

Водно-этанольный синтез уксусной кислоты на медь-оксидных катализаторах

М.Е. Шаранда

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел./факс: (044) 452-54-17*

Изучен синтез уксусной кислоты из водно-этанольной смеси при 250–300 °С на различных медь-оксидных катализаторах. Сделано предположение о двух различных механизмах превращения этанола: через образование и последующий гидролиз этилацетата и через непосредственное взаимодействие ацетальдегида с водой.

Этанол является одним из важнейших возобновляемых источников сырья для химической промышленности. Среди первых процессов, в которых этанол использовался как сырье, было производство уксусной кислоты из его водных растворов. Хотя в XX в. оно было вытеснено более экономичным процессом Монсанто [1], совершенствование методов каталитического превращения этанола в уксусную кислоту не утратило актуальности. Большинство работ в этом направлении сосредоточены на каталитическом окислении этанола или водно-этанольных растворов кислородом [2–4]. Чтобы исключить взрывоопасность, такие процессы ведут при сильном разбавлении рабочей смеси инертным газом.

Недавно установлено [5], что на катализаторе $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 250–320 °С происходит эффективное превращение водно-этанольной смеси, не содержащей кислорода, в уксусную кислоту. Процесс сопровождался выделением значительного количества водорода (1,9 моль/моль этанола). S. Sato и соавт. [6], изучая получение этилацетата из этанола на катализаторе $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, наблюдали образование уксусной кислоты, пропорциональное содержанию воды в исходном этаноле. Высказано предположение, что кислота образуется вследствие гидролиза этилацетата. Позже более детальными исследованиями [5, 7] было установлено, что этанол сначала превращается в этилацетат, а затем происходит его гидролиз с образованием уксусной кислоты. При этом на катализаторе $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается корреляция между степенью гидролиза этилацетата и выходом уксусной кислоты [7].

Считается, что промежуточным соединением окисления этанола до уксусной кислоты является ацетальдегид, который в присутствии воды образует гидрат. При этом для превращения гидрата альдегида в уксусную кислоту присутствие кислорода не обязательно – могут быть использованы другие акцепторы водорода, например хиноны [8]. Первичным акцептором и переносчиком водорода служит металлический палладий.

Если предположить, что таким акцептором водорода в смешанных медь-оксидных катализаторах выступают частицы меди, то могут существовать маршруты превращения этанола в уксусную кислоту, не вовлекающие этилацетат.

В работах [9, 10] изучено каталитическое превращение водно-этанольной смеси в ацетон на медь-оксидных катализаторах. Один из маршрутов реакции предполагает в качестве промежуточного акта окисление ацетальдегида до уксусной кислоты с последующим ее разложением до ацетона и CO_2 . Вполне вероятно, что при определенных условиях такой маршрут может ограничиваться образованием уксусной кислоты.

Цель настоящей работы – выяснение возможности реализации различных путей образования уксусной кислоты из водно-этанольных растворов на медь-оксидных катализаторах.

Материалы и методы исследования

Катализаторы $6\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (далее – CuZZA), Cu/ZrO_2 и Cu/ZnO были получены методом соосаждения из раствора смеси соответствующих нитратов металлов с использованием 1н раствора NaOH . Образующийся гель гранулировали, высушивали и прокаливали при 400 °С в течение 4 ч. Атомарное соотношение Cu:Zn:Zr:Al в катализаторе CuZZA составляло 6:1:2:4. Массовая доля CuO в катализаторах Cu/ZrO_2 и Cu/ZnO равнялась 40 %.

Катализатор Cu/3MgO-4SiO_2 (далее – CuMgSi) приготовлен методом пропитки силиката магния раствором нитрата меди с последующими сушкой и обжигом при 400 °С в течение 4 ч. Массовая доля CuO составляла 40 %.

Катализатор CuCr/SiO_2 готовили пропиткой силикагеля смесью нитрата меди и бихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с последующими сушкой и обжигом при 400 °С в течение 4 час. Массовая доля CuO равнялась 40 %, атомарное соотношение $\text{Cu/Cr} = 15:1$.

Использовали также промышленный катализатор синтеза метанола CHM-Y ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$), характеристики которого представлены в работе [11].

Таблица 1. Состав продуктов превращения этанола и водно-этанольной смеси на различных катализаторах (250 °С; 0,1 МПа; 1,5 ч⁻¹)

Катализатор	C _{эт} , %	K _{эт} , %	S _{укс} , %	Массовая доля органической части продукта (без учета воды), %				
				Альдегид	Этанол	Уксус. к-та	Этилацетат	Другие
CuZZA	100	58	0	5,8	40,1	0,4	50,9	2,8
	37	43	27	9,6	56,6	14,6	11,2	7,8
CuMgSi	100	26	7	18,8	73,5	0	3,3	4,4
	37	33	13	19,3	66,5	5,8	2,3	6,4
Cu/ZnO	100	26	0	11,4	73,5	0	12,8	2,3
	37	34	19	19,5	65,5	8,4	2,0	4,6
CHM-Y	100	45	0	4,9	53,7	0	36,3	5,1
	37	36	25	15,0	63,5	11,2	4,2	6,0
CuCr/SiO ₂	100	28	0	17,0	71,2	0	4,2	7,6
	37	29	6	17,3	70,9	2,2	3,5	6,9
Cu/ZrO ₂	100	39	0	18,5	60,6	0	16,0	4,9
	37	39	2	18,3	60,2	1,1	15,1	5,3

Примечание. C_{эт} – мольная концентрация этанола на входе в реактор; K_{эт} – конверсия этанола; S_{укс} – селективность по уксусной кислоте.

Каталитические реакции проводили в проточном термостатированном реакторе с фиксированным слоем катализатора при атмосферном давлении. Объем катализаторов составлял 3 см³. Предварительно их восстанавливали в потоке водорода, подаваемого со скоростью 50 мл/мин, при линейном подъеме температуры от 100 до 200 °С со скоростью 50 град/ч. Далее температуру повышали до реакционной 250–320 °С, по достижении которой подачу водорода прекращали. Реагенты дозировали насосом Water Systems model 590. Сначала подавали безводный этанол, затем при тех же условиях – водно-спиртовую смесь. В отдельных экспериментах на катализатор подавали воду, смеси ацетальдегид–вода и этилацетат–вода.

Образующийся в реакции водород выполнял роль газа-носителя. В тех случаях, когда водород не выделялся, использовали водород или гелий из баллона. Продукты реакции улавливали на выходе из реактора в приемнике, охлажденном до 0 °С, и анализировали на газовом хроматографе “Chrom-5” с 50-метровой капиллярной колонкой (метилсиликоновая привитая фаза), а также методами титрования и ¹³C ЯМР.

Результаты исследования и их обсуждение

Влияние природы катализатора на выход продуктов каталитического превращения безводного этанола и водно-спиртовой смеси с мольной долей этанола 37 % иллюстрируют данные табл. 1.

По характеру изменений, наблюдающихся при переходе от безводного этанола к водно-спиртовой смеси, катализаторы можно разделить на три группы.

Первая группа – катализаторы CuZZA и CHM-Y, на которых в безводном этаноле образуется большое количество этилацетата. В водно-спиртовой смеси кон-

версия этанола и содержание этилацетата снижаются, содержание ацетальдегида возрастает, образуется уксусная кислота с массовой долей более 10 %.

Вторая группа – катализаторы CuMgSi и Cu/ZnO. Из безводного этанола образуется небольшое количество этилацетата. При переходе на водно-спиртовую смесь конверсия этанола возрастает, содержание этилацетата еще более снижается, содержание ацетальдегида возрастает и образуется уксусная кислота с массовой долей менее 10 %.

Третья группа – катализаторы Cu/ZrO₂ и CuCr/SiO₂, малочувствительные к переходу от безводного этанола к водно-спиртовой смеси. Уксусная кислота образуется на них лишь в незначительном количестве – с массовой долей 1–2 %.

Логично предположить, что на исследованных катализаторах реализуется несколько путей образования уксусной кислоты из этанола. Все они в качестве первой стадии включают дегидрирование этанола до ацетальдегида, далее – возможны несколько маршрутов:

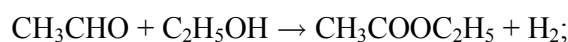
– образование этилацетата и его последующий гидролиз;

– непосредственное окисление ацетальдегида до уксусной кислоты с участием молекул воды;

– дегидрирование ацетальдегида до кетена и последующее взаимодействие с водой.

Последний вариант маловероятный при температуре ниже 400 °С.

Первый путь, который обсуждался ранее [5–7], представлен последовательностью реакций



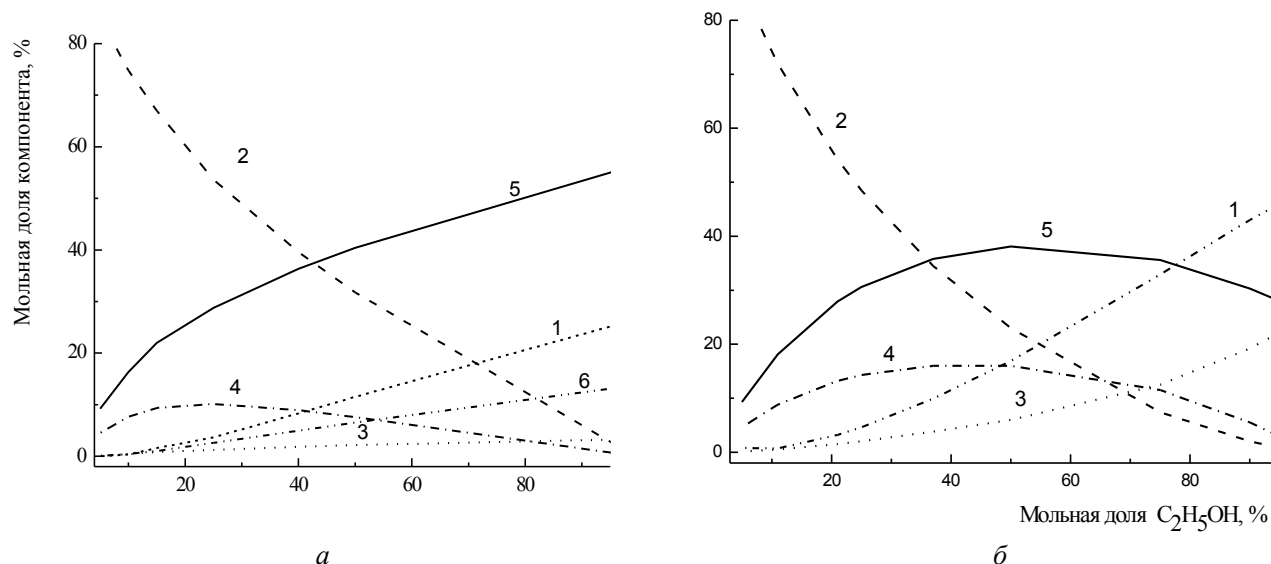
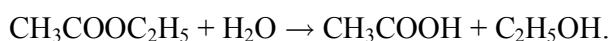


Рис. 1. Расчетное равновесное содержание компонентов в системе этанол (1) – вода (2) – ацетальдегид (3) – уксусная кислота (4) – водород (5) – этилацетат (6) по маршруту с этилацетатом (а) и без этилацетата (б) при 300 °С и 0,1 МПа



Второй возможный маршрут реакции – предполагаемое прямое взаимодействие ацетальдегида с водой и дегидрирование гидрата альдегида:



Расчет равновесного состава компонентов с использованием программы SATRAPIS по двум маршрутам – включающему и не включающему этилацетат – представлен на рис. 1.

Если превращение идет через образование этилацетата (рис. 1, а), то максимальная мольная доля уксусной кислоты 10,2 % должна наблюдаться при начальной мольной доле этанола 25 %. При этом конверсия этанола составит 88 %, селективность – 67 %, а массовая доля уксусной кислоты в жидком продукте реакции может достичь 42 %. При повышении концентрации этанола содержание этилацетата, альдегида и водорода монотонно возрастает.

Если превращение этанола не включает образование этилацетата (см. рис. 1, б), то максимальная мольная доля уксусной кислоты (16 %) должна наблюдаться при исходной мольной доле этанола 37–50 %. При этом конверсия этанола составит 67 %, селективность – 81 %, а массовая доля уксусной кислоты в выходящем продукте может достичь 44 %. Должно также наблюдаться максимальное выделение водорода при исходном мольном содержании этанола 50 %.

Экспериментальные зависимости концентрации уксусной кислоты в продукте на различных катализаторах от исходного содержания этанола представлены на рис. 2.

На катализаторе CuZZA максимальное количество уксусной кислоты образуется при мольной доле этанола 25 %, как это и следовало ожидать согласно маршруту, включающему этилацетат. Для Cu/ZnO и

CuMgSi такой максимум наблюдается при концентрации этанола 50 %, что согласуется с маршрутом, не включающим промежуточное образование этилацетата. Можно предположить, что на катализаторе CHM-У реализуются оба маршрута, поскольку максимум приходится на мольную долю этанола 37 %. Как результат, на этом катализаторе наблюдается самая высокая концентрация уксусной кислоты – 31,2 %.

Расчетная и экспериментальная зависимости селективности по продуктам жидкой фазы от содержания этанола в исходной смеси на катализаторе CuZZA представлены на рис. 3. Характер этих зависимостей близок. Наблюдаются количественные различия селективности по этилацетату, которые обусловлены

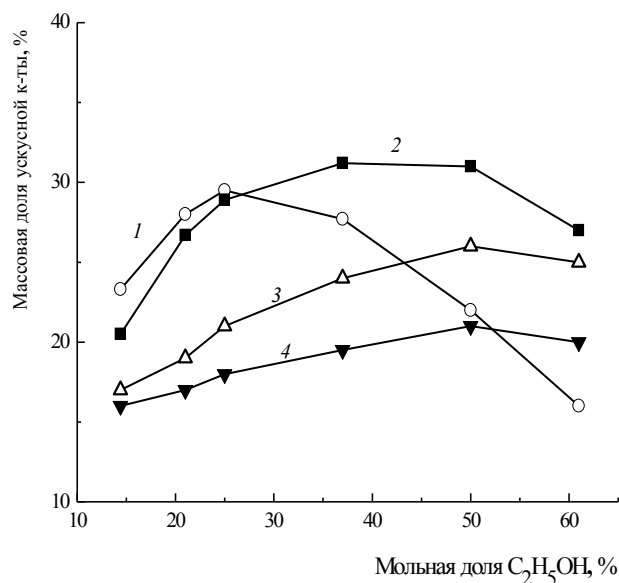


Рис. 2. Экспериментальные зависимости концентрации уксусной кислоты от исходного содержания этанола на катализаторах CuZZA (1), CHM-У (2), Cu/ZnO (3), CuMgSi (4) при 300 °С, 1,5 ч⁻¹

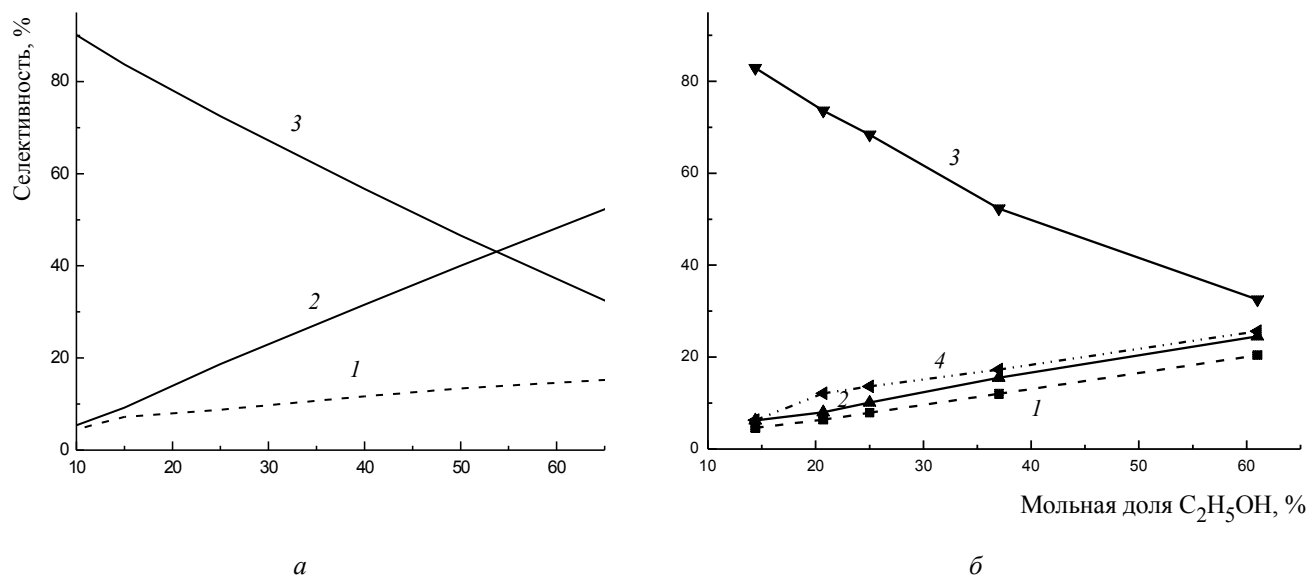


Рис. 3. Расчетная (а) и экспериментальная (б) зависимости селективности по продуктам жидкой фазы от входной концентрации этанола: 1 – ацетальдегид, 2 – этилацетат, 3 – уксусная кислота, 4 – производные альдоля. Катализатор CuZZA, 300 °С, 1,5 ч⁻¹

побочными реакциями альдольной конденсации, приводящими преимущественно к бутанолу и метилэтилкетону.

В целом хорошее совпадение расчетных и экспериментальных результатов подтверждает вывод о том, что маршрут, включающий стадию гидролиза этилацетата, является основным на данном катализаторе.

Однако на катализаторах Cu/ZnO и CuMgSi (см. табл. 1) этилацетат образуется в весьма незначительном количестве, и тем не менее синтез уксусной кислоты имеет место. Напротив, на Cu/ZrO₂ получается до 16 % этилацетата, однако уксусной кислоты почти не образуется.

Согласно схеме, предложенной S. Sato и соавт. [6,

12], синтез этилацетата происходит на близкорасположенных кислотных и основных центрах. Роль кислотных центров состоит в промежуточном образовании полуацетала из спирта и альдегида. Далее следует дегидрирование полуацетала до сложного эфира. Поскольку на поверхностях CuMgSi и Cu/ZnO не содержится кислотных центров, маршрут образования уксусной кислоты через стадии полуацетала и этилацетата не является основным на данных катализаторах.

Чтобы экспериментально подтвердить образование уксусной кислоты без участия этилацетата, на катализатор CuMgSi подавали смесь альдегида и воды, не содержащую этанола и этилацетата. Состав продуктов превращения представлен в табл. 2. Образуется значительное количество уксусной кислоты. Несколько не-

Таблица 2. Превращение смеси ацетальдегид–вода на катализаторе CuMgSi

С _{альд.} , %	T, °С	HLSV, ч ⁻¹	Газ-носитель	Массовая доля жидких продуктов (без учета воды), %						
				Альдегид	Этанол	Уксусная кислота	ЭА	ПА	H ₂ мл/мин	Эт./Укс.
20	250	4	–	52,4	23,1	20,1	2,6	1,8	3	1:0,7
20	250	2	–	42,1	22,2	29,9	2,8	3,0	2	1:1
20	250	1	–	37,0	21,0	34,9	2,6	3,5	1	1:1,3
20	270	1	–	31,9	20,1	40,1	1,4	6,5	1	1:1,5
20	250	1	H ₂	21,3	57,8	15,1	2,5	3,3	Н./и.	1:0,2
20	250	1	He	34,6	26,2	33,7	1,1	4,4	Н./и.	1:1
20	250	2	He	52,3	16,7	24,0	3,3	3,7	Н./и.	1:1
20	250	4	He	63,0	16,9	17,3	1,1	1,7	Н./и.	1:0,8
10	210	4	He	61,2	15,8	20,7	1,0	1,3	Н./и.	1:1
10	230	2	He	54,4	15,9	21,6	2,1	4,0	Н./и.	1:1

Примечание. Укс. – уксусная кислота; ЭА – этилацетат; ПА – производная ацетальдоля; Эт./Укс. – мольное соотношение этанол : уксусная кислота; Н./и. – не измеряли

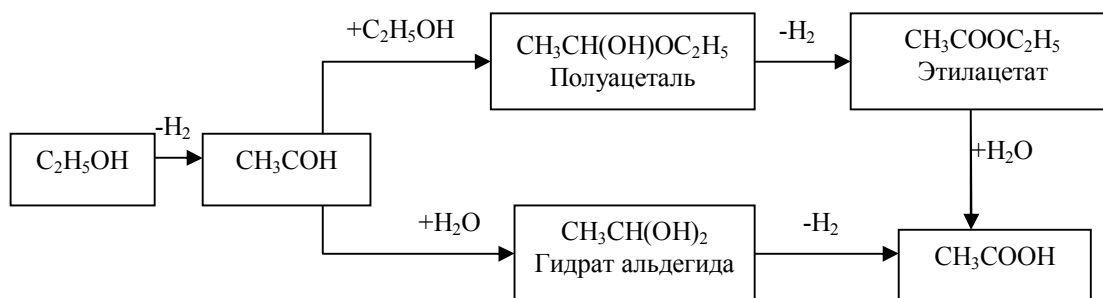


Рис. 4. Предполагаемая схема превращений в смеси этанол – вода

ожиданным оказалось наличие этанола и малые количества водорода в продуктах реакции. Другими продуктами превращения были производные альдоля, а также небольшое количество этилацетата, сопоставимое с образующимся в водно-спиртовой смеси. Характерно, что мольное соотношение этанол : уксусная кислота оказалось близким 1:1, подобно тому, что наблюдается при дисмутации альдегидов по реакции Каннищаро.

Можно предположить, что сначала вода окисляет поверхностные частицы меди до CuO , которые далее окисляют ацетальдегид до уксусной кислоты. Для проверки этого предположения на восстановленный катализатор CuMgSi при $250\text{ }^\circ\text{C}$ подавали воду. Сначала выделялся водород в течение 2 мин. Исходя из его количества (0,05 моль / моль Cu), логично предположить, что только поверхностный слой меди был окислен водой. Поэтому катализатор дополнительно окислили потоком кислорода, после чего на образец подавали смесь ацетальдегид–вода. Образование уксусной кислоты не наблюдалось. В продуктах реакции зафиксированы только производные ацетальдоля. Следовательно, оксид меди не окисляет ацетальдегид, и уксусная кислота образуется только тогда, когда медь присутствует в элементарной форме.

Синергический эффект элементарной меди и оксидов в реакциях гидрирования–дегидрирования приписывают [13, 14] активным центрам $\text{Cu(0)}\text{--CuO}$ и $\text{Cu(0)}\text{--ZnO}$.

Показано [15], что элементарная медь играет роль промотора также при окислении формальдегида до муравьиной кислоты частицами CuO и Cu_2O .

Весьма вероятно, что ацетальдегид реагирует с поверхностными частицами CuO подобным образом. Это предположение хорошо согласуется также со схемой превращения этанола в ацетон, предложенной в работе [9]. Согласно этой схеме, промежуточный продукт – ацетальдегид – окисляется до уксусной кислоты решеточным кислородом медь-оксидного катализатора.

Если решеточный кислород не принимает участия в окислительном акте, то образование уксусной кислоты можно представить как результат дегидрирования гид-

рата ацетальдегида аналогично дегидрированию полуацетала. Вероятно, дегидрирование происходит на предложенных F. Рере и соавт. [13] центрах $\text{Cu(0)}\text{--CuO}$ или $\text{Cu(0)}\text{--MgO}$. Это объясняет необходимость сочетания элементарной меди и оксида, причем элементарная медь выступает акцептором водорода. Образующийся атомарный водород на меди количественно расходуется на восстановление ацетальдегида до этанола. Поэтому водород почти не выделяется, а мольное соотношение этанол : уксусная кислота близко 1 : 1. Указанное соотношение может меняться в зависимости от условий эксперимента. Таким образом, уксусная кислота может образоваться из ацетальдегида и воды на катализаторе CuMgSi без участия этилацетата.

На основании изложенного может быть предложена схема превращения этанола в уксусную кислоту (рис. 4). Образование полуацетала или гидрата альдегида и их последующее дегидрирование являются конкурирующими реакциями. Вероятно, протекание процесса по тому или иному маршруту зависит от строения и кислотно-основных свойств $\text{Cu(0)}\text{--MeO}$ центров.

Таким образом, синтез уксусной кислоты из водно-этанольной смеси может эффективно протекать при $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ на медь-оксидных катализаторах по двум различным маршрутам:

- 1) с промежуточным образованием и последующим гидролизом этилацетата;
- 2) с непосредственным взаимодействием ацетальдегида с водой.

1. Paulik F.E., Hershman A., Knox W.R., Roth J.F., *US Pat.* 3769329, 1973.
2. Sobolev V.I., Koltunov K.Y., *Chem. Cat. Chem.*, 2011, (3), 1143–1145.
3. Эрвосо М.А.А., Темкин О.Н., Аллаhverдова Н.Х., *Пат. России* № 2102378, Публ. 20.01.1998 г.
4. Medeiros Paulo R.S., Eon Jean G., Appel Lucia G., *Catal. Lett.*, 2000, (69), 79–82.
5. Шаранда М.Е., Прудюс С.В., Брей В.В., *Докл. Акад. наук*, 2010, (10), 138–142.

6. Inui K., Rurabayashi T., Sato S., Ichikawa N., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, (216), 147–156.
7. Brei V.V., Sharanda M.E., Prudius S.V., Bondarenko E.A., *Appl. Catal. A: General*, 2013, **458** (10), 196–200.
8. Карпер П., *Курс органической химии*, Ленинград, Хим. лит., 1960.
9. Bussi J., Parodi S., Irigaray B., Kieffer R., *Appl. Catal. A: General*, 1998, (172), 117–129.
10. Nishiguchi T., Matsumoto T., Kanai H. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2005, (279), 273–277.
11. Товаржняковський Л.Л., *Технологія зв'язаного азоту*, Харків, НТУ "ХП", 2007, 471–472.
12. Inui K., Rurabayashi T., Sato S., *J. Catal.*, 2002, (212), 207–215.
13. Pepe F., Polini R., Stoppa L., *Catal. Lett.*, 1992, (14), 15–20.
14. Shiau C.Y., Chen S., Tsai J.C., Lin S.I., *Appl. Catal. A: General*, 2000, (198), 95–102.
15. Демченко О.А., Белкин В.И., *Кинетика и катализ*, 2011, **52** (1), 28–35.

Поступила в редакцію 19.09.2013 г.

Водно-етанольний синтез оцтової кислоти на мідь-оксидних каталізаторах

М.Є. Шаранда

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17*

Вивчено синтез оцтової кислоти з водно-етанольної суміші при 250–300 °С на різних мідь-оксидних каталізаторах. Зроблено припущення про два можливі механізми перетворення етанолу: через утворення і подальший гідроліз етилацетату та через безпосередню взаємодію ацетальдегіду з водою.

Ethanol-water acetic acid Synthesis over copper-oxide catalysts

M.E. Sharanda

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 452-54-17*

Synthesis of acetic acid from ethanol-water mixture at 250–300 °C over various copper-oxide catalysts have been investigated. Two different possible mechanisms for the ethanol transformation have been proposed: through formation of ethyl acetate followed by its hydrolysis as well as through direct interaction of acetaldehyde and water.