

УДК 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.076>

Конверсія етанолу до *n*-бутанолу на мідьвмісних каталізаторах з розділенням продуктової суміші

Анатолій М. Варварін ¹, Світлана В. Прудіус ¹, Олексій Ю. Зінченко ², Світлана І. Левицька ¹,
Ігор В. Щуцький ², Володимир В. Брей ¹

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Олега Мудрака, 13, Київ, 03164, Україна, e-mail: brei@ukr.net

² ТОВ «Виробнича група Техінсервіс»
Макіївський провулок, 1, Київ, 04114, Україна

В повідомленні представлено результати по парофазній конденсації етанолу до *n*-бутанолу $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$ на мідьвмісних каталізаторах. Застосовано послідовну двореакторну схему з використанням розробленого нанесеного каталізатора для реакції Гербе в першому реакторі (245 °C/0.6 МПа) і промислового Cu-вмісного каталізатора для гідрування продуктової суміші в другому реакторі (160 °C/0.6 МПа). Раніше, в 2014 році, процес було протестовано нами на пілотній установці з переробкою 5 л біоетанолу за годину. Зараз ми розробили новий нанесений Гербе каталізатор і замінили каталізатор гідрування. Головним продуктом є *n*-бутанол, вміст якого в гідрованій продуктивній суміші досягає 19 мас. % при конверсії етанолу 30 % за один прохід при навантаженні на каталізатор 12 ммоль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{г}_{\text{кат}}/\text{год}$. При підвищенні навантаження на каталізатор в два рази, вміст бутанолу зменшується до 11 %, але утворюється менше домішок.

Проведено моделювання процесів розділення продуктової суміші з використанням програми Aspen HYSYS v12 та прораховано матеріальні та теплові баланси запропонованого процесу етанол → бутанол. Блок-схема процесу включає реакторний блок та 4 секції розділення: попередня сепарація, виділення легких продуктів (етилацетат, метилетилкетон), зневоднення рециклованого етанолу та секція виділення важких продуктів, яка працює під вакуумом. Сумарно застосовано 15 ректифікаційних колон, які можуть забезпечити виділення таких товарних продуктів, як бутанол-1, бутанол-2, етилацетат, бутилацетат, метилетилкетон, бутилбутират та 2-етилгексанол з чистотою 99.9 мас. %. Установка з виробництва бутанолу потребує сумарну витрату водяної пари 8.4 т/т етанолу, що еквівалентно 630 Нм³/т природного газу, та електроенергії 171 кВт-год/т етанолу.

Ключові слова: етанол, *n*-бутанол, Cu-вмісні каталізатори

Вступ

Бутанол широко використовують як реагент для одержання акрилатів, гліколевих естерів, бутилових естерів, бутиламінів, як добавку до автомобільних палив та розчинник для лаків, фарб і полімерів [1]. Світовий попит на бутанол у 2023 р становив 5.5 млн тон і, як очікується, цей показник буде зростати щорічно на 3 % і досягне ~9.8 млн т у 2032 р [2]. В промисловості його одержують гідроформілюванням пропілену синтез-газом з подальшим гідруванням бутанолу [1].

На сьогодні існує інтерес до розробки одностадійного методу одержання *n*-бутанолу з біоетанолу через реакцію Гербе $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. Цей каталітичний процес включає чотири стадії: дегідрування етанолу до ацетальдегіду, його альдольну конденсацію в 3-гідроксибутаналь з дегідратацією до кротонового альдегіду, який гідрується до *n*-бутанолу [3]. Тому потрібно застосування біфункціональних метал-оксидних або сильноосновних каталізаторів. Результати тестування таких каталізаторів в конверсії етанолу до *n*-бутанолу наведено в недавньому огляді [3]. Наша увага була зосереджена на даних по парофазній, а не рідинофазній конверсії етанолу до *n*-бутанолу в проточному режимі за температур до 300 °C і тисках до 1.0 МПа. Серед основних каталізаторів можна виділити гідроксиапатит [4], який

забезпечує при 350-440 °C селективність за бутанолом до 50 % з паралельним виділенням ацетальдегіду та водню. Автори [4] вважають, що це може становити комерційний інтерес. Змішані MgO-Al₂O₃ оксиди також забезпечують селективне утворення бутанолу [5]. Так, 18 % вихід бутанолу було досягнуто на зразку MgO-Al₂O₃ (атомне відношення Mg : Al = 2 : 1) з конверсією етанолу у 27 % при 300 °C/0.1 МПа та LHSV = 0.235 год⁻¹ [5].

Серед біфункціональних каталізаторів можна виділити Ni/ZrO₂ [6], Cu-MgO [7] та Cu/SiO₂/Al₂O₃ [8]. В 2014 році нами було розроблено CuO/SiO₂/Al₂O₃ каталізатор, який було протестовано на пілотній установці з переробкою до 5 л безводного біоетанолу за годину. Каталізатор забезпечував ~25 % конверсію етанолу при 230-245 °C/0.5 МПа за один прохід з селективністю за *n*-бутанолом на рівні 80 %. Вміст *n*-бутанолу в продуктивній суміші після реактора гідрування становив 15 мас. % [8]. Отримані дані щодо складу продуктової суміші, навантаження на каталізatori і їх продуктивності було передано ТОВ «Виробнича група Техінсервіс» для розробки парофазної технології одержання *n*-бутанолу з біоетанолу. Згодом, в 2021 році ми повернулися до цього процесу щоб розробити більш простий, нанесений каталізатор, тому що виготовлення попереднього потребувало стадій розмолу і таблетування. Також планувалось знайти селективний промисловий каталізатор для гідрування продуктової суміші.

В цьому повідомленні наведено результати тестування запропонованих каталізаторів на лабораторній установці, а також дані щодо моделювання технологічної схеми розділення продуктової суміші з метою виділення товарних *n*-бутанолу, бутанолу-2, етилацетату, метилетилкетону, бутилацетату, бутилбутирату та 2-етилгексанолу.

Експеримент

Зразки каталізаторів для реакції Гербе, з нанесеною фазою оксиду міді, готували методом просочування гранульованих оксидів водним розчином нітрату міді з подальшим їх висушуванням при 120 °C і прожарюванням при 400 °C, 4 год.

Парофазну конденсацію етанолу в *n*-бутанол в потоці водню здійснювали в паровій фазі з використанням, як одного проточного реактора з нержавіючої сталі діаметром 11 мм зі стаціонарним шаром каталізатора (4 г, 7 см³), так і двох послідовно з'єднаних реакторів. В другий реактор завантажували каталізатор для гідрування продуктової суміші з першого реактора. Попередньо зразки відновлювали в потоці воднево-азотної суміші (1 : 4 за об'ємом) при лінійному підвищенні температури від 160 до 240 °C впродовж 6 год. В інтервалі температур 230-240 °C відновлення проводили чистим воднем. В першому реакторі температура реакції становила 245 °C, в другому реакторі 160 °C. Реакцію проводили під тиском у 0.6 МПа при потоці водню у 50 мл/г_{кат}/год. Етанол, зневоднений над цеолітом NaA, подавали в перший реактор насосом Waters-590 з навантаженням на каталізатор 20-12 ммоль C₂H₅ОН/г_{кат}/год. Продукти реакції аналізували з використанням ¹³C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance-400) та газової хроматографії (Agilent 7820A).

Результати та їх обговорення

Було протестовано в реакції Гербе шість нових нанесених Cu-вмісних оксидів. Як приклад, в табл. 1 наведено склад продуктивних сумішей для двох найбільш ефективних В-2 та В-3 каталізаторів у порівнянні з попереднім Cu/SiO₂/Al₂O₃ зразком, одержаним у 2014 році. Нові зразки забезпечують конверсію етанолу на рівні 40-50 % при 245 °C/0.6 МПа, для більш селективного В-3 вміст *n*-бутанолу в продуктивній суміші складає 17 мас. %.

Таблиця 1. Склад продуктів конденсації етанолу в *n*-бутанол (мас. %) на різних каталізаторах (245 °C/0.6 МПа, 20 ммоль C₂H₅ОН/г_{кат}/год)

Каталізатор	EtOH	<i>n</i> -BuOH	2-BuOH	BuOAc	EtOAc	MEK	AcH	Інші *	X _{EtOH} , %
B-2	49	11	1	4	14	2	3	16	51
B-3	59	17	0	1	5	1	3	14	41
Cu/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	57	19	0	1	3	0	3	17	43

* діетиловий етер, 1 - етоксіетанол, бутилбутират, 2 - етилгексанол

Головним продуктом перетворення етанолу на всіх каталізаторах є *n*-бутанол. Основними побічними продуктами є діетиловий етер та етилацетат. Спостерігається також утворення ацетальдегіду, метилетилкетону, 2-бутанолу, 1-етоксіетанолу, бутилацетату, бутилбутирату, 2-етилгексанолу у невеликих кількостях (табл. 1).

Продуктова суміш з першого реактора, яка має жовтуватий колір і містить домішки альдегідів та ненасичених сполук, не є стабільною, тому її потрібно гідрувати. Було протестовано три промислових мідьвмісних каталізатора фірми Unicat на модельних сумішах, близьких за складом до наведеного в табл. 1. Головним критерієм було зниження до < 1 мас. % вмісту ацетальдегіду і бутанолу. В табл. 2 наведено склад продуктивних сумішей, одержаних в двореакторній схемі на B3 та Unicat MS каталізаторах при різних навантаженнях на B-3.

Таблиця 2. Склад продуктів конденсації етанолу в бутанол (мас. %) на B-3 каталізаторі (245 °C/0.6 МПа) з наступним гідруванням продуктів на Unicat MS каталізаторі (160 °C)

EtOH	<i>n</i> -BuOH	2-BuOH	BuOAc	EtOAc	MEK	AcH	Інші *	X _{EtOH} , %
69.7 **	18.7	0.9	1.0	4.1	0.5	0.2	4.9	30.3
73.8 ***	11.3	1.5	1.0	7.5	1.0	0.3	3.6	26.4

* діетиловий етер, бутаналь, 1-етоксіетанол, бутилбутират, 2-етилгексанол;

** при навантаженні 12 ммоль EtOH/г_{кат}/год;

*** при 23 ммоль EtOH/г_{кат}/год

Після гідрування спостерігається зменшення вмісту альдегідів і підвищення вмісту етанолу. Збільшення часу контакту, тобто зниження навантаження на каталізатор, приводить до підвищення вмісту *n*-бутанолу, і при цьому збільшується кількість цінних C₈ ко-продуктів (бутилбутират, 2-етилгексанол). Комерційно привабливим є те, що утворюється значна кількість етилацетату, бутилацетату та метилетилкетону (табл. 2).

Каталізатори B-2 або B-3 можуть бути нароблені на замовлення відомими каталізаторними фірмами. Наприклад, для щорічного виробництва *n*-бутанолу у 5000 т/рік необхідно 6-7 т каталізатора, який може працювати без заміни, як показує наш досвід, більше двох років.

Моделювання розділення продуктової суміші

Вихідними даними для моделювання слугували експериментальні склади продуктивних сумішей, зокрема наведені в табл. 2, а також дані патенту [8]. Реакційна суміш, що надходить у блок розділення при виробництві *n*-бутанолу є багатокомпонентною системою і містить етанол, *n*-бутанол, воду, альдегіди, естери та інші продукти, що утворюються внаслідок побічних реакцій. Потік перед розділенням часто характеризується дво- або навіть трифазною поведінкою – поєднуючи парову, водну та органічну рідкі фази. Така складність безпосередньо впливає на моделювання: для точного опису фазових рівноваг потрібні термодинамічні моделі, здатні коректно відтворювати сильно неідеальні системи з азеотропами та рідинно-рідинним розшаруванням. Це обмежує застосування простих рівноважних описів і вимагає використання

таких сучасних моделей, як NRTL чи UNIQUAC, які спираються на великі експериментальні масиви бінарних і тернарних даних.

Усі модельні розрахунки виконувалися по програмі Aspen HYSYS v12 із застосуванням розширених банків фізико-хімічних даних Aspen Properties, DIPPR 801 та DECHEMA VLE/LLE, що забезпечувало коректне представлення властивостей багатокомпонентної та виражено неідеальної реакційної суміші. Оскільки система характеризується наявністю кількох азеотропів, можливістю рідинно-рідинного розшарування та сильною відхиленою поведінкою від ідеальності, особлива увага приділялася вибору термодинамічної моделі. Для опису рідкої фази використовувався γ -ф-підхід, де активність компонентів визначалась моделями коефіцієнтів активності, а парова фаза описувалась рівнянням стану Peng-Robinson. Попередні порівняння моделей NRTL, UNIQUAC та Wilson продемонстрували, що саме NRTL з параметром несиметричності α у межах 0.2-0.47 найкраще узгоджується з літературними даними VLE для ключових бінарних систем, включаючи EtOH-H₂O, EtOH-BuOH та EtOH-DEE. У разі важких компонентів, для яких відсутні експериментальні бінарні коефіцієнти, виконувалась регресія параметрів на основі доступних даних DECHEMA та кореляцій Ганса-Крамерса, що дозволяло уникнути штучних розривів у поверхні активності та забезпечувало коректність розрахунків відносних леткостей. Структура компонентів і температурно-кипляча ієрархія встановлювалися за допомогою побудови T-x-y та P-x-y діаграм для всіх релевантних пар, що дало змогу ідентифікувати азеотропні точки та оцінити межі, в яких можлива інверсія відносних леткостей при зміні тиску. Додатково аналізувались області потенційного утворення рідинно-рідинної рівноваги для важких оксигенатів, оскільки LLE істотно ускладнює збіжність ректифікаційних колон у складних багатокомпонентних системах. Ця попередня термодинамічна оцінка формувала основу для правильного вибору робочого діапазону тисків і конфігурації розділового блоку.

Моделювання реактора виконувалося із застосуванням модуля реактора конверсії, у якому ступінь перетворення та селективність встановлювалися відповідно до експериментально визначеного складу вхідного та вихідного потоків. Такий підхід дозволяв коректно відтворити реальний хімічний баланс системи без припущень щодо кінетичних параметрів. Теплові ефекти реакції визначалися за довідковими значеннями з баз даних Aspen/DIPPR, що забезпечувало внутрішню узгодженість матеріальних та енергетичних балансів у моделюванні.

Ректифікаційні колони моделювалися на основі методу теоретичних тарілок, який передбачає рівноважний обмін між фазами на кожному ступені. Такий підхід є стандартним для попереднього проектування блоків розділення, особливо в системах із значною кількістю компонентів і вираженою неідеальністю. Наявність азеотропів ускладнювала збіжність ректифікаційних моделей, тому для досягнення стабільної конвергенції застосовувався алгоритм Inside-Out із жорсткими чисельними параметрами та зменшеним кроком збіжності. Після отримання стійкого рішення проводився аналіз чутливості щодо кількості теоретичних тарілок, робочого тиску, співвідношення L/V та варіації бінарних параметрів NRTL у межах $\pm 10\%$, що дозволило оцінити стійкість і надійність моделі.

Підтвердження термодинамічних розрахунків проводилося шляхом порівняння розрахованих VLE-даних із літературними значеннями, де середня абсолютна відносна похибка для ключових систем не перевищувала 4-7 %, а температури азеотропів відтворювалися з точністю до 1.5 °C. Реакторна частина узгоджувалася з експериментальними даними. Масові

баланси сходилися з точністю кращою за 0.1 %. Додаткові sanity-checks підтверджували достовірність моделі: матеріальний баланс перебував у діапазоні 99.95-100 %, енергетичний – 99.8-100.3 %, а значення теплових навантажень, співвідношення фаз та профілі температур відповідали типовим промисловим значенням для колон подібної конфігурації. Разом ці уточнення та перевірки забезпечують високу відтворюваність моделювання і обґрунтованість отриманих технологічних висновків.

Опис технологічної схеми

Реакторний блок

Свіжий етанол змішують із рецикловим потоком, повністю випаровують та нагрівають до температури реакції, використовуючи тепло, повернуте із секцій конденсації та охолодження.

Перший реактор (R-101) реалізує парофазну Гербе-конденсацію етанолу за вказаних вище умов і каталізаторах. Тепловий ефект цієї сумарної реакції є ендотермічним і оцінюється у 50-70 кДж теплоти, що поглинається на кожен моль утвореного *n*-бутанолу. Саме така величина теплового навантаження зумовлює необхідність у високотемпературній маслосистемі (теплоносії НТО-1), яка подає тепло уздовж труб з каталізатором та запобігає утворенню локальних холодних зон і небажаних градієнтів температури.

Другий реактор гідрування (R-102) працює за нижчої температури та дещо нижчого тиску: у проведеному дослідженні температура в шарі каталізатора становила близько 160 °С, а абсолютний тиск – близько 0.49 МПа. Реакції гідрування є екзотермічними; їх теплові ефекти за різними джерелами лежать у межах від -55 до -110 кДж/моль реагенту. Теплота реактора використовується у секції розділення.

Секція 1 попереднього розділення

Газовий потік з другого реактора направляють на секцію попереднього розділення, який складається з двох послідовно з'єднаних ректифікаційних апаратів Т-101 та Т-102, що працюють у режимі азеотропно-обмеженого розділення з подальшим тисковим зсувом фазової рівноваги. Перша колона (Т-101) здійснює азеотропно-обмежене фракціонування з боковим відбором етанолвмісного потоку, тоді як друга колона (Т-102) функціонує як ректифікаційна колона зі зміною тиску, який за рахунок підвищеного тиску змінює відносну леткість середньокіплячих компонентів, не руйнуючи при цьому вихідних азеотропних співвідношень у системі.

Така комбінація дозволяє цілеспрямовано керувати відносною леткістю ключових компонентів (етанолу, води, легких оксигенатів та бутанолів), стабілізувати склад потоку з реакторного блоку та сформувати окремі фракції для подальшого розділення. Основними функціями блоку є:

- вилучення легких кисневмісних побічних продуктів (альдегіди, естери, етери) у «головну» легку фракцію у колоні Т-102;
- формування етанолвмісного потоку контрольованого складу, який повертається в колонну Т-101;
- концентрування води, етанолу, бутанолів та важчих естерів в потоці для подальшої сепарації у секціях 4 та 5.

Друга колона Т-102 працює при підвищеному тиску та із температурним діапазоном від ~145 °С у верхній частині до ~182 °С у кубі. Живленням для Т-102 є етанолвмісний боковий потік з Т-101. Підвищений тиск у колоні Т-102 суттєво змінює фазову поведінку багатокомпонентної суміші. У кубі концентруються легкі домішки, а дистилят-етанолвмісний

потік рециркулюється на колону Т-101 у якості флегми тому, що при високому тиску він є найлеткішим компонентом у цій суміші.

Секція 2 виділення товарного етилацетату, метилпропіонату та метилетилкетону

Ця секція призначена для вилучення та очищення побічних естерів і кетонів, що утворюються внаслідок побічних реакцій у процесі каталізу та присутні в реакційній суміші в концентраціях, достатніх для їх економічно доцільного виділення. Технологічна схема секції включає чотири ректифікаційні апарати, функціонально згруповані у два незалежні блоки. Перший блок складається з екстрактивної ректифікаційної колони для виділення етилацетату із використанням пропіленгліколю (ПГ) як селективного розчинника, та окремої десорбційної колони для регенерації ПГ. Пропіленгліколь значно знижує активність води та етанолу в рідкій фазі, збільшуючи відносну леткість етилацетату, що робить можливим його ефективне вилучення без необхідності глибокої вакуумної ректифікації.

Другий блок складається з двох колон для відділення метилетилкетону (МЕК) та метилпропіонату від легких реакційних домішок, включаючи бутаналь. Легкі домішки концентруються у верхніх потоках і направляються до паливної системи або на спалювання, тоді як очищені МЕК і метилпропіонат вилучаються як товарні продукти.

Секція 3 видалення та очистка рециклового етанолу

Секція відповідає за вилучення етанолу з кубового продукту колони Т-101 та доведення його якості до рівня, придатного для повернення в реакторний контур. Секція включає чотири ректифікаційні колони, побудовані за принципом поєднання екстрактивної та традиційної ректифікації.

Перша колона секції приймає кубовий потік з Т-101 та здійснює його розділення за допомогою екстрактивної ректифікації із застосуванням селективного розчинника. Використання такого розчинника усуває необхідність рідинофазної декантації, притаманної класичним процесам розділення продуктів Гербе-синтезу, та забезпечує високу ефективність поділу етанол–бутанол–етилбутират.

У результаті роботи першої колони формується етанол-водна фракція, яка надходить до другої колони секції, де проводиться її екстрактивна дегідратація пропіленгліколем. Третя і четверта колони призначені для регенерації селективного розчинника і пропіленгліколю, мінімізуючи їх витрату.

Секція 5 для видалення товарного н-бутанолу, бутанолу-2 та етилбутирату

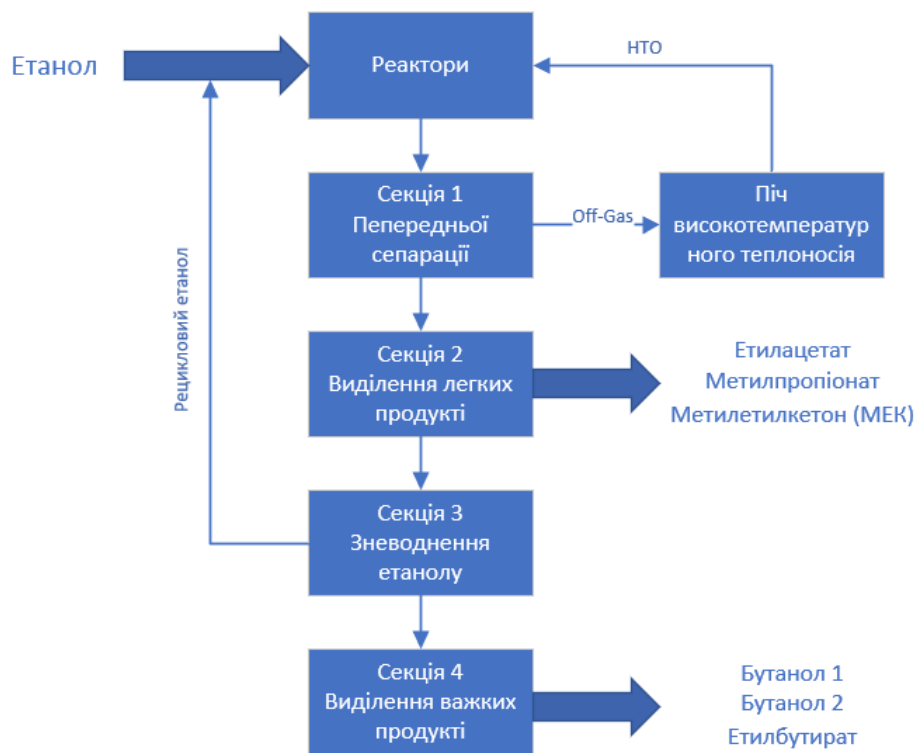
На цій секції здійснюють розділення та очищення важких оксигенатів і спиртів кубового продукту колони Т-101 після попередньої обробки в секції 4. Секція включає п'ять ректифікаційних колон, що формують послідовну схему очищення бутанолової фракції. Ця секція потребує вакууму.

Перша колона секції – апарат екстрактивної ректифікації з використанням пропіленгліколю, що забезпечує підвищену селективність у розділенні бутанолів від етилбутирату та ізомерів етилбутирату. У верхній частині апарата концентрується суміш н-бутанолу та бутанолу-2, тоді як у кубовій частині залишаються важкі естери, що надалі направляються на спалювання.

Друга колона здійснює регенерацію пропіленгліколю та його повернення в екстрактивну колону. Третя колона виконує розділення н-бутанолу та бутанолу-2 (за необхідності). Для

виробництв, де розділення ізомерів не потрібне, ця операція може бути пропущена, і бутаноли відводяться єдиним товарним потоком.

Четверта колона стабілізує бутанол-2 до товарної чистоти 99.9 %, п'ята колона - стабілізує бутилбутират також до рівня 99.9 %. Усього в процесі розділення задіяно 15 ректифікаційних колон. Нижче наведено блок схему етанол → бутанол процесу.



Блок схема етанол → бутанол процесу

Моделювання повної технологічної схеми очищення бутанолу показало, що навіть за дуже складного складу потоку після реакторів (етанол, *n*-бутанол, 2-бутанол, легкі альдегіди, естери та велика кількість води) можливо досягти заданих виходів і чистоти продуктів. Моделювання показало, що після проходження всіх секцій бутанолова фракція досягає чистоти ≥ 99.9 %, а етанол – не менше 99.8 %. Одночасно з цим у потоці побічних продуктів були сконцентровані альдегіди й естери, що дозволяє їх комерційне використання.

Розраховані теплові навантаження та витрати енергії демонструють економічну доцільність запропонованої схеми. Для базової конфігурації без теплової інтеграції питома енергоемність розділення становила 10-12 МДж/кг *n*-бутанолу. Запровадження теплових рекуперацій та зв'язування ребойлерів колон дозволило зменшити енерговитрати до 5-6 МДж на 1 кг *n*-бутанолу, що узгоджується з 5.3 МДж/кг [9] для схеми розділення ацетон-бутанол-етанол.

Аналізуючи склад вихідних продуктів та їх собівартість на ринку (табл. 3), можна обґрунтувати доцільність виділяти як товарні продукти *n*-бутанол, етилацетат, бутанол-2, бутилацетат, МЕК, етилгексанол, етилбутират. Моделювання повної технологічної схеми очищення бутанолу показало, що навіть за дуже складного складу потоку після реакторів можливо досягти високих виходів цільових продуктів і чистоти не менше 99.9 мас. %, що є важливим для сучасних вимог до хімічних речовин.

Інші речовини такі як диетоксиетан, бутаналь, діетиловий етер теж були виділені і направленні в секцію спалювання на високотемпературній печі, що дало зменшити використання природнього газу на 16.8 %.

Установка з виробництва *n*-бутанолу потребує сумарну витрату водяної пари 8.4 т/т етанолу, що еквівалентно 630 Нм³/т природнього газу та електроенергії 171 кВт-год/т етанолу. Розраховані теплові навантаження та витрати енергії демонструють економічну доцільність запропонованої схеми.

Таблиця 3. Економічні показники формування товарної продукції з 1 т етанолу

№	Назва (IUPAC)	Отримана чистота, мас. %	Вихід продукту, кг з 1 т етанолу	Ринкова вартість, USD/т	Вартість продукту, USD	Частка у загальному витраті/доході, %
	Витрати					
1	Ethanol	—	–1000.00	700.00	-700.00	100.00
	Дохід					
1	Ethyl acetate	—	127.99	1 533.00	196.22	14.72
2	Butan-1-ol	99.96	475.74	1 646.00	783.07	58.73
3	Butan-2-ol	99.9	16.9	1 234.00	20.86	1.56
4	n-Butyl acetate	99.98	31.84	1 960.00	62.4	4.68
5	Methyl ethyl ketone	99.9	28.73	2 083.00	59.85	4.49
6	2-Ethylhexan-1-ol	99.98	60.43	2 048.00	123.77	9.28
7	Ethyl butyrate	99.96	31.18	2 798.00	87.23	6.54
	Сума доходу				1333.4	100.00
	Чистий прибуток				633.4	

Висновки

Досліджено парофазну конденсацію етанолу до *n*-бутанолу з застосуванням дво-реакторної схеми з використанням розробленого нанесеного каталізатора для реакції Гербе в першому реакторі (245 °C/0.6 МПа) і промислового Cu-вмісного каталізатора для гідрування продуктової суміші в другому реакторі (160 °C/0.6 МПа). На основі даних про склад продуктових сумішей, проведено моделювання в Aspen HYSYS схеми розділення з застосуванням 15 ректифікаційних колон, здатної забезпечувати чистоту основних товарних продуктів – *n*-бутанол, етилацетат, бутанол-2, бутилацетат, метилетилкетон, етилгексанол, етилбутират – на рівні 99.9 мас. %.

Література

1. Hahn H.-D., Dämbkes G., Rupprich N. Butanols. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005. 452.
2. n-Butanol market demand, capacity, trade, pricing and market outlook report till 2034 // <https://prismaneconsulting.com/report-details/n-butanol-market-size-price-demand-and-forecast>
3. Choi H., Han J., Lee J. Renewable butanol production via catalytic routes. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2021, **18**, 11749.
4. Scalbert J., Thibault-Starzyk F., Jacquot R., Morvan D., Meunier F. Ethanol condensation to butanol at high temperatures over a basic heterogeneous catalyst: How relevant is acetaldehyde self-aldolization? *J. Catal.*, 2014, **311**, 28–32.

5. Larina O.V., Valihura K.V., Kyriienko P.I., Vlasenko N.V., Balakin D.Y., Khalakhan I., Čendak T., Soloviev S.O., Orlyk S.M. Successive vapour phase Guerbet condensation of ethanol and 1-butanol over Mg-Al oxide catalysts in a flow reactor. *Appl. Catal. A*, 2019, **588**, 117265.
6. Kozłowski J.T., Davis R.J. Sodium modification of zirconia catalysts for ethanol coupling to 1-butanol. *J. Energy Chem.*, 2013, **22**, 58–64.
7. Patent US 1992480. Fuchs O., Querfurth W. Process for the production of higher alcohols, particularly butyl alcohol from ethyl alcohol. 1935.
8. Патент № 96403, Україна. Брей В.В., Шуцький І.В., Шаранда М.Є., Прудіус С.В., Галузинський О.Г. Селективний спосіб одержання бутанолу з етанолу. 2015.
9. Chen H., Cai D., Chen C., Wang J., Qin P., Tan T. Novel distillation process for effective and stable separation of high-concentration acetone-butanol-ethanol mixture from fermentation-pervaporation integration process. *Biotechnol. Biofuels*, 2018, **11**, 286–299.

References

1. Hahn H.-D., Dämbkes G., Rupprich N. Butanols. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005. 452.
2. n-Butanol market demand, capacity, trade, pricing and market outlook report till 2034. <https://prismaneconsulting.com/report-details/n-butanol-market-size-price-demand-and-forecast>
3. Choi H., Han J., Lee J. Renewable butanol production via catalytic routes. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2021, **18**, 11749.
4. Scalbert J., Thibault-Starzyk F., Jacquot R., Morvan D., Meunier F. Ethanol condensation to butanol at high temperatures over a basic heterogeneous catalyst: How relevant is acetaldehyde self-aldolization? *J. Catal.*, 2014, **311**, 28–32.
5. Larina O.V., Valihura K.V., Kyriienko P.I., Vlasenko N.V., Balakin D.Y., Khalakhan I., Čendak T., Soloviev S.O., Orlyk S.M. Successive vapour phase Guerbet condensation of ethanol and 1-butanol over Mg-Al oxide catalysts in a flow reactor. *Appl. Catal. A*, 2019, **588**, 117265.
6. Kozłowski J.T., Davis R.J. Sodium modification of zirconia catalysts for ethanol coupling to 1-butanol. *J. Energy Chem.* 2013, **22**, 58–64.
7. Patent US 1992480. Fuchs O., Querfurth W. Process for the production of higher alcohols, particularly butyl alcohol from ethyl alcohol. 1935.
8. Patent 96403, Ukraine. Brei V.V., Shutskyi I.V., Sharanda M.E., Prudius S.V., Galuzynskyi O.G. Selectivity method producing butanol from ethanol. 2015. [in Ukrainian].
9. Chen H., Cai D., Chen C., Wang J., Qin P., Tan T. Novel distillation process for effective and stable separation of high-concentration acetone-butanol-ethanol mixture from fermentation-pervaporation integration process. *Biotechnol. Biofuels*, 2018, **11**, 286–299.

Надійшла до редакції 20.11.2025

Conversion of ethanol to *n*-butanol over copper-containing catalysts with separating product mixture

Anatoliy M. Varvarin ¹, Svitlana V. Prudius ¹, Oleksiy Yu. Zinchenko ²,
Svitlana I. Levytska ¹, Igor V. Shchutsky ², Volodymyr V. Brei ¹

¹ Institute for Sorption and Endoecology Problems of the National Academy of Sciences of Ukraine

13 Oleg Mudrak Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: brei@ukr.net

² LTD "Manufacturing Group Techinservice"

1 Makiivskyi Lane, Kyiv, 04114, Ukraine

Article presents the results on vapor-phase condensation of ethanol to *n*-butanol $2\text{CH}_3\text{OH} = \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ on the copper-containing catalysts. A sequential two-reactor scheme was applied using the developed supported catalyst for Guerbet reaction in first reactor (245 °C/0.6 MPa) and an industrial Cu-containing catalyst for hydrogenation of the product mixture in second reactor (160 °C/0.6 MPa). Previously, in 2014, the process was tested by us on a pilot instalation with processing of 4 kg of bioethanol per hour. Now we have developed a new Guerbet-supported catalyst and replaced the hydrogenation catalyst.

The main product is *n*-butanol, the content of which in the hydrogenated product mixture reaches 19 wt. % at ethanol conversion of 30 % in one pass at a catalyst loading of 12 mmol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$. When the catalyst load is doubled, the butanol content decreases to 11 %, but less impurities are formed.

The process of separating the product mixture was simulated using the Aspen HYSYS v12 program and the material and heat balances of the proposed ethanol → butanol process were calculated. The process flow chart includes a reactor unit and 4 separation sections: preliminary separation, separation of light products (ethyl acetate, methyl ethyl ketone), dehydration of recycled ethanol, and a heavy products separation section operating under vacuum. A total the separation scheme includes 15 distillation columns, which can provide the separation of such commercial products as butanol-1, butanol-2, ethyl acetate, butyl acetate, methyl ethyl ketone, butyl butyrate and 2-ethylhexanol with a purity of 99.9 wt. %. A butanol production installation requires a total steam consumption of 8.4 t/t of ethanol, which is equivalent to 630 Nm^3/t of natural gas, and electricity of 171 kWh/t of ethanol.

Keywords: ethanol, butanol, Cu-containing catalysts