

Влияние парциального давления водяного пара на процесс превращения этанола в ацетон

Химия и химическая технология

Багирова Н.Н.

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
E-mail: nergiz.bagirova71@mail.ru

Исследовано влияние водяного пара на выход ацетона из этанола. Исследования проводились в присутствии воздуха, воздуха и водяного пара и водяного пара. Установлено, что повышение парциального давления водяного пара приводит к увеличению как конверсии этанола, так и выхода ацетона. Максимальный выход ацетона достигается при $P_{H_2O} = 80\%$.

Ключевые слова: ацетон, этанол, парциальное давление, водяной пар, конверсия.

Введение

Как известно, водяной пар существенно влияет на выход ацетона как из олефинов, так и из спиртов. Нами исследовано влияние парциального давления водяного пара на процесс превращения этанола в ацетон. С целью сохранения постоянства времени контакта в реакционной зоне, добавлялось соответствующее количество азота.

Исследования проводили в присутствии воздуха, воздуха и водяного пара и водяного пара.

Постановка задачи

Целью работы является исследование превращения этанола в присутствии воздуха, воздуха и водяного пара, и водяного пара (рис.1). Как видно из рис.2а, этанол в присутствии воздуха (этанол:воздух:азот = 1:6:3) при 300°C превращается в CO₂ ацетальдегид. При этой температуре образования ацетона не наблюдается. Однако, уже при 350°C выход ацетона начинает наблюдаться и с повышением температуры увеличивается, при температуре 500°C достигая 40 %.

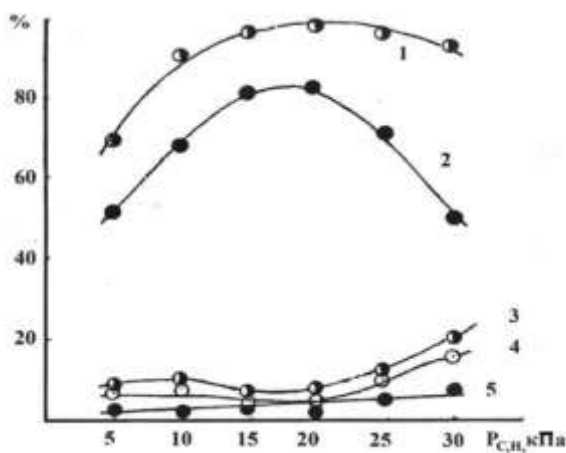


Рис.1. Влияние парциального давления этанола на показатели превращения этанола ($T = 425^\circ\text{C}$):
1 – конверсия этанола; 2 – ацетон; 3 – этилен; 4 – ацетальдегид; 5 – CO₂

При 300°C конверсия этанола составляет 30%, а с повышением температуры до 500°C этанол полностью превращается и конверсия составляет 100%. Выход ацетальдегида и этилена проходит через максимум при температуре 400°C и равен 27 и 7,5 % соответственно.

При 500°C выход ацетальдегида уменьшается до 11 %, а выход этилена до 4 %. С увеличением температуры выход CO₂ увеличивается во всех изученных областях температур. Так, при 300 °C его выход составляет 11,5 %, а при 500°C увеличивается до 27,5 %.

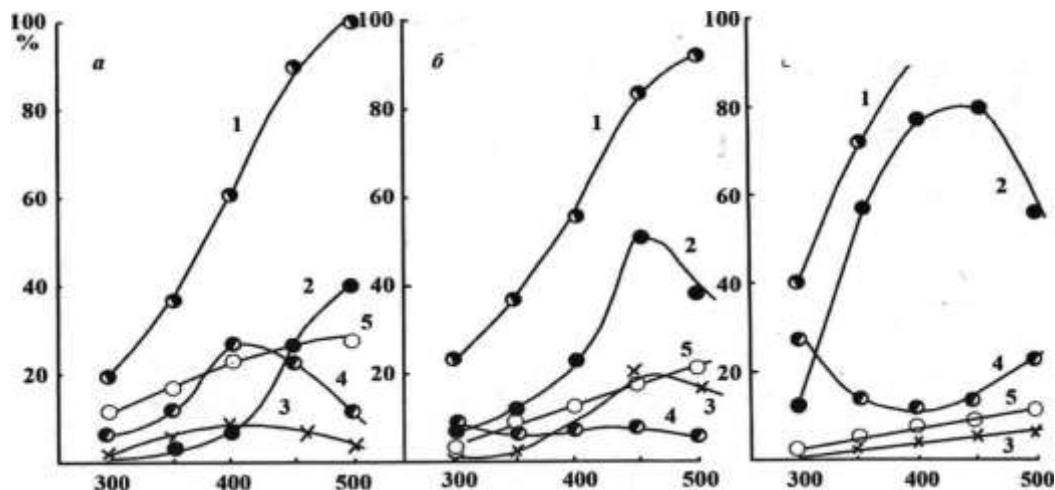


Рис.2. Температурная зависимость превращения этанола при C₂H₅OH:
 а) возд : в.п. : N₂ = 1 : 6 : 0 : 3; б) C₂H₅OH : возд : в.п.: N₂ = 1 : 3 : 3 : 3;
 в) C₂H₅OH : возд : в.п.: N₂ = 1 : 0 : 6 : 3.
 1 – конверсия этанола; 2 – ацетон; 3 – этилен; 4 – ацетальдегид; 5 – CO₂

Решение задачи

При замене части воздуха водяным паром (C₂H₅OH:воздух:водяной пар:азот = 1:3:3:3), картина резко меняется (рис.2). В отличие от других опытов, ацетон образуется уже при 300°C, а выход CO₂ уменьшается в 5 раз. С увеличением температуры выход ацетальдегида несколько уменьшается, но выход этилена больше, чем ацетальдегида. С ростом температуры до 500 °C выход продуктов полного окисления составляет 20 %. Выход ацетона проходит через максимум при температуре 450°C и составляет 50%. С увеличением температуры конверсия этанола увеличивается и при 500°C равна 91,5 %.

При полной замене воздуха водяным паром (C₂H₅OH:воздух:водяной пар:азот = =1:0:6:3) картина резко меняется. При 300°C выход ацетона составляет больше 10 % при конверсии этанола в 40 %. При этом выход ацетальдегида равен 26,8 %. Увеличение температуры на 50°C приводит к повышению выхода ацетона в пять раз и составляет 56,8 %. При этом выход ацетальдегида уменьшается в два раза. Максимальный выход ацетона достигается при 450°C. При дальнейшем увеличении температуры на 50°C выход ацетона уменьшается с 80 до 55,4 %. Следует отметить, что с повышением температуры конверсия этанола увеличивается и при 500°C достигает 100 %. Выход ацетальдегида проходит через минимум, при этом он совпадает с максимальным выходом ацетона.

Таким образом, водяной пар способствует превращению этанола в ацетон, уменьшению образования продуктов полного окисления и увеличению конверсии этанола. В связи с этим нами исследовано влияние парциального давления водяного пара на реакции превращения этанола на ZnO : CaO = 9:1 катализаторе.

На рис.3 показано влияние водяного пара при 400 и 450°C на степени превращения этанола. Как видно, при 400°C с увеличением парциального давления водяного пара наблюдается увеличение как конверсии этанола, так и выхода ацетона, выход ацетальдегида проходит через максимум, а выход продуктов полного окисления, CO₂ уменьшается, в свою очередь селективность по ацетону проходит через максимум. При P_{H₂O} = 70 ÷ 80 кПа выход ацетона не зависит от парциального давления водяного пара.

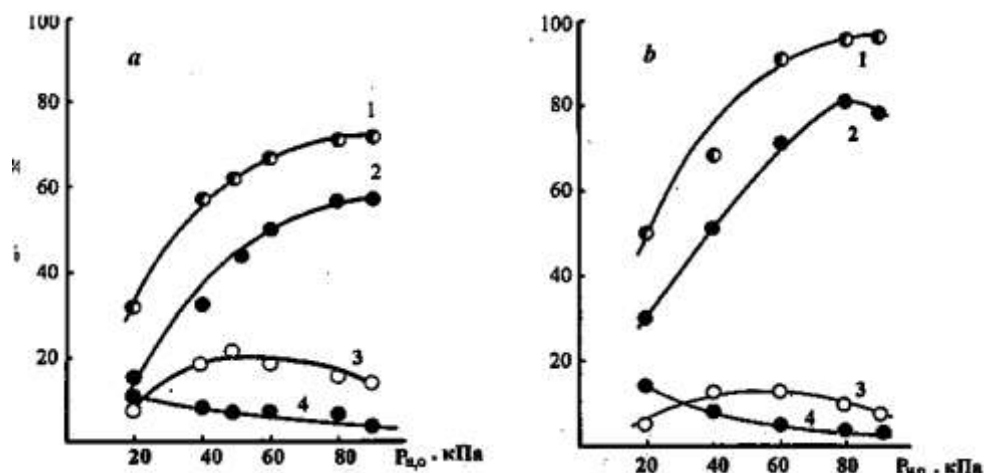


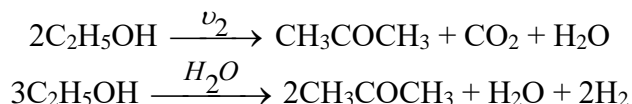
Рис.3. Влияние парциального давления водяного пара на процесс превращения этанола на ZnO : CaO = 9 : 1 катализаторе при 400 °С (а) и 450°С (б): 1 – конверсия этанола; 2 – ацетон; 3 – ацетальдегид; 4 – этилен

С увеличением P_{H_2O} от 20 до 60 кПа выход ацетона увеличивается от 15 до 50 %, а конверсия этанола – от 30 до 67 %. При этом селективность по ацетону увеличивается с 50% до 80%. Наблюдаемое уменьшение выхода ацетальдегида, вероятно, связано с блокированием активных центров, ответственных за превращение этанола в ацетальдегид. С увеличением парциального давления водяного пара, уменьшение образования CO_2 обусловлено торможением превращения как этанола, так и продуктов реакции в CO_2 , и не исключено изменение маршрута превращения в ацетон.

При 450°С влияние парциального давления водяного пара на степень превращения этанола более ярко выражено. При парциальном давлении водяного пара в 20 кПа выход ацетона составляет 30% при конверсии этанола 50 %. Дальнейшее увеличение парциального давления с 20 до 60 кПа приводит к увеличению выхода ацетона более чем в 2 раза и составляет 70 % при конверсии этанола 91 %. Последующее повышение парциального давления водяного пара приводит к увеличению как конверсии этанола, так и выхода ацетона. Максимальный выход ацетона достигается при $P_{H_2O}=80$ %, после чего он уменьшается. Выше $P_{H_2O} = 80$ кПа конверсия практически не меняется, как и при 400°С выход ацетальдегида проходит через максимум.

Заключение

Следует отметить, что при 450°С парциальное давление сильно влияет на выход продуктов полного окисления. Вероятно, это связано с конкурирующей адсорбцией водяного пара и углеводородов на центрах, ответственных за глубокое окисление. Хорошо согласуется с увеличением давления водяного пара более 80 кПа уменьшение выхода ацетона. Наблюдаемое увеличение конверсии этанола и выход ацетона при повышении парциального давления водяного пара, дает нам основание предположить, что водяной пар участвует в реакции превращения этанола в ацетон. Влияние водяного пара на выход ацетона при 400 и 450°С различно. Не исключено, что водяной пар при 450°С диссоциирует в большей степени, чем при 400°С, и тем самым увеличивает активные участки на поверхности катализатора, ответственные за образование ацетона. Помимо этого, водяной пар, возможно, изменяет пути этанола в ацетон, т.е. из две молекулы этанола превращаются в ацетон и CO_2 . Тогда как в присутствии водяного пара из трех молекул этанола образуются две молекулы ацетона:



Таким образом, в присутствии водяного пара превалирует второй путь образования ацетона.

Литература

1. Edward C., Wanat, Balram Suman and Lanny O. Schmidt. Partial oxidation of alcohols to produce hydrogen and chemicals in millisecond – concatenate time reactors. // Journal of Catalysis. – 2005. – Vol.235.
2. Першин Н.А., Сушкевич В.А., Пономарёва О.А. / Тезисы докладов VII Всероссийской цеолитной конференции. Получение ацетона из этанола на гетерогенных катализаторах. – 2015.
3. Багиев В.Л. / Тезисы докладов междунар. конф. «Тонкий органический синтез и катализ». – Баку, 2005.
4. Пармон В.Н., Носков А.С. Инновационный потенциал каталитических технологий. // Катализ в промышленности. – 2007, №4. – С.3-18.
5. Родзевич А.П., Газенаур Е.Г. Методы анализа и контроля веществ. // Учебное пособие. – Томск: Томский политехнический университет. – 2013. – С.30.

Xülasə

Багірова Н.Н.

Su buxarının parsial təzyiqinin etanolun asetona çevrilməsi prosesinə təsiri

Su buxarının asetonun etanoldan çıxmasına təsiri tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar hava, hava və su buxarı, su buxarının iştirakı ilə aparılmışdır. Su buxarının parsial təzyiqinin artması ilə etanolun çevrilməsinin və asetonun çıxışının artmasına səbəb olduğu təyin olunmuşdur. Asetonun maksimal çıxışı $P_{H_2O}=80\%$ olur.

Açar sözlər: aseton, etanol, parsial təzyiq, su buxarı, konversiya.

Summary

Bagirova N.N.

Effect of the partial pressure of water vapor on conversion process of ethanol into acetone

The effect of water vapor on the output of acetone from ethanol was investigated. Studies were conducted with air, air and water vapor, and water vapor. It was found that, with an increase in the partial pressure of water vapor leads to an increase in the conversion of ethanol and the yield of acetone. Maximum acetone output is achieved at $P_{H_2O}=80\%$.

Key words: acetone, ethanol, partial pressure, water vapor, conversion.