

ПОДБОР АКТИВНОГО ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА И ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ПАРОФАЗНОЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ИЗОБУТИЛОВЫМ СПИРТОМ

Т.Н.Шахтактинский, А.А.Сарыджанов, А.М.Алиев, З.А.Алиханова, Р.Ю.Агаева

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана

Изучены каталитические свойства высококремнеземных цеолитов HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \alpha = 50-80$) и H-Beta ($\alpha = 25$) в реакции парофазной этерификации уксусной кислоты (I) изобутиловым спиртом (II) при температурах 140-200⁰С и мольном соотношении I: II= $\lambda = 1 \div 2:1$. Исследование влияния температуры и λ на активность образцов показало, что максимальный выход изобутилацетата и селективность реакции наблюдаются при температуре 140⁰С и $\lambda = 2:1$. Найдено, что в изученных условиях с увеличением силикатного модуля цеолита с 50 до 80 образцов HZSM-5 наблюдается увеличение выхода изобутилацетата и селективности процесса. Установлено, что наиболее высокую каталитическую активность в указанной реакции проявляет цеолит H-Beta. Изучены кинетические закономерности данного процесса и на основе экспериментальных данных определены численные значения кинетической константы модели для всех исследуемых образцов катализатора.

Жидкофазная этерификация уксусной кислоты алифатическими спиртами (АС) в присутствии сильных неорганических кислот (СНК = HCl, H₂SO₄ и др.) является основным способом получения ряда сложных эфиров (СЭ) – ценного сырья для применения как растворителя в пищевой, медицинской, парфюмерной, лакокрасочной промышленности, так и в производстве химических реактивов [1].

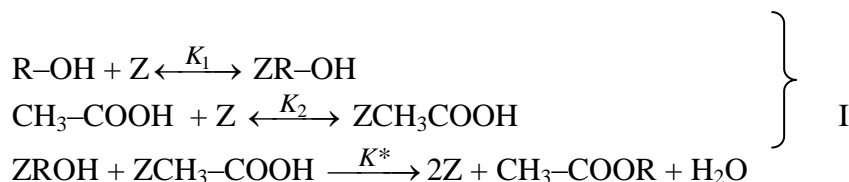
Использование СНК в качестве катализатора в процессе этерификации с одной стороны создает экологические проблемы и вызывает коррозию аппаратуры, а с другой - снижает качество продукта из-за содержания в его составе сульфорганических соединений.

С целью устранения вышеуказанных недостатков синтез СЭ ведется в паровой фазе с применением цеолитных катализаторов [2–7].

Данное сообщение посвящено подбору эффективного цеолитного катализато-

ра для парофазной этерификации уксусной кислоты изобутиловым спиртом. Изобутиловый спирт, образующийся в качестве побочного продукта в производстве *n*-бутанола, не находит широкого применения [9]. Поэтому целесообразное использование изобутилового спирта является важной задачей. С этой точки зрения создание активных и селективных катализаторов для этерификации изобутилового спирта уксусной кислотой в более ценные продукты – в изобутилацетат (ИБА) представляет как научный, так и практический интерес.

В предыдущих наших работах [3, 4] приведены результаты исследования парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом в этилацетат на цеолитных катализаторах. На основе экспериментальных данных было установлено, что наиболее вероятным стадийным механизмом реакции этерификации уксусной кислоты алифатическими спиртами на цеолитных катализаторах является



Кинетическое уравнение, соответствующее этому механизму

$$r = \frac{K^* K_1 K_2 P_{\text{сп}} P_{\text{ук}}}{(1 + K_1 P_{\text{сп}} + K_2 P_{\text{ук}})^2}, \quad (1)$$

где K_1 и K_2 - константы равновесия элементарных стадий.

Поскольку $K_2 \gg K_1$, обозначив $K^* K_1 = \kappa$, получим

$$r = \frac{kK_2 P_{\text{сп}} P_{\text{ук}}}{(1 + K_2 P_{\text{ук}})^2} \quad (2)$$

Реакция этерификации уксусной кислоты изобутиловым спиртом была изучена на четырех H-формах высококремнеземных цеолитных катализаторов: HZSM-5, $\alpha=50$, $G=1.74$ г (K-1); HZSM-5, $\alpha=65$, $G=1.77$ г (K-2); HZSM-5, $\alpha=80$, $G=1.85$ г (K-3) и H- β -цеолит, $\alpha=25$, $G=1.64$ г (K-4).

Синтез катализаторов, методика проведения опытов и анализ продуктов реакции описаны в [6,8]. Опыты проводили в интервале температур 140–200⁰C, при мольном соотношении $\text{CH}_3\text{COOH} : i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} = 1 : 2$, объемной скорости 2.55–20.52 ч⁻¹ в отсутствие газа-носителя. Стабильную активность каждого образца проверяли в течение 120 мин. Результаты исследования представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, при всех температурах с увеличением силикатного модуля цеолита HZSM-5 с 50 до 80 выход ИБА и селективность реакции увеличиваются. При температуре 140⁰C, объемной скорости 5.06 ч⁻¹ и мольном соотношении λ

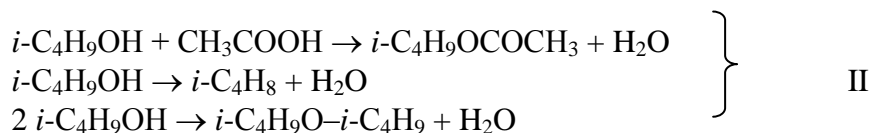
=1:1 на HZSM-5 с $\alpha=50$ выход ИБА составляет 83.4% при селективности 97.7%, а на образце с $\alpha=80$ при тех же условиях эти показатели равны 85.7% и 98.3% соответственно. Среди исследованных катализаторов наиболее высокая каталитическая активность и селективность в изученных условиях наблюдается на образце цеолита H-Beta с $\alpha=25$. Так, при температуре 170⁰C, $\lambda=2:1$ и $V=5$ ч⁻¹ выход ИБА и селективность процесса на образце HZSM-5 с $\alpha=50$ составляют 85.6% и 93.9%, а на образце H-Beta с $\alpha=25$ при тех же условиях 89.8% и 96.9% соответственно. Результаты хроматографического анализа продуктов реакции этерификации уксусной кислоты изобутиловым спирта в ИБА показали, что в катализаторе в небольших количествах содержатся изобутилен ($i\text{-C}_4\text{H}_8$) и диизобутиловый эфир (ДИБЭ), выходы которых зависят как от температуры реакции, так и от мольного соотношения реагентов (табл.1).

Таб. 1. Результаты реакции парофазной этерификации уксусной кислоты изобутиловым спиртом на высококремнеземных цеолитах HZSM-5 и H-Beta с различными силикатными модулями. Выход продуктов – A_1 – ИБА, A_2 – $i\text{-C}_4\text{H}_8$, A_3 – ДИБЭ, X – конверсия спирта, S – селективность по ИБА

№	t, °C	λ	V, ч ⁻¹	$n_{\text{сп}}^0$, мол/ч	$n_{\text{ук}}^0$, мол/ч	A_1	A_2	A_3	X, %	S, %
K-1	140	1:1	2.55	0.05219	0.05219	86.4	2.5	1.8	90.7	95.2
	140	2:1	2.56	0.03775	0.07552	91.8	1.5	0.8	94.1	97.3
	140	1:1	5.06	0.10435	0.10435	83.4	1.2	0.7	85.3	97.7
	140	2:1	5.11	0.07547	0.15090	88.9	0.8	–	89.7	99.1
	170	1:1	5.06	0.10435	0.10435	78.7	5.6	3.4	87.7	89.7
	170	2:1	5.11	0.07547	0.15090	85.6	3.8	1.7	91.1	93.9
K-2	140	1:1	2.55	0.05219	0.05219	88.1	3.2	1.8	93.1	94.6
	140	2:1	2.56	0.03775	0.07552	91.9	1.5	1.3	94.7	97.1
	140	1:1	5.06	0.10435	0.10435	84.9	2.6	1.1	88.6	95.8
	140	2:1	5.11	0.07547	0.15090	90.1	0.9	0.6	91.6	98.3
	170	1:1	5.06	0.10435	0.10435	79.6	3.9	3.4	85.9	92.6
	170	2:1	5.11	0.07547	0.15090	87.2	2.6	3.1	92.9	93.8
K-3	140	1:1	2.55	0.05219	0.05219	91.2	2.1	1.2	94.5	96.5
	140	2:1	2.56	0.03775	0.07552	95.7	0.9	0.5	97.1	98.5
	140	1:1	5.06	0.10435	0.10435	85.7	0.9	0.6	87.2	98.3
	140	2:1	5.11	0.07547	0.15090	91.8	0.5	0.4	92.7	99.1
	140	2:1	10.26	0.15095	0.30190	86.7	–	–	86.7	100.0

	140	2:1	20.52	0.30190	0.60381	80.2	–	–	80.2	100.0
	170	1:1	2.55	0.05219	0.05219	83.4	8.4	5.8	97.6	85.4
	170	2:1	2.56	0.03775	0.07552	90.4	5.6	3.4	99.4	90.9
	170	2:1	5.11	0.07547	0.15090	88.3	2.3	2.6	93.2	94.7
	170	2:1	10.26	0.15095	0.30190	80.7	1.4	0.4	82.5	97.8
	170	2:1	20.52	0.30190	0.60381	77.8	–	–	77.8	100.0
	200	2:1	2.56	0.03775	0.07552	81.6	10.3	7.8	99.7	81.8
К-4	140	1:1	2.55	0.05219	0.05219	92.4	1.9	0.9	95.2	97.1
	140	2:1	2.56	0.03775	0.07552	96.6	0.8	0.4	97.8	98.8
	140	1:1	5.06	0.10435	0.10435	87.8	0.4	0.5	88.7	98.9
	140	2:1	5.11	0.07547	0.15090	92.8	0.2	0.3	93.3	99.4
	140	2:1	10.26	0.15095	0.30190	87.8	–	–	87.8	100.0
	140	2:1	20.52	0.30190	0.60381	80.6	–	–	80.6	100.0
	170	1:1	2.55	0.05219	0.05219	85.2	7.4	4.6	97.2	87.6
	170	2:1	2.56	0.03775	0.07552	91.2	4.2	2.8	98.2	92.8
	170	2:1	5.11	0.07547	0.15090	89.8	1.7	1.1	92.6	96.9
	170	2:1	10.26	0.15095	0.30190	81.6	1.2	0.3	83.1	98.2

Суммарные уравнения образованных продуктов реакции имеют вид:



На основании II уравнения можно написать следующие уравнения материального баланса в потоке, моль/ч:

$$\begin{aligned} n_{\text{cn}} &= n_{\text{cn}}^0 - n_{\text{cn}}^o (A_1 + A_2 + A_3)/100, \\ n_{\text{ук}} &= n_{\text{ук}}^0 - n_{\text{cn}}^o A_1/100, \\ n_1 &= n_{\text{cn}}^o A_1/100, \quad n_2 = n_{\text{cn}}^o A_2/100 \\ n_3 &= \frac{1}{2} n_{\text{cn}}^o A_3/100, \end{aligned}$$

$n_4 = n_{\text{cn}}^o (A_1 + A_2 + A_3)/100$, где $n_{\text{сп}}$ – количество спирта, $n_{\text{ук}}$ – количество уксусной кислоты, n_1 – количество ИБА, n_2 – количество $i\text{-C}_4\text{H}_8$, n_3 – количество ДИБЭ, n_4 – количество воды. Значения A_1, A_2, A_3 приведены в табл.1.

Значение парциальных давлений компонентов рассчитываем по формуле:

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P$$

где P – общее давление в системе $P=1\text{атм}$, P_i – парциальное давление i -того компонента, n_i – мольные скорости i -тых компонентов, $\sum n_i$ – общая текущая мольная ско-

рость ингредиентов реакции, $\sum n_i = n_{\text{сп}} + n_{\text{ук}} + n_{\text{ИБА}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{i\text{-C}_4\text{H}_8} + n_{\text{ДИБЭ}}$ – текущие мольные скорости, соответствующие индексам компонентов.

Кажущая константа скорости реакции (κ) и константа равновесия элементарных стадий (K_i) имеют вид:

$$\kappa = \kappa_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad K_i = K_i^0 e^{-\frac{Q_i}{RT}}$$

На основе экспериментальных данных, представленных в табл.1, определены численные значения кинетических параметров уравнения (2) для изученных катализаторов (таб.2). Из данных таб.2 следует, что энергия активации реакции на всех катализаторах одинакова ($E \approx 11,0\text{ккал/моль}$), а логарифмы предэкспонциальных множителей отличаются:

$$(\ln \kappa^0)_{\text{К-4}} > (\ln \kappa^0)_{\text{К-3}} > (\ln \kappa^0)_{\text{К-2}} > (\ln \kappa^0)_{\text{К-1}}$$

Следовательно, наиболее активным из изученных катализаторов в реакции этерификации уксусной кислоты ИБС является цеолит Н-β. Ряд каталитической активности изученных цеолитов можно представить следующим образом:

$$\text{К-4} > \text{К-3} > \text{К-2} > \text{К-1}.$$

При численных значениях кинетических параметров, приведенных в таб. 2, кинетическая модель достаточно хорошо описывает экспериментальные данные. При этом относительная погрешность расчетных и экспериментальных данных не превышает 5%.

При численных значениях кинетических параметров, приведенных в таб. 2, кинетическая модель достаточно хорошо описывает экспериментальные данные. При этом относительная погрешность расчетных и экспериментальных данных не превышает 5%.

Таб. 2. Численные значения кинетических параметров исследуемых катализаторов

Катализаторы	$\ln k^0$	E, ккал/моль	$\ln K_2^0$	Q ₂ , ккал/моль
К-1	18.411	11.000	-11.126	9.000
К-2	18.475	11.000	-11.019	9.000
К-3	21.742	11.624	-13.594	8.997
К-4	30.552	11.000	-23.123	9.000

ЛИТЕРАТУРА

1. Чащин А.М., Глухарева М.М. Производство ацетатных растворителей в лесохимической промышленности. М.: Лесная промышленность. 1984. С.127.
2. Santacesaria E., Gelosa D., Denise P., Carra S. // J. Catal. 1983. V.80. P.427.
3. Aliyev A.M., Sarijanov A.A., Shakh-takhtinsky T.N. et. al. // Proceedings of the 2nd International FEZA conference. Italy. 2002. P. 787.
4. Aliyev A.M., Sarijanov A.A., Mikailov Z., Shakh-takhtinsky T.N. et. al. // Azerb. Chem. Journ. 2000. №2. P.10.
5. Алиев А.М., Поладлы П.Ф., Сарыджанов А.А. и др. // Азерб. хим. журн. 2003 и 2004. №1 и 2. С.10.
6. Алиев А.М., Сарыджанов А.А., Поладлы П.Ф. и др. // Азерб. хим. журн. 2003. № 3. С.16.
7. Меликова А.Ш. Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Баку. ИТПХТ АН Азерб. 1997. 18 с.
8. Алиев А.М., Алиханова З.М., Сарыджанов А.А. // Химические проблемы. 2008. № 3. С.547.
9. Синдлер Э.М., Рябухин А.В., Бобылев Б.Н. // Нефтехимия. 1985. Т.25. № 4. С.536.

SİRKƏ TURŞUSUNUN İZOBUTİL SPİRTİ İLƏ BUXAR FAZADA EFİRLƏŞMƏSİ PROSESİ ÜÇÜN AKTİV SEOLİT KATALİZATORUNUN SEÇİLMƏSİ VƏ PROSESİN KİNETİK QANUNAUYGUNLUQLARININ ÖYRƏNİLMƏSİ

T.N.Şah-taxtinski, Ə.Ə.Sarıcanov, A.M.Əliyev, Z.A.Əlixanova, R.Y.Ağayeva

Müxtəlif silikat modullu yüksəksilisiumlu HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=\alpha=50-80$) və H-Beta ($\alpha=25$) seolitlərin katalitik aktivliyi buxar fazada sirkə turşusunun (I) izobutil spirti (II) ilə efirləşmə reaksiyasında ($140-200^\circ\text{C}$ temperatur intervalında və reagentlərin I: II= $\lambda=1:2:1$ mol nisbətində) tədqiq olunmuş və prosesin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Göstərilib ki, HZSM-5 seoliddə silikat modul 50-dən 80-nə qədər artdıqda izobutilasetat efirinin çıxımı və prosesin selektivliyi artır. Müəyyən olunmuşdur ki, H-Beta seolit katalizatoru bu reaksiyada yüksək aktivliyə və izobutilasetata görə yüksək selektivliyə malikdir. Təcrübələrin nəticələrinin təhlili əsasında efirləşmə prosesinin HZSM-5 və H-Beta seolit nümunələri üzərində prosesin kinetik modeli işlənib hazırlanmış və onun kinetik parametrlərinin qiymətləri təyin edilmişdir.

**SELECTION OF ACTIVE ZEOLITE CATALYST AND STUDY INTO KINETIC
REGULARITIES OF VAPOR PHASE ETHERIFICATION OF ACETIC ACID BY
ISOBUTYL ALCOHOL AND THE STUDY INTO KINETIC PARAMETERS OF THIS
PROCESS**

T.N.Shakhtakhtinsky, A.A.Sarijanov, A.M.Aliyev, Z.A.Alikhanova, R.Yu.Agayeva

The catalytic activity of the zeolites HZSM-5 ($\alpha=80$) and H-Beta $\alpha=25$ with high various silicate modules in the reaction of acetic acid (I) with isobutyl alcohol (II) (at the temperature 140-200⁰C and molyar correlation of the reagents I: II= $\lambda=1\div 2:1$) has been explored and kinetic parameters of this reaction studied. It has been shown that with increasing of silicate module (α) from 30 up to 80 in the zeolite HZSM-5 the yield of isobutyl acetate and selectivity of the process raises as well. It has been determined that the H-Beta zeolite shows high activity in this process and concurrently high selectivity for isobutyl acetate. According to the results of experimental investigation the kinetic parameters have been studied and the kinetic model of this process over the HZSM-5 and H-Beta zeolites obtained.