7	3.8	91.1	93.9
HZSM-5 (α=80), ρ _H =0.616 г/см ³ , G _{кат.} =1.85 г, V _{кат.} =3 см ³										
17	140	0.05219	0.05219	2.55	35.45	91.2	2.1	1.2	94.5	96.5
18	140	0.03775	0.07552	2.56	49.00	95.7	0.9	0.5	97.1	98.5
19	140	0.10345	0.10345	5.06	17.88	85.7	0.9	0.6	87.2	98.3

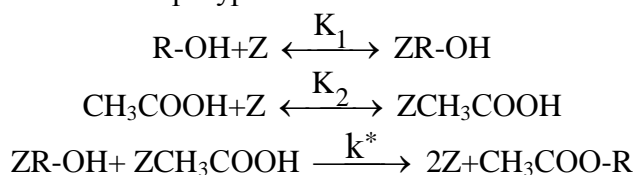
20	140	0.07547	0.15090	5.11	24.51	91.8	0.5	0.4	92.7	99.1
21	140	0.15095	0.30190	10.26	12.25	86.7	-	-	86.7	100
22	140	0.30190	0.60381	20.52	6.13	80.2	-	-	80.2	100
23	170	0.05219	0.05219	2.55	35.45	83.4	8.4	5.8	97.6	85.4
24	170	0.03775	0.07552	2.56	49.00	90.4	5.6	3.4	99.4	90.9
25	170	0.07547	0.15090	5.11	24.51	88.3	2.3	2.6	93.2	94.7
26	170	0.15095	0.30190	10.26	12.25	80.7	1.4	0.4	82.5	97.8
27	170	0.30190	0.60381	20.52	6.13	77.8	-	-	77.8	100
28	200	0.03775	0.07552	2.56	49.00	81.6	10.3	7.8	99.7	81.8

Выбор относительно высокоактивного катализатора для реакции этерификации уксусной кислоты этиловым и изобутиловым спиртами был проведен на основе данных таблицы 3 и 4. Было установлено, что β-цеолит имеет более высокую каталитическую активность в реакции этерификации уксусной кислоты этиловым и изобутиловым спиртами.

Ниже приводится разработка теоретически обоснованной кинетической модели реакции этерификации уксусной кислоты этиловым и изобутиловым спиртами на β-цеолите. На основе анализа литературных

материалов по изучению механизма реакции жидкофазной этерификации уксусной кислоты со спиртами и результаты исследования кинетических закономерностей реакции были предложены две гипотезы о вероятном стадийном механизме протекания реакции парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом.

Гипотеза 1. Эфир образуется при взаимодействии сильно адсорбированных молекул уксусной кислоты со слабо адсорбированными молекулами этилового спирта по следующей схеме:



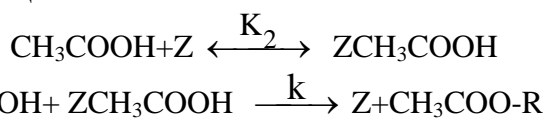
Согласно этой гипотезе, уравнение скорости реакции имеет вид:

$$r = \frac{k^* K_1 K_2 p_1 p_2}{(1 + K_1 p_1 + K_2 p_2)^2} = \frac{k K_2 p_1 p_2}{(1 + K_1 p_1 + K_2 p_2)^2} \quad (1)$$

Если обозначить $k^* K_1 = k$, и учесть, что $K_2 \gg K_1$ то уравнение (1) примет вид:

$$r = \frac{k K_2 p_1 p_2}{(1 + K_2 p_2)^2} \quad (2)$$

Гипотеза 2. Эфир образуется на кислотных центрах катализатора при взаимодействии адсорбированных молекул уксусной кислоты с этиловым спиртом по следующей схеме:



Согласно этой гипотезе, уравнение скорости реакции имеет вид:

$$r = \frac{k K_2 p_1 p_2}{1 + K_2 p_2} \quad (3)$$

где k - константа скорости реакции; K - константа равновесия.

Обе эти модели были подвергнуты статистическому анализу на основе табличных

данных 3 и 4. Целевая функция при этом

$$\text{имеет вид: } F(X) = \sum_1^N \left(\frac{A_{\text{exp}} - A_{\text{cat}}}{A_{\text{exp}}} \right)^2 \quad (4),$$

где X означает набор параметров рассматриваемой модели.

Согласно результатам, было установлено, что уравнение (2) хорошо описывает экспериментальные данные.

Табл. 5. Кинетические параметры уравнения (2) на β -цеолите для реакции этерификации уксусной кислоты этиловым (1) и изобутиловым (2) спиртами

	I	II
k_0 [моль/ч·г·атм]	$0.49 \cdot 10^9$	$0.53 \cdot 10^7$
E [ккал/моль]	15.00	11.00
K_2^0 [атм ⁻¹]	$0.6 \cdot 10^3$	-
Q [ккал/моль]	4.00	9.00
Относительная погрешность (% на выход эфира)	6.48	5.6

Таким образом, на основе проведенных исследований было установлено, что β -цеолит с силикатным модулем $\alpha=25$ показывает относительно высокую каталитическую активность и селективность в реакции парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым и изобутиловым спиртами. Исследования скорости реакции позволяют

сказать и о следующем этапе вероятного механизма для вышеуказанной реакции: эфир формируется на кислотных центрах этого катализатора при взаимодействии сильно адсорбированных молекул уксусной кислоты со слабо адсорбированными молекулами спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чашин А.М., Глухарев М.М. Производство ацетатных растворителей в лесохимической промышленности, М.: Лесная промышленность. 1984. С. 127.
2. Santaceria E., Gelosa D., Denise P., Carra S. Vapor-phase esterification catalyzed by decationized Y zeolites. // J. Catal. 1983. V.80. P.427.
3. Патент России № 2059606 МКИ 4 C07C 69/12, C07C 67/08.
4. Əliyev A.M., Məmmədova Ü.Ə., Səmədov X.R., Sarıcanov Ə.Ə. Təbii xammal əsasında seolitlərin sintezi və onların fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi. // Kimya Problemləri. 2010. №3. S.145.
5. А.С. 1549945 СССР. Б.И. 1990. № 10.
6. Əliyev A.M., Əlixanova Z.A., Sarıcanov A.A. Yüksək silisiumlu müxtəlif silikat modullu HZSM-5 və H-BETA seolitləri üzərində buxar fazada sirkə turşusunun izobutil spirti ilə efirləşməsi. // Kimya Problemləri. 2008. №3. S. 540.
7. Алиев А.М., Сарыджанов А.А., Поладлы П.Ф. и др. Парофазная этерификация уксусной кислоты этиловым спиртом на образцах высококремнеземнистого цеолита HZSM-5 с различным отношением SiO₂/Al₂O₃. // Азерб. Хим. журнал. 2003. №3. С.16.

SİRKƏ TURŞUSUNUN ETİL- VƏ İZOBUTİL SPİRTLƏRİ İLƏ BUXAR FAZADA EFİRLƏŞMƏSİ ÜÇÜN AKTİV SEOLİT KATALİZATORUNUN SEÇİLMƏSİ VƏ PROSESİN KİNETİKASI

A.M.Əliyev, Ə.Ə.Sarıcanov, Z.A.Şabanova, Ü.Ə.Məmmədova

Sirkə turşusunun etil- və izobutil spirtləri ilə buxar fazada efirləşməsi reaksiyasında təbii (klinoptilolit, mordenit), sintetik (ZSM-5,β və NaY) və sintez edilmiş (mordenit və ZSM-5) seolitlərin katalitik xassələri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, β-seolit tədqiq olunan

reaksiyada daha yüksək katalitik aktivlik və selektivlik nümayiş etdirir. Təqdim edilən prosesin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş və təcrübi nəticələr əsasında kinetik modelin parametrlərinin qiymətləri təyin edilmişdir.

Açar sözlər: *etil spirti, izobutil spirti, eterifikasiya, etilasetat, izobutilasetat, seolit, kinetika*

SELECTION OF ACTIVE ZEOLYTIC CATALYST FOR VAPOR-PHASE
ETHERIFICATION OF ACETIC ACID BY **ETHYL AND ISOBUTYL** ALCOHOL AND
THE KINETICS OF THE PROCESS

A.M.Aliyev, A.A.Sarjanov, Z.A.Shabanova, U.A.Mamedova

Catalytic properties of natural (clinoptilolite, mordenite), synthetic (ZSM-5, β and NaY) and synthesized (mordenite and ZSM-5) zeolites with different silicate modules in the vapor-phase reaction of etherification of acetic acid with ethyl and isobutyl alcohol have been studied. It was found that zeolite β shows maximum catalytic activity and selectivity in the reaction. Kinetic regularities of the process have been studied to establish numerical values of the constants in the kinetic model on the basis of experimental data.

Keywords: *ethyl alcohol, isobutyl alcohol, etherification, ethylacetate, iso-buthylacetate, zeolite, kinetics*

Поступила в редакцию 14.09.2012.