

Каталізатори парофазної конденсації C₁-C₄ спиртів з подовженням вуглецевого ланцюга

К.В. Валігура, С.О. Соловійов

Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, 03028 Київ, Україна. E-mail: karina.valigura@ukr.net

Одним із перспективних напрямів досліджень в області хімії та хімічної технології є створення процесів отримання промислово важливих речовин з використанням відновлювальної сировини. C₁-C₄ спирти, отримані при переробленні нехарчової біосировини, можуть бути основою для виробництва ряду цінних сполук. Зокрема шляхом конденсації спиртів за Гербе, що полягає в подовженні вуглецевого ланцюга і передбачає проходження стадій дегідратування, альдольно-кратонової конденсації, гідрування та/або відновлення. Особливий інтерес викликає розроблення твердофазних каталізаторів для реалізації процесу конденсації C₁-C₄ спиртів в проточному режимі за атмосферного тиску з високою селективністю та виходом таких цільових продуктів як 1-пропанол, 1-бутанол, ізобутанол, 2-етилгексанол та інші спирти. Серед досліджених систем MgO, Mg-Al-оксиди, Zr-Ce(Y)-оксиди та гідроксиапатити здатні прискорювати конденсацію спиртів в температурному інтервалі 250÷450 °С. Каталітичні властивості цих композицій значно залежать від кислотно-основних характеристик їх поверхні. Регулюванням складу та співвідношення активних компонентів в каталізаторах можливо досягнути оптимального співвідношення поверхневих кислотних і основних центрів, що в результаті дозволяє підвищити вихід продуктів конденсації спиртів за Гербе. Тому визначення природи та кількості кислотно-основних центрів є необхідною умовою розроблення ефективних каталізаторів цільового процесу.

Ключові слова: етанол, метанол, 1-бутанол, 2-етилгексанол, оксид магнію, оксид алюмінію, діоксид цирконію, гідроксиапатит, кислотно-основні характеристики

Вступ

Розроблення процесів отримання цінних хімічних речовин та палива на основі біосировини, зокрема біоетанолу, як альтернативи ряду нафтохімічних процесів, останніми роками набуває все більшої уваги наукової спільноти [1,2]. Етанол (EtOH) може бути одержаний шляхом ферментації та бродіння з різних джерел біомаси, таких як рослинна сировина, відходи аграрної та деревообробної індустрії, та органічні фракції твердих промислових відходів [3,4]. Виробництво етанолу постійно збільшується протягом кількох останніх десятиліть, а в деяких країнах (США, Бразилія і Європейський союз) етанол вже застосовується як альтернативне паливо та сировина для виробництва етилену [5]. Ринок відновлюваних хімічних речовин постійно зростає через екологічність та промислову доступність їх виробництва, а біоспирти займають найбільший сегмент на цьому ринку [6]. EtOH розглядається як універсальний прекурсор для синтезу промислово важливих речовин, зважаючи на можливість його використання для виробництва етилену, пропілену, 1,3-бутадиєну та ін. вуглеводнів, а також для отримання оксигенатів, таких як етилацетат, ацетальдегід, оцтова кислота, 1-бутанол [7]. Виробництво ряду цінних про-

мислових продуктів на основі етанолу є актуальним і для України [8].

Все більшого значення в процесах отримання цінних органічних сполук набуває конденсація спиртів за Гербе, що полягає в подовженні спиртового ланцюга і т.ч. може служити ефективним способом для перетворення легких спиртів у вищі з більш розгалуженими вуглецевими ланцюгами [9]. Patel та ін. [10] проаналізували можливість каталітичного отримання вищих спиртів із EtOH на прикладі 2-етилгексанолу. Згідно з їх дослідженнями, процес отримання 2-етилгексанолу в проточній системі в присутності твердофазних каталізаторів шляхом поетапної конденсації: 1) EtOH → 1-бутанол, 2) 1-бутанол → 2-етилгексанол, може бути економічно вигідною альтернативою традиційному промислового методу. Dias та ін. [11] виконали техніко-економічний аналіз потенційного виробництва 1-бутанолу з біоетанолу шляхом парофазної конденсації за Гербе в проточному реакторі. Виявлено такі основні переваги процесу в порівнянні з традиційним способом отримання: менша тривалість виробничого циклу, простіше апаратне оформлення, менш жорсткі вимоги до техніки безпеки виробництва. Тому практичний інтерес викликає розроблення твердофаз-

них каталізаторів, що дозволяють реалізувати процес в проточному режимі за атмосферного тиску [9].

В Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України проводяться систематичні дослідження, направлені на створення ефективних каталізаторів на основі Mg-Al-оксидів та Zr-Ce(Y)-оксидів для процесів парофазної конденсації C₂, C₄ спиртів [12–16].

Метою даної роботи є узагальнення існуючої інформації стосовно парофазної конденсації спиртів з подовженням вуглецевого ланцюга у присутності твердих каталізаторів в проточному реакторі за атмосферного тиску та пошук оптимальних каталітичних композицій для цього процесу.

Конденсація спиртів з подовженням вуглецевого ланцюга

Реакцію Гербе вперше було описано в 1899 р. у роботі [17], де досліджено конденсацію первинних спиртів при нагріванні в присутності алкоголятів натрію. Первинний або вторинний спирт з метиленовою групою, суміжною з гідроксильованим атомом вуглецю конденсується сам з собою (самоконденсація) або з іншим спиртом (перехресна конденсація), що призводить до утворення спиртів, які містять сумарну кількість атомів вуглецю молекул-реагентів.

Найбільш поширений в літературі вірогідний механізм конденсації (рис. 1) включає ряд послідовних реакцій: дегідрування (1), альдольна конденсація (2), дегідратація (3), гідрування та/або відновлення (4) [18,19].

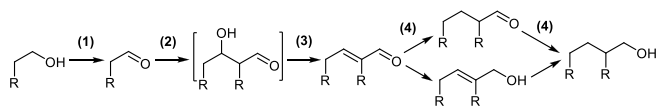


Рис. 1. Схема механізму реакції Гербе: 1 – дегідрування вихідного спирту до альдегіду, 2 – альдольна конденсація, 3 – дегідратація альдольного продукту до ненасиченого альдегіду (кратонова конденсація), 4 – гідрування та/або відновлення за Месервейном-Понндорфом-Верлеєм ненасиченого альдегіду

Також було запропоновано інший можливий механізм реакції прямої конденсації спиртів з подвоєнням вуглецевого ланцюга без стадії альдольно-кратонової конденсації. Chieragato та ін. [20] повідомили про пряме сполучення EtOH з ацетальдегідом або іншою молекулою EtOH. Gines та ін. [21] показали, що утворення 1-бутанолу відбувається не тільки в результаті альдольно-кратонової конденсації. При використанні міченого газоподібного ¹³C-ацетальдегіду як реагенту, серед продуктів реакції фіксували «немічені» молекули 1-бутанолу. Scalbert та ін. [22,23] з використанням термодинамічних розрахунків показали, що в процесі конденсації EtOH у газовій фазі H₂ не може брати участь в гідруванні кратонового альдегіду. Ogo та ін. [24] підтвердили ці результати експериментально, продемонструвавши, що кратоновий альдегід не відновлюється при додаванні H₂ в реакційну суміш.

Наведена схема механізму реакції Гербе є прийнятною у випадку, якщо утворений ненасичений альдегід відновлюється вихідним спиртом за реакцією Месервейна-Понндорфа-Верлея. Перебіг процесу конденсації за схемою на рис. 1, підтверджується низкою фактів. В продуктах перетворення часто присутні інтермедіати реакції [21,24–27], що можуть бути перетворені в кінцевий спирт за тих самих умов [24]. Умови, необхідні для проведення конденсації спиртів з подвоєнням вуглецевого ланцюга, підходять для реакції альдольної конденсації [27,28]. Крім того, додавання міченого ¹³C-етанолу до EtOH в реакційній суміші призводить до збільшення вмісту ¹³C-вмісних продуктів конденсації [21], при цьому встановлено, що швидкість утворення продукту пропорційна концентрації утворюваного альдегіду [27,29]. Наявність принаймні у одного зі спиртів α-метиленової групи, як і для реакції Гербе, є необхідною умовою для перебігу реакції альдольної конденсації [30]. Утворені спирти завжди мають специфічне розгалуження, характерне для альдольно-кратонової конденсації. Всі ці дані підтверджують альдольний механізм приєднання.

Каталізатори конденсації етанолу в 1-бутанол

1-Бутанол (BuOH) зазвичай використовується як розчинник, екстрагент у косметичній та фармацевтичній промисловості, а також як сировина для виробництва метакрилатних ефірів та бутилакрилату для покриттів, емалей та лаків [31]. Згідно з останніми дослідженнями, BuOH може застосовуватись як добавка до моторного палива замість EtOH [5,32]. В порівнянні з EtOH, BuOH має значно більшу енергоємність, кращу змішувальність зі звичайним бензином, меншу гігроскопічність і, таким чином, нижчу корозійну активність [33,34].

Традиційно BuOH одержують в процесі гідрформілювання пропілену з подальшим гідруванням отриманого 1-бутанолу за умов підвищеного тиску (~30 МПа) з використанням різних металевих каталізаторів: Co, Rh або Ru на першій стадії та Ni на другій [35]. Інший комерційний підхід до отримання BuOH полягає у ферментації крохмалевої та цукрової сировини спеціальними культурами мікроорганізмів – так зване ацетоно-бутилове бродіння. Основними проблемами розвитку біосинтезу BuOH є висока вартість субстрату для бродіння та низька концентрація отриманого біобутанолу [35,36]. Одержання BuOH з біоетанолу шляхом конденсації за Гербе розглядається як альтернативний метод перетворення біомаси в цінні хімічні речовини.

Для процесу конденсації спиртів з подовженням вуглецевого ланцюга досліджено різні типи каталізаторів: цеоліти, гідроксиапатити, змішані та індивідуальні оксиди MgO, ZrO₂, Al₂O₃ [9]. Згідно з наведеною схемою конденсації спиртів за Гербе (рис. 1), цільовий процес включає кислотно-основні перетворення та реакції гідрування/дегідрування. Відомо, що за високих температур (від 300 °C) реакції гідрування/дегідрування можуть перебігати на основних каталізаторах [9]. Тому

процес парофазної конденсації можливо здійснювати за температури 300÷500 °С та атмосферного тиску в присутності кислотно-основних оксидних каталізаторів без застосування перехідних металів [34]. Встановлено, що кислотні та основні центри на поверхні каталізаторів однаково необхідні для конденсації спиртів [37,38], тому важливим є з'ясування оптимального співвідношення кислотно-основних характеристик каталізаторів [39].

Оксид магнію. На сьогодні оксид магнію (MgO) використовується як каталізатор конденсації спиртів за Гербе, і часто як стандарт для порівняння при дослідженні інших композицій. MgO може одночасно прискорювати реакції конденсації та дегідрування спиртів, але за досить високих температур. Разом з тим припускають, що оскільки на поверхні MgO переважають ізолювані сильні основні центри O²⁻, конденсація спиртів може гальмуватись на стадії утворення проміжного карбаніону при дисоціативній адсорбції EtOH [38].

Для MgO 300 °С є мінімальною температурою прояву активності в реакції Гербе [38,40] (табл. 1). Підвищення температури сприяє збільшенню швидкості реакції дегідрування, що є однією з ключових стадій процесу.

Ndou та ін. [28] показано, що MgO забезпечує найбільші конверсії етанолу 56,1 % та вихід 18,4 % за BuOH серед досліджуваних оксидних каталізаторів MgO, CaO, BaO, Al₂O₃ за температури 450 °С та атмосферного тиску. Разом з тим, нанесення на поверхню MgO 1 % H₂SO₄ сприяє незначному збільшенню селективності за BuOH за рахунок видалення сильних основних центрів. Натомість підвищення основності каталізатора шляхом модифікування MgO лужними, лужноземельними або перехідними металами не призводить до прискорення цільової реакції [28,43].

Mg-Al-оксидні системи. Значна увага дослідників приділяється змішаним Mg-Al-оксидним композиціям, отриманим шляхом термічного розкладу гідроталькитів (шаруваті подвійні гідроксиди Mg та Al) [44–47], як пер-

спективних каталізаторів процесу конденсації спиртів завдяки біфункціональним кислотно-основним властивостям, великій питомій поверхні та стійкості за високих температур [46]. Mg/Al-оксидні композиції відомі як каталізатори різних органічних реакцій: трансетерифікації, альдольно-кетонової конденсації, реакції Кньовенагеля, ізомеризації, алкілування та реакції Міхаєла [48,49].

Di Cosimo та ін. [26,38] проведено системні дослідження впливу співвідношення Mg/Al на кислотно-основні характеристики та каталітичні властивості Mg-Al-оксидів в процесі конденсації EtOH в BuOH. Встановлено, що змінюючи співвідношення Mg/Al в композиціях може бути досягнута оптимальна концентрація кислотних і основних центрів на поверхні каталізатора, що забезпечить максимальну селективність відносно цільового продукту реакції – BuOH; при цьому помірною концентрацією кислотних центрів дозволяє ефективніше фіксувати інтермедіати процесу на поверхні каталізатора [26,38,46]. Найбільша швидкість утворення BuOH спостерігається в присутності зразка зі співвідношенням Mg/Al=1, а найбільша селективність для зразка з Mg/Al=3 (рис. 2). León та ін. [46] встановлено, що Mg-Al-оксидні композиції, які мають більш високу концентрацію основних центрів, є більш селективними до утворення продуктів конденсації C₄₊, тоді як наявність кислотних центрів на поверхні сприяє проходженню реакції дегідратації EtOH.

Ramasamy та ін. [44] показано, що температура прожарювання гідроталькитів значно впливає на кислотно-основні та каталітичні властивості отриманих Mg-Al-оксидних каталізаторів. Зі збільшенням температури прожарювання (450÷800 °С) загальна основність зменшується, а загальна кислотність залишається приблизно однаковою для всіх температур (крім 800 °С). Найвища конверсія EtOH 44,0 % при селективності BuOH 50,0 % була досягнута в присутності зразка, прожареного за 600 °С.

Таблиця 1. Показники процесу парофазної конденсації EtOH в BuOH в проточному реакторі в присутності MgO

Каталізатор	T, °С	P, МПа	Інші умови	X _{EtOH} , %	S _{BuOH} , %	Y _{BuOH} , %
MgO [28]	300	0,1	W/F=20,8 г·год/моль	-	-	2,0
MgO [12]	300	0,1	GHSV=91,5 год ⁻¹	6,7	38,4	2,6
MgO [41]	380	0,13	RFR=30 см ³ /хв	7,9	40,0	3,2
MgO [37]	385	0,1	GHSV=2000 год ⁻¹	20,0	27,9	5,6
MgO [42]	400	0,1	RFR=25 см ³ /хв	23,0	34,0	7,8
MgO [28]	450	0,1	W/F=20,8 г·год/моль	56,1	32,8	18,4
1%H ₂ SO ₄ /MgO [28]	450	0,1	W/F=20,8 г·год/моль	49,2	39,2	19,3

W/F – час контакту, відношення маси каталізатора до швидкості потоку реагенту; GHSV – газова об'ємна швидкість за стандартних умов (25 °С; 0,1 МПа) без інертного газу; RFR – швидкість потоку реагенту; X_{EtOH} – ступінь перетворення EtOH; S_{BuOH} та Y_{BuOH} – селективність та вихід BuOH

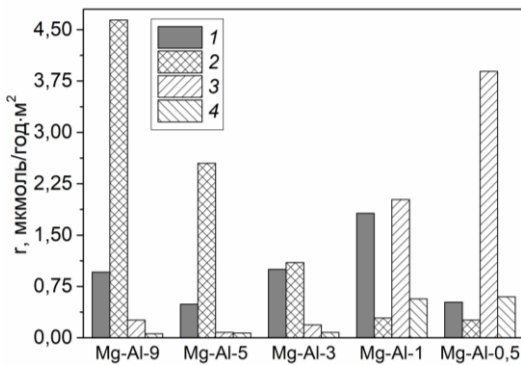


Рис. 2. Швидкості утворення основних продуктів (r) в процесі конденсації EtOH \rightarrow BuOH в присутності Mg-Al-оксидних композицій: 1 – 1-бутанол, 2 – ацетальдегід, 3 – діетиловий ефір, 5 – етилен. $T=300\text{ }^\circ\text{C}$, $W/F=0,46\text{ г}\cdot\text{год}/\text{моль}$

Ordóñez та ін. показано, що в присутності Mg-Al-оксидних систем зі збільшенням температури ($250\div 500\text{ }^\circ\text{C}$) конверсія EtOH, селективність за етиленом та ацетальдегідом зростає, при цьому селективність за BuOH зменшується. Зроблено висновок, що основні центри середньої сили (пари $M^{n+}-O^{2-}$) беруть участь в реакції альдольної конденсації, тоді як кислотно-основні пари потрібні для дегідратування EtOH (попередня стадія). Наявність сильних кислотних центрів призводить до дегідратації EtOH. Quesada та ін. [50] встановлено, що при зменшенні навантаження на каталізатор вихід BuOH збільшується. Mg-Al-оксидний каталізатор ($Mg/Al=3$) демонструє хорошу стабільність до $400\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 8 год, в той час як за $450\text{ }^\circ\text{C}$ конверсія EtOH різко зменшується з часом.

В роботах [45,47] порівнюються Mg-Al-оксидні каталізатори, отримані методом прожарювання гідроталькитів та фізичні суміші $MgO+Al_2O_3$ з аналогічним співвідношенням $Mg/Al=3$. За однакових умов реакції ($350\text{ }^\circ\text{C}$) зразки, отримані з гідроталькитів, забезпечують високу конверсію EtOH до 60% та селективність за BuOH до 40%, в той час як суміш $MgO+Al_2O_3$ прискорює реакцію дегідратації з утворенням етилену та діетилового ефіру.

Нами досліджено активність та селективність Mg-Al-оксидних каталізаторів з різним співвідношенням $Mg/Al=1\div 4$ у процесі конденсації EtOH в BuOH [12]. На рис. 3 представлено виходи основних продуктів конденсації для серії досліджених каталізаторів. Встановлено, що Mg-Al-оксидні каталізатори, отримані розкладанням гідроталькитів, значно перевершують за продуктивністю індивідуальні оксиди MgO та Al_2O_3 . Конверсія EtOH та селективність утворення BuOH суттєво залежать від кислотно-основних характеристик Mg-Al-оксидних систем, які визначаються співвідношенням Mg/Al . Кислотно-основні пари Льюїса Mg-O-Al, що утворюються в зоні контакту оксидних фаз магнію та алюмінію, необхідні для перетворення EtOH у цільовий продукт.

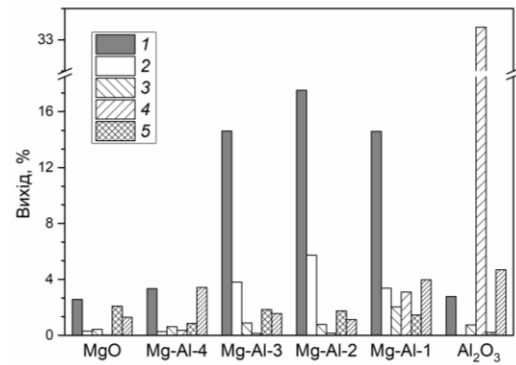


Рис. 3. Вихід основних продуктів процесу конденсації EtOH \rightarrow BuOH в присутності Mg-Al-оксидних композицій та індивідуальних оксидів MgO та Al_2O_3 : 1 – 1-бутанол, 2 – інші спирти Гербе (2-етилбутанол, 1-гексанол, 2-етилгексанол, 1-октанол), 3 – ацетальдегід, 4 – діетиловий ефір, 5 – продукти конденсації C_4+ , 6 – інші. $T=300\text{ }^\circ\text{C}$, $WHSV=0,32\text{ год}^{-1}$

Окрім співвідношення Mg/Al в каталізаторах часткова заміна Mg чи Al в структурі змішаних оксидів також може бути використана для регулювання кислотно-основних та каталітичних властивостей композицій. Hosoglu та ін. [51] повідомили, що після введення іонів Cu на стадії синтезу Mg-Al гідроталькитів, отримані змішані оксиди краще прискорюють реакцію дегідратування EtOH за порівняно низьких температур ($250\text{ }^\circ\text{C}$) з селективністю за ацетальдегідом до $\sim 70\%$. León та ін. [52] встановили, що при заміні Al на Fe в складі змішаних оксидів, концентрація кислотних центрів на поверхні каталізатора значно зменшується. Як наслідок, селективність за ацетальдегідом та продуктами конденсації (C_4+ оксигенати) збільшується, а за етиленом – зменшується. Bessudnov та ін. [53] вивчили Mg-Al-оксидні композиції, доповані сполуками Fe, Zr, Cr та Ce. Зразки $MgAlCrO_x$ та $MgAlFeO_x$, що характеризуються рівномірним розподілом кислотно-основних пар на поверхні, забезпечують найвищу селективність за C_4+ оксигенатами. Зроблено висновок, що збільшення кислотності каталізатора позитивно впливає лише тоді, коли основні центри на поверхні каталізатора залишаються доступними для реакції альдольної конденсації.

В табл. 2 наведені показники процесу конденсації EtOH в BuOH в присутності каталізаторів на основі Mg-Al-оксидів, досліджених різними авторами.

Діоксид цирконію. Перспективним каталізатором процесів конденсації спиртів за Гербе є ZrO_2 , оскільки йому притаманні біфункціональні кислотно-основні властивості. Діоксид цирконію використовується як каталізатор широкого спектру реакцій: відновлення альдегідів або кетонів спиртами, альдольної конденсації, дегідратації та дегідратування [55].

Таблиця 2. Показники процесу парофазної конденсації EtOH → BuOH в проточному реакторі в присутності каталізаторів на основі Mg-Al-оксидів

Каталізатор	T , °C	P , МПа	Інші умови	X_{EtOH} , %	S_{BuOH} , %	Y_{BuOH} , %
Mg-Al-Cr (3:1:1) [53]	280	0,1	$RFR=0,1 \text{ см}^3/\text{хв}$	29,9	-	-
Mg-Al (3:1) [46]	350	0,1	$W/F=24,7 \text{ г}\cdot\text{год}/\text{моль};$ $WHSV=0,215 \text{ год}^{-1}$	25,5	16,5	4,2
Mg-Al (3:1) [54]	300	0,1	$RFR=2,75 \text{ см}^3/\text{хв}$	37,5	15,0	5,6
Mg-Fe (3:1) [52]	350	0,1	$W/F=24,7 \text{ г}\cdot\text{год}/\text{моль};$ $WHSV=0,215 \text{ год}^{-1}$	40,0	16,0	6,4
Mg-Al (3:1) [50]	400	0,1	$WHSV=7,9 \text{ год}^{-1}$	35,0	34,0	11,9
Mg-Al (3:1) [47]	350	0,1	$GHSV=960 \text{ год}^{-1}$	34,0	37,0	12,6
Mg-Al (2:1) [12]	300	0,1	$GHSV=91,5 \text{ год}^{-1};$ $WHSV=0,32 \text{ год}^{-1}$	26,9	65,2	17,5
Mg-Al (3:1) [44]	300	0,1	$WHSV=0,05 \text{ год}^{-1}$	44,0	50,0	22,0
Mg-Al (3:1) [45]	350	0,1	$RFR=0,002 \text{ см}^3/\text{хв}$	62,0	42,0	26,0

$WHSV$ – масова швидкість подачі реагенту

Kozłowski та ін. вивчали кислотно-основні характеристики індивідуального ZrO_2 та Mg-Zr-оксидних композицій ($Mg/Zr=11$) та їх каталітичні властивості в процесі парофазної конденсації EtOH за температури 400 °C [56]. Встановлено, що ZrO_2 переважно прискорює реакцію дегідратації EtOH (до етилену), а не дегідратування (до ацетальдегіду). При додаванні іонів Zr^{4+} до MgO збільшується густина кислотних центрів на поверхні каталізатора в порівнянні з індивідуальним MgO, внаслідок цього конверсія EtOH збільшується в ~2,5 рази, разом з тим значно прискорюється реакція дегідратації EtOH до етилену в ~3 рази. Ndou та ін. [28] показано, що в присутності каталізатора 10% Zr/MgO забезпечується висока конверсія EtOH, проте каталізатор майже не селективний до утворення BuOH.

Quesada та ін. [50] досліджено каталітичні властивості Mg-Zr-оксидної композиції ($Mg/Zr=4$) в інтервалі температур 200–450 °C. З підвищенням температури зростає конверсія EtOH, але разом з тим і селективність за етиленом. Найкращий результат досягається за температури 400 °C: конверсія EtOH становить 30,0 %, а селективність за BuOH 8,0 %. За результатами дослідження дезактивації каталізатор втрачає активність з часом внаслідок блокування активних центрів утвореними оксигенатами.

Виявлено, що допування ZrO_2 натрієм (1 мас.% Na) сприяє нейтралізації кислотних центрів, на яких перебігають побічні реакції дегідратації, що дозволяє значно підвищити селективність за BuOH [57].

Одним із способів модифікування кислотно-основних характеристик ZrO_2 є введення добавок інших оксидів. Змішані системи, наприклад, ZrO_2 - CeO_2 , ZrO_2 - Y_2O_3 та ін. представляють інтерес при розробленні каталізаторів з заданими текстурними і кислотно-основними характеристиками [12]. Відомо, що добавки церію стабілізують тетрагональну фазу ZrO_2 [58,59], підвищуючи рухливість кисню ґратки [60,61], що

визначає силу основних центрів на поверхні. Метастабільна тетрагональна фаза ZrO_2 більш основна порівняно зі стабільною моноклінною [62]. Для підвищення каталітичної активності в реакціях перетворення спиртів ефективним може бути модифікування ZrO_2 ортофосфорною кислотою [56,63].

В роботі [14] досліджено вплив модифікуючих добавок CeO_2 , SiO_2 , H_3PO_4 на каталітичні властивості ZrO_2 у процесі парофазної конденсації EtOH в BuOH. За температури 300 °C в присутності індивідуального ZrO_2 досягається конверсія 9,9 % та селективність за BuOH 19,9 %. Зразок ZrO_2 - SiO_2 містить виключно моноклінну фазу діоксиду цирконію та характеризується малою селективністю щодо утворення BuOH. В результаті стабілізації тетрагональної фази ZrO_2 добавками CeO_2 та H_3PO_4 відбувається збільшення концентрації основних центрів на поверхні зразків, що обумовлює збільшення селективності та продуктивності ZrO_2 - CeO_2 та ZrO_2 - H_3PO_4 каталізаторів за BuOH в порівнянні з індивідуальним ZrO_2 .

Вивчено вплив концентрації CeO_2 на кислотно-основні та каталітичні властивості ZrO_2 - CeO_2 композицій [15]. На рис. 4 представлено виходи основних продуктів конденсації EtOH в присутності досліджених каталізаторів. Показано, що найвища селективність 31,6 % та продуктивність 6,8 $\text{мг}_{\text{BuOH}}/(\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{год})$ за BuOH досягається в присутності зразка з вмістом 10 мас.% CeO_2 , для якого характерна найбільша концентрація та сила основних центрів. Зразок містить твердий розчин ZrO_2 - CeO_2 , тоді як при підвищенні вмісту діоксиду церію в зразках утворюється індивідуальна фаза CeO_2 . При збільшенні сили основних центрів на поверхні каталізаторів швидкість утворення BuOH збільшується. Каталітичні композиції повинні включати сильні основні центри на поверхні для прискорення стадії альдольної конденсації, що є однією з ключових стадій процесу.

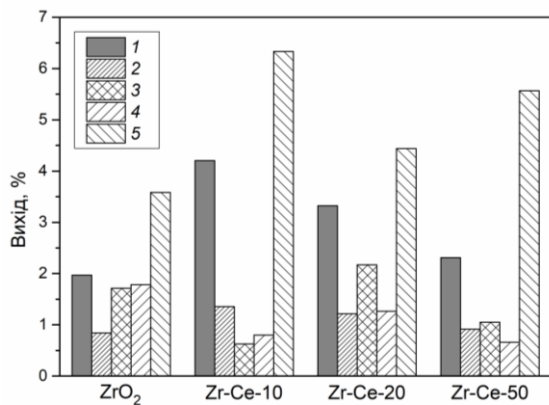


Рис. 4. Вихід основних продуктів процесу конденсації EtOH → BuOH в присутності Zr-Ce-оксидних композицій та індивідуального ZrO₂: 1 – 1-бутанол, 2 – 1,3-бутадієн, 3 – ацетальдегід, 4 – етилен, 5 – інші продукти. Умови реакції: $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $WHSV = 0,2\text{ год}^{-1}$

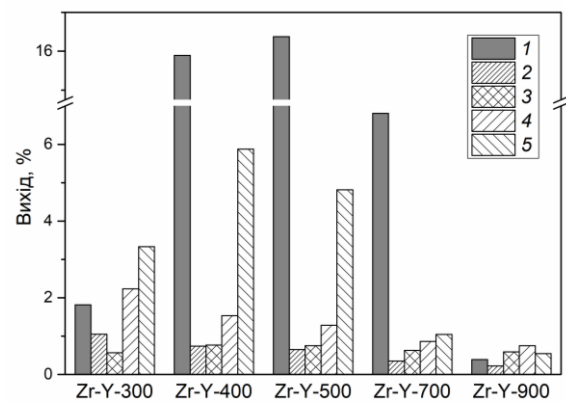


Рис. 5. Вихід основних продуктів процесу конденсації EtOH → BuOH в присутності Zr-Y-оксидних каталізаторів: 1 – 1-бутанол, 2 – 1,3-бутадієн, 3 – ацетальдегід, 4 – етилен, 5 – інші продукти. $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $WHSV = 0,2\text{ год}^{-1}$

Добавки ітрію також впливають на електронну структуру ZrO₂ та його фазовий стан [64]. Зокрема, температура прожарювання ZrO₂-Y₂O₃ систем є важливим фактором, що впливає на фазові, структурні та кислотно-основні характеристики оксидних каталізаторів [65], які визначають їх каталітичні властивості.

Досліджено активність та селективність ітріє-стабілізованого ZrO₂ (3,4 %мас. Y₂O₃), прожареного за різних температур (300–900 °C) в процесі парофазної конденсації EtOH в BuOH [16]. На рис. 5 представлено виходи основних продуктів конденсації в присутності ZrO₂-Y₂O₃ каталізаторів. Встановлено, що прожарювання ZrO₂-Y₂O₃ композицій за оптимальної температури 500 °C сприяє стабілізації тетрагональної фази та збільшенню концентрації основних центрів на поверхні каталізаторів, що беруть участь в стадії альдольної конденсації, разом зі зниженням концентрації кислотних центрів, що відповідають за побічні реакції дегідратації EtOH. В присутності ZrO₂-Y₂O₃ досягаються високі значення селективності 69,2 % та виходу 16,8 % за BuOH.

В табл. 3 наведені показники процесу конденсації EtOH в BuOH в присутності каталізаторів на основі ZrO₂, досліджених різними авторами.

Таблиця 3. Показники процесу парофазної конденсації EtOH → BuOH в проточному реакторі в присутності каталізаторів на основі ZrO₂

Каталізатор	T , °C	P , МПа	Інші умови	X_{EtOH} , %	S_{BuOH} , %	Y_{BuOH} , %
MgO-ZrO ₂ (11:1) [56]	400	0,15	$RFR=0,02\text{ см}^3/\text{хв}$	5,7	-	-
ZrO ₂ [57]	400	0,15	$RFR=0,02\text{ см}^3/\text{хв}$	9,4	2,2	0,2
10%Zr/MgO [28]	450	0,1	$W/F=20,8\text{ г}\cdot\text{год}/\text{моль}$	52,5	0,6	0,3
1%Na/ZrO ₂ [57]	400	0,15	$RFR=0,52\text{ мкмоль}/\text{м}^2\cdot\text{с}$	7,7	12,0	0,9
ZrO ₂ [14]	300	0,1	$WHSV=0,2\text{ год}^{-1}$	9,9	19,9	2,0
MgO-ZrO ₂ (4:1) [50]	400	0,1	$WHSV=7,9\text{ год}^{-1}$	30,0	8,0	2,4
ZrO ₂ -CeO ₂ (10%) [15]	300	0,1	$WHSV=0,2\text{ год}^{-1}$	13,3	31,6	4,2
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (3,4%) [16]	300	0,1	$WHSV=0,2\text{ год}^{-1}$	24,2	69,2	16,8

Гідроксиапатит. Мінеральний гідроксиапатит (ГАП), Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ завдяки своїй структурній стабільності, високій адсорбційній здатності, кислотно-основній біфункціональності та можливості ізоморфної заміни іонів широко застосовується як каталізатор для низки процесів: дегідратації, дегідрування алканів, конденсації спиртів, окиснення спиртів, CO та метану та ін. [66].

Tsuchida та ін. [67] дослідили ГАП (Ca/P = 1,64) в процесі конденсації EtOH в BuOH за різних температур та часу контакту. Показано, що найвища селективність за цільовим продуктом BuOH 76,3 % досягається за температури 300 °C і часу контакту 1,78 с (конверсія EtOH 14,7 %). При підвищенні температури конверсія EtOH значно зростає, але зменшується селективність за BuOH, разом з тим за 400 °C вихід BuOH зростає більш, ніж в 2 рази (рис. 6).

В роботі [37] вивчено конденсацію EtOH в присутності ГАП з різним атомним співвідношенням Ca/P від 1,59 до 1,67 за температури 300 °C.

Розподіл кислотних і основних центрів на поверхні каталізатора залежить від співвідношення Ca/P в ГАП, отже, швидкість реакції дегідрування та дегідратації також змінюється. Шляхом регулювання співвідношення Ca/P в каталізаторі на основі ГАП можна досягти високих селективностей (при синтезі з EtOH) таких цінних органічних сполук як 1-бутанол та 1,3-бутадієн (без допущення каталізатора благородними та перехідними металами). В присутності зразка ГАП з Ca/P = 1,67 за конверсії 20,0 % селективність за BuOH становить 69,8 %

Hanspal та ін. [68] порівняли ГАП з MgO в процесі конденсації EtOH, використовуючи метод ізотопних релаксацій разом з визначенням кислотно-основних характеристик. Було виявлено, що для ГАП характерна більша концентрація основних і слабких кислотних центрів, що пояснює вищу активність каталізатора на основі ГАП у порівнянні з MgO. Набагато більша кількість утвореного ацетальдегіду вступає в реакцію альдольної конденсації в присутності ГАП.

Но та ін. [69] досліджено механізм та кінетику перетворення EtOH в BuOH в присутності ГАП (Ca/P = 1,67). Встановлено, що дегідрування етанолу відбувається на центрах Ca-O, тоді як конденсація ацетальдегіду проходить на CaO/PO₄³⁻. Показано, що BuOH утворюється за схемою, наведеною на рис. 1, а не шляхом прямого сполучення двох молекул EtOH, як це запропоновано в роботі [22].

В присутності ГАП селективність за BuOH можна збільшити шляхом заміни Ca²⁺ в складі каталізатора на Sr²⁺ (стронцій-гідроксиапатит).OGO та ін. [24,70]

повідомлено про досягнення селективності за BuOH до 86,4 % (при повній заміні Ca на Sr у складі ГАП), однак при цьому конверсія EtOH 11,3 % за 300 °C залишилась відносно низькою. При заміщенні іонів PO₄³⁻ на VO₄³⁻ селективність значно знизилась через збільшення швидкості дегідратації EtOH. Зроблено висновок, що чим вища концентрація основних центрів на поверхні каталізатора, тим вищою буде селективність за цільовим продуктом реакції. Silvester та ін. [71] досліджено Sr-заміщені ГАП з різним співвідношенням (Ca+Sr)/P. За температури 300 °C та однакової конверсії EtOH 13,0 % зразок із повністю заміщеним Ca на Sr забезпечує найвищу селективність за BuOH 63,2 % серед вивчених композицій. Автори зазначили оптимальне співвідношення концентрації кислотних (C_a) та основних (C_b) центрів на поверхні як C_a/C_b~4.

В роботі [72] вивчено каталітичні властивості ГАП модифікованого CO₃²⁻ та Na⁺. За однакової конверсії EtOH 14 % в присутності зразка ГАП-CO₃ (Ca/P = 1,7) досягається найбільша селективність за BuOH 71,0 % серед досліджених каталізаторів. Найбільший вихід BuOH досягається в присутності каталітичної композиції з оптимальним співвідношенням концентрацій кислотних та основних центрів C_a/C_b~5. При підвищенні температури зростає вихід цільового продукту, так за 400 °C в присутності ГАП-CO₃ він складає 22,4 % BuOH та 30,0 % сумарно всіх спиртів Гербе (рис. 7).

В табл. 4 наведені показники процесу конденсації EtOH в BuOH в присутності каталізаторів на основі ГАП, досліджених різними авторами.

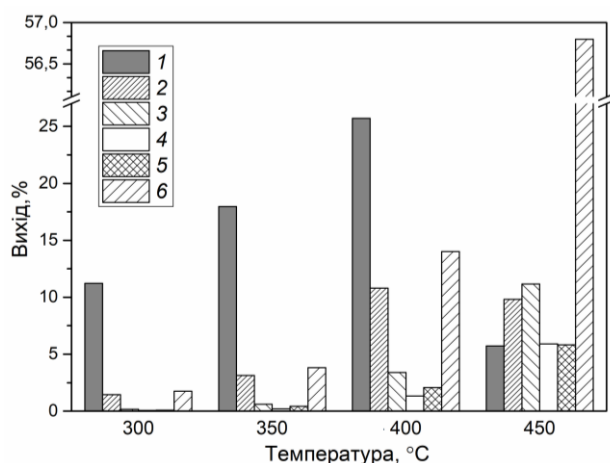


Рис. 6. Вихід основних продуктів процесу конденсації EtOH → BuOH в присутності ГАП в залежності від температури: 1 – 1-бутанол, 2 – інші спирти Гербе, 3 – 1,3-бутадієн, 4 – бутени, 5 – етилен, 6 – інші продукти. $GHSV = 2000 \text{ год}^{-1}$, час контакту 1,78 с

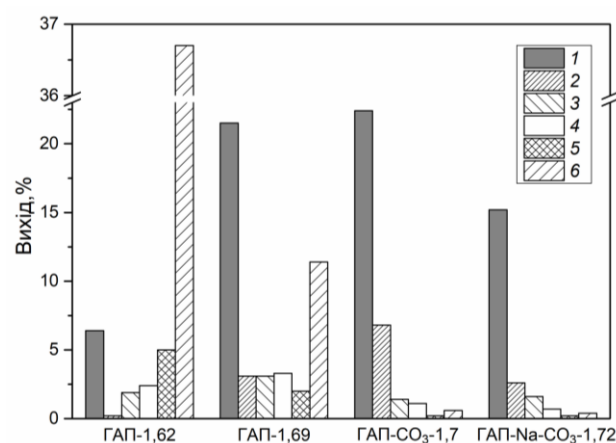


Рис. 7. Вихід основних продуктів процесу конденсації EtOH → BuOH в присутності каталізаторів на основі ГАП: 1 – 1-бутанол, 2 – інші спирти Гербе, 3 – 1,3-бутадієн, 4 – ацетальдегід, 5 – діетиловий ефір, 6 – етилен. $T = 400 \text{ °C}$, $GHSV = 5000 \text{ см}^3/\text{г}\cdot\text{год}$

Таблиця 4. Показники процесу парофазної конденсації EtOH → BuOH в проточному реакторі в присутності каталізаторів на основі ГАП

Каталізатор	T , °C	P , МПа	Умови реакції	X_{EtOH} , %	S_{BuOH} , %	Y_{BuOH} , %
ГАП (Ca/P=1,67) [41]	340	0,13	$RFR=30 \text{ см}^3/\text{хв}$	6,6	75,0	5,0
ГАП-Sr (Sr/P=1,67) [71]	300	0,1	$GHSV=5000 \text{ см}^3/\text{Г}\cdot\text{год}$	13,0	63,2	8,2
ГАП-Sr (Sr/P=1,70) [70]	300	0,1	$GHSV=570 \text{ год}^{-1}$; $W/F=130 \text{ Г}\cdot\text{год}/\text{моль}$	11,3	86,4	9,8
ГАП (Ca/P=1,67) [69]	330	0,1	$WHSV=0,63 \text{ год}^{-1}$	17,1	63,2	10,8
ГАП (Ca/P=1,64) [67]	300	0,1	$GHSV=2000 \text{ год}^{-1}$	14,7	76,3	11,2
ГАП (Ca/P=1,67) [37]	300	0,1	$GHSV=2000 \text{ год}^{-1}$	20,0	69,8	14,0
ГАП (Ca/P=1,69) [72]	350	0,1	$GHSV=5000 \text{ см}^3/\text{Г}\cdot\text{год}$	32,2	56,5	18,2
ГАП-CO ₃ (Ca/P=1,7) [72]	400	0,1	$GHSV=5000 \text{ см}^3/\text{Г}\cdot\text{год}$	40,0	56,0	22,4
ГАП (Ca/P=1,64) [67]	400	0,1	$GHSV=2000 \text{ год}^{-1}$	57,4	44,8	25,7

Інші каталізатори. Відомо, що основні цеоліти використовуються як каталізатори парофазної конденсації спиртів з короткими ланцюгами [73,74]. Yang та Meng [74] повідомили, що серед основних цеолітів, приготованих з поєднанням методів іонного обміну та просочування, найбільша селективність за BuOH за температури реакції не вище 400 °C отримана в присутності цеоліту Rb-LiX. Примітно, що зразки, не доповані Rb, виявляли активність лише в реакції дегідрування, а при додаванні Rb перебігала наступна стадія альдольної конденсації з подальшим утворенням цільового спирту.

Van Hal та ін. [75] повідомили про використання багатокомпонентного каталізатора з переважно кислотними характеристиками поверхні (20 мол.% Cu і близько 20÷80 мол.% Mg, Al, Si та Zn, в формах Mg₂SiO₄, Zn₆Al₂O₉ та беміту) для перетворення EtOH в паровій фазі. За атмосферного тиску вихід цільового продукту невисокий, збільшення тиску до 3 бар сприяло збільшенню селективності за C₄-продуктами. За температури 350 °C отримано конверсію 96 % і вихід 50 %. Tesquet та ін. [76] вивчено конденсацію EtOH на змішаних каталізаторах, що складались з La_{1+x}FeO_{3+y} перовскітів та La₂O₃ з різним співвідношенням компонентів. Збільшення основності каталізаторів за рахунок введення La₂O₃ призвело до підвищення селективності за BuOH та 2-пентаном, які становили 6 та 31 % за температури 400 °C.

Існують також каталітичні системи на основі активованого вугілля (AB), що є активними каталізаторами конденсації за Гербе [77,78]. Li та ін. [77] досліджено серію біфункціональних каталізаторів, отриманих шляхом нанесення KNO₃ на кокосове АВ. Визначено, що кислотно-основні центри середньої сили є активними в реакції альдольної конденсації. Найвища селективність за BuOH ~40 % при конверсії EtOH 50 % досягається в присутності зразка з 10 мас.% KNO₃, прожареного за температури 500 °C. Cimino та ін. [78] вивчено системи 10÷30% MgO/AB за температури 400 °C в реакторі з нерухомим шаром при різних навантаженнях на ка-

талізатор. Встановлено, що висока дисперсність MgO в порах АВ забезпечує набагато більший вихід цільового продукту BuOH в порівнянні з масивним MgO. В присутності зразка 20% MgO/AB досягається конверсія EtOH 68 % та вихід BuOH 12,2 %.

Перехресна конденсація метанолу з етанолом

Оскільки перетворення спиртів за Гербе вимагає наявності метиленової групи біля гідроксильованого атома вуглецю, метанол (MeOH) не може самоконденсуватись. Проте існує можливість його конденсації з іншими первинними спиртами як EtOH та ін., що дозволить отримувати 2-метил-заміщені продукти, наприклад 1-пропанол (PrOH) та ізо-бутанол (i-BuOH).

В даний час PrOH та i-BuOH в основному використовуються як розчинники та хімічні інтермедіати для виробництва пластифікаторів, акрилатів, гліколятів та ацетатів, а також є перспективними добавками до моторних палив [79]. Зазвичай промисловий синтез спиртів PrOH та i-BuOH, аналогічно до BuOH, здійснюється двоступеневим методом, що включає гідроформілювання олефіну до альдегіду та його подальше гідрування з отриманням цільового спирту. Альтернативою застосування олефінів як вихідної сировини для виробництва PrOH та i-BuOH є використання сумішей MeOH + EtOH, доступних з різних джерел, таких як целюозна біомаса та ін. [80].

В роботі [81] досліджено Mg-Al-оксидні системи зі співвідношенням Mg/Al = 2÷7 в процесі перехресної конденсації MeOH + EtOH. Найвищу селективність за цільовими продуктами демонструють композиції з найбільшою концентрацією основних та кислотних центрів на поверхні (Mg/Al = 3÷5). За температури 400 °C в присутності зразка з Mg/Al = 4 конверсія EtOH складає 23,5 % (для перехресної конденсації основним параметром є конверсія EtOH, оскільки MeOH зазвичай беруть у надлишку), а селективності за PrOH та BuOH – 7,1 та 9,7 %, відповідно.

Bravo-Suarez та ін. [80] встановлено, що дезактивацію Mg-Al-оксидного каталізатора в конденсації MeOH + EtOH в паровій фазі можна значно зменшити при введенні іонів Cu на стадії синтезу вихідних гідроталькитів. Серед досліджених CuMgAlO_x систем з різним вмістом Cu 5÷45 мол.% (Mg/Al=0,83) найбільша продуктивність каталізатора 65 Г_{прод}/кг_{кат}·год за отриманими спиртами Гербе, що представлені PrOH, i-BuOH та BuOH, досягається в присутності зразка з вмістом Cu 25 мол.% за температури 260 °C, конверсія EtOH досягає 70 %.

Cheng та ін. [79] досліджено серію каталізаторів CuMgAlO_x з різним співвідношенням Mg/Al=2÷5. Результати свідчать, що каталітична активність таких систем пов'язана з формуванням на поверхні частинок Cu⁰, на яких відбувається дегідрування MeOH та EtOH до формальдегіду та ацетальдегіду, та збільшенням концентрації основних центрів середньої сили на поверхні каталізаторів, на яких проходить альдольна конденсація формальдегіду та ацетальдегіду. За температури 260 °C в присутності зразка з Mg/Al = 4 конверсія EtOH складає 43,9 %, а селективності за PrOH та i-BuOH – 23,2 та 3,8 %, відповідно.

Gotoh та ін. [73] повідомили, що каталізатор, приготований методом просочування Na₂CO₃ (5 мас.%) цеоліту NaX, є активним в конденсації MeOH + EtOH за температури 300 °C: конверсія EtOH 24,6 %, селективності за PrOH та i-BuOH – 52,3 та 42,2 %. Показано, що при просочуванні цеолітів солями лужних металів їх основність зростає зі збільшенням радіусу іона металу. При просочуванні NaX цеоліту Cs₂CO₃ значно збільшується конверсія EtOH та селективність за i-BuOH, що свідчить про прискорення реакції подальшої конденсації утвореного PrOH з MeOH.

Згідно з результатами Ueda та ін. [43] індивідуальні оксиди ZnO, CaO та ZrO₂ не є селективними щодо цільового продукту в процесі конденсації MeOH + EtOH, натомість в присутності MgO за температури 390 °C було досягнуто конверсію EtOH 59,5 % та селективності за PrOH та i-BuOH – 29,1 та 46,0 %. Промотування MgO шляхом нанесення сполук Mn, Cr, Zn, Al, Na та Cs не призводить до покращення каталітичних властивостей зразків.

Таблиця 5. Показники процесу парофазної конденсації MeOH + EtOH в проточному реакторі за атмосферного тиску (P = 0,1 МПа)

Каталізатор	MeOH/ EtOH	T, °C	GHSV, см ³ /Г·ГОД	X _{EtOH} , %	Y _{PrOH} , %	Y _{i-BuOH} , %	P _Σ , Г/КГ·ГОД
MgO-Al ₂ O ₃ (4:1) [81]	1:1	400	3000	23,0	1,6	-	-
CuMgAlO _x (25% Cu) [80]	4:1	250	3000	70,0	2,0	0,7	65,0
Cu _{0,01} MgAlO _x (Mg/Al=4) [79]	4:1	260	750	43,9	10,2	1,7	27,4
5%Na ₂ CO ₃ /NaX [73]	20:1	300	950	24,6	12,9	10,4	45,0
MgO [43]	20:1	390	950	59,5	17,3	27,4	55,0

MeOH/EtOH – співвідношення спиртів в газовій суміші реагентів; Y_{PrOH} та Y_{i-BuOH} – вихід 1-пропанолу та ізобутанолу, розраховані за конверсією EtOH; P_Σ – загальна продуктивність отриманих спиртів Гербе (1-пропанол, ізобутанол, 1-бутанол)

В табл. 5 узагальнено показники процесу конденсації MeOH + EtOH з утворенням PrOH та i-BuOH в присутності каталізаторів на основі ГАП, досліджених різними авторами.

В роботі [82] досліджено перехресну конденсацію MeOH з іншими спиртами: PrOH, BuOH та 1-пентанолом. З'ясовано, що в присутності MgO за температури 380 °C при конденсації MeOH + PrOH конверсія 1-пропанолу складає 48,3 %, а основним продуктом є i-BuOH з селективністю 82,5 %. При конденсації MeOH + BuOH утворюється 2-метилпентанол, при взаємодії MeOH + 1-пентанол – 2-метилгексанол.

Carlini та ін. [83] досліджували M-Mg-Al-оксидні системи (де M – Pd, Rh, Ni, Cu) в процесі конденсації MeOH + PrOH. Показано, що серед зразків з різними допантами лише введення міді посилює активність Mg/Al-оксидних композицій відносно цільової реакції, введення інших металів не призводить до покращення каталітичних властивостей. За температури 280 °C в присутності зразка CuMgAlO_x (Cu/Mg/Al = 1:6:3) конверсія PrOH досягає 100 %, а селективність за i-BuOH 79,3 %, що на сьогодні є кращим результатом для процесів парофазної перехресної конденсації легких спиртів.

Одержання 2-етилгексанолу з 1-бутанолу

2-етилгексанол (2-ЕГ) найбільш широко використовується серед групи C₆-C₁₁ вищих спиртів та належить до класу «пластифікуючих», також він є найважливішим промисловим спиртом після групи легких C₁-C₄ спиртів [84,85]. 2-ЕГ зазвичай використовується у виробництві пластифікаторів (діоктилтерефталат, діоктилфталат та ін.), екологічно безпечних миючих засобів, розчинників, клеїв, дизельних добавок та інших важливих хімічних речовин [86]. Промислове виробництво 2-ЕГ – це багатостадійний процес, який базується на нафтовій сировині і включає такі стадії: гідроформілювання пропілену до 1-бутанолу, конденсацію до 2-етил-2-гексенолу з використанням NaOH як каталізатора, дегідратацію та гідрування в газовій фазі до 2-ЕГ з використанням каталізаторів на основі Cu та Ni в реакторі з нерухомих шаром [87].

У промисловості виробництво вищих насичених розгалужених спиртів (зокрема 2-ЕГ) здійснюється шляхом рідиннофазної конденсації за Гербе, описаним у патентній літературі [88–90]. Цей процес здійснюється в автоклаві з комбінованими (розчин NaOH/KOH + твердий каталізатор на основі перехідних металів Co , Ni , Cu , Ru , Ir) каталітичними системами. Реалізація даного способу потребує складного апаратурного оформлення для розділення, очищення, рекуперації продуктів та перероблення відходів. Розчини NaOH/KOH , що використовуються як співкаталізatori, спричиняють вилугування металів та корозію апаратури. Крім того, вода, що утворюється в процесі, призводить до дезактивації лужного каталізатора [9]. Тому практичний інтерес викликає розроблення твердофазних каталізаторів, що дозволить реалізувати процес в паровій фазі в проточному режимі.

Існує ряд публікацій стосовно одностадійного рідиннофазного прямого синтезу 2-ЕГ з BuOH [91–93]. Вперше конденсацію BuOH в 2-ЕГ за реакцією Гербе на твердофазних каталізаторах дослідили Miller та Bennett (1961 р.) [91]. В присутності каталізатора на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в автоклаві за температури 290°C конверсія BuOH становила 41 %, а вихід 2-ЕГ 83 %.

Carlini та ін. [92] дослідили пряму рідиннофазну конденсацію BuOH в 2-ЕГ з використанням біфункціональних каталізаторів на основі метал-органічних сполук паладію $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ та алкоголяту натрію BuONa в інтервалі температур $180\text{--}280^\circ\text{C}$, досягнуто вихід 2-ЕГ $\sim 60\%$. Ishii та ін. [93] повідомили про використання іридіймісних метал-органічних систем $[\text{Cr}\cdot\text{IrCl}_2]_2$, $[\text{IrCl}(\text{cod})]$ з розчинами лугів та карбонільних сполук як високоефективних каталізаторів конденсації BuOH . Вихід 2-ЕГ досягав 93 % в присутності 1 мол.% $[\text{Cr}\cdot\text{IrCl}_2]_2$.

Аналіз періодичної літератури свідчить про відсутність інформації стосовно дослідження парофазної конденсації BuOH в 2-ЕГ в проточній системі в присутності твердофазних каталізаторів до 2019 року.

На відміну від прямого перетворення $\text{BuOH} \rightarrow 2\text{-ЕГ}$, самоконденсація 1-бутаналу до 2-ЕГ вивчена більш детально. Hamilton та ін. [94] досліджено альдольну конденсацію 1-бутаналу та подальше селективне гідрування 2-етил-2-гексаналу до 2-ЕГ у присутності каталізатора $\text{Pd}/\text{Na}/\text{SiO}_2$ в проточному реакторі з високою селективністю за 2-ЕГ 94,9 %. Liang та ін. [95] показано, що при конденсації 1-бутаналу в 2-ЕГ в присутності $\text{Ni}/\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторів за температури 170°C , тиску 4 МПа, часу реакції 8 год, конверсія 1-бутаналу досягає 100 %, селективність за 2-ЕГ – 66,9 %. Однак при повторному використанні каталітичної композиції $\text{Ni}/\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ зразок втрачав каталітичну активність відносно реакції гідрування через дезактивацію активних центрів Ni в результаті утворення беміту $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$. Patankar та Yadav [87] показали, що при отриманні 2-ЕГ з 1-бутаналу в одному ре-

акторі в присутності змішаних оксидних каталізаторів $5\%\text{Cu}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Mg}/\text{Al}=3$) досягається селективність за цільовим продуктом 90 %. Були обчислені константи швидкості окремих стадій процесу, і виявлено, що альдольна конденсація є лімітуючою.

Нами виконано дослідження парофазної конденсації BuOH в 2-ЕГ в проточному реакторі за атмосферного тиску в присутності $\text{Mg}-\text{Al}$ -оксидних каталізаторів з різним співвідношенням $\text{Mg}-\text{Al}=1\div 4$, а також індивідуальних оксидів MgO та Al_2O_3 [12]. На рис. 8 представлено виходи основних продуктів процесу для серії досліджених композицій. Показники процесу парофазної конденсації BuOH в 2-ЕГ порівняли із показниками перетворення EtOH в BuOH за тих самих умов. Залежність каталітичних властивостей від співвідношення Mg/Al для двох процесів подібна, але селективність за цільовими продуктами конденсації BuOH дещо нижча в результаті утворення більшої кількості побічних продуктів. Встановлено, що найбільший вихід BuOH 17,5 % в процесі $\text{EtOH} \rightarrow \text{BuOH}$ досягається в присутності зразка зі співвідношенням $\text{Mg}/\text{Al}=2:1$, а в конденсації $\text{BuOH} \rightarrow 2\text{-ЕГ}$ найбільший вихід 2-ЕГ 10,8 % – в присутності композиції з $\text{Mg}/\text{Al}=1:1$. Тобто максимальний вихід BuOH та 2-ЕГ досягається за участю $\text{Mg}-\text{Al}$ -оксидних каталізаторів різного складу. Це може бути обумовлено тим, що оптимальне співвідношення кислотних і основних центрів на поверхні каталізаторів для процесів конверсії EtOH і BuOH є різним – 2,9 та 1,9, відповідно (рис. 9).

В роботі [13] $\text{Mg}-\text{Al}$ -оксидні композиції та індивідуальні оксиди MgO та Al_2O_3 було досліджено за однакової конверсії BuOH 10 % та температури 300°C .

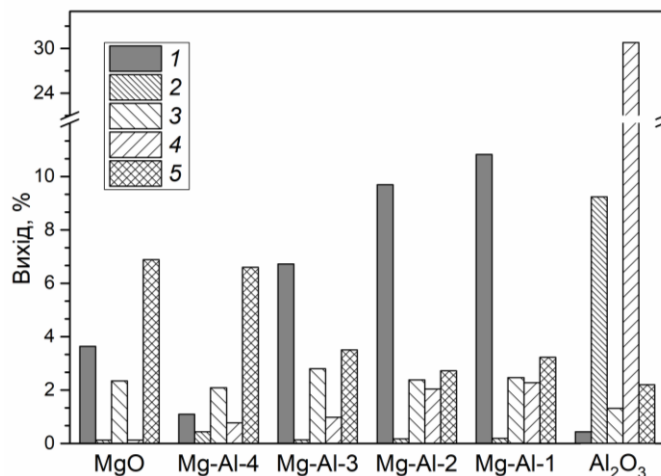


Рис. 8. Вихід основних продуктів процесу конденсації $\text{BuOH} \rightarrow 2\text{-ЕГ}$ в присутності $\text{Mg}-\text{Al}$ -оксидних композицій та індивідуальних оксидів MgO та Al_2O_3 : 1 – 2-етилгексанол, 2 – бутени, 3 – 1-бутаналь, 4 – дибутиловий ефір, 5 – інші продукти. $T = 300^\circ\text{C}$, $WHSV = 0,34 \text{ год}^{-1}$

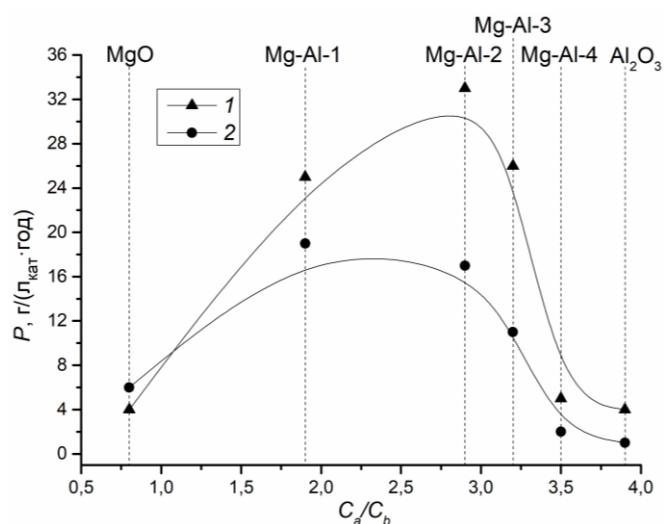


Рис. 9. Залежності продуктивності Mg-Al-оксидних каталізаторів в процесах конденсації EtOH → BuOH (1), BuOH → 2-EH (2), від співвідношення концентрацій кислотних та основних центрів на їх поверхні (C_a/C_b)

На рис. 10 представлено виходи основних продуктів процесу для серії каталізаторів. Збільшення концентрації основних центрів на поверхні каталізаторів сприяє підвищенню селективності і виходу 2-ЕГ. Показано, що продуктивність каталізаторів визначається питомою поверхнею MgO та Mg-Al-оксидних композицій. Збільшення частки алюмінію в зразках дозволяє підвищити питому поверхню Mg-Al-оксидних композицій і отримати більш ефективні каталізатори.

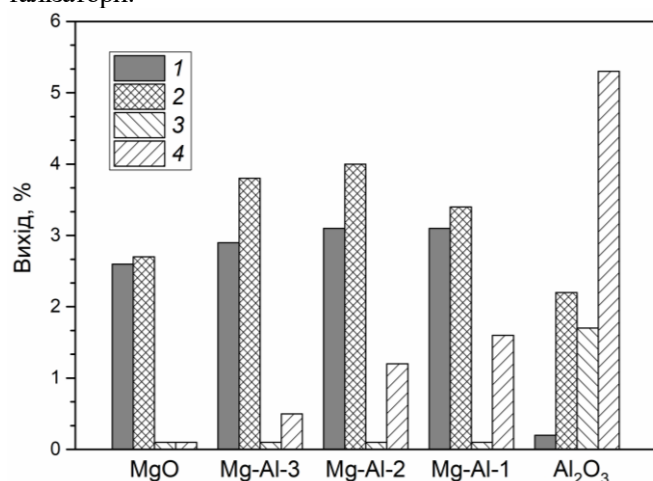


Рис. 10. Вихід основних продуктів процесу конденсації BuOH → 2-ЕГ в присутності Mg-Al-оксидних каталізаторів та індивідуальних оксидів MgO та Al₂O₃: 1 – 2-етилгексанол, 2 – бутени, 3 – 1-бутаналь, 4 – дибутиловий ефір. Конверсія BuOH 10 %, $T = 300$ °C.

Висновки

Підсумовуючи розглянуті каталітичні процеси значимо наступне. В процесах каталітичної парофазної конденсації C₁-C₄ спиртів за Гербе в температурному інтервалі 250–450 °C може бути отримано ряд цінних

речовин, таких як: 1-пропанол, 1-бутанол, ізобутанол, 2-етилгексанол та інші спирти, що мають широкий спектр використання у хімічному виробництві. Розроблення твердофазних каталізаторів дозволить реалізувати процес в проточному режимі за атмосферного тиску.

Серед описаних каталітичних систем слід виділити такі основні групи: MgO, Mg-Al-оксиди, Zr-Ce(Y)-оксиди та гідроксиапатити (ГАП), для яких характерні певні особливості. MgO здатний забезпечувати високі виходи цільового продукту за високих температур (~450 °C), оскільки конденсація спиртів лімітується стадією дегідрування. Для Mg-Al-оксидних композицій та ГАП характерний порівняно високий вихід спиртів вже за температури 300 °C, що обумовлено біфункціональними кислотно-основними властивостями їх поверхні. Регулюванням співвідношення активних компонентів в складі цих каталізаторів досягається оптимальне співвідношення поверхневих кислотних і основних центрів (C_a/C_b), що в результаті дозволяє підвищити вихід цільових продуктів конденсації спиртів. Для Mg-Al-оксидних каталізаторів виділяють оптимальне $C_a/C_b = 2\div3$, тоді як для ГАП воно становить 4–5. Індивідуальний ZrO₂ майже не селективний до утворення цільових продуктів конденсації спиртів за Гербе. Проте його модифікування оксидами Ce та Y дозволяє стабілізувати тетрагональну фазу ZrO₂, що має більшу основність в порівнянні зі стабільною моноклінною. Збільшення концентрації основних центрів на поверхні Zr-оксидних композицій дозволяє значно збільшити їх активність та селективність в процесі конденсації спиртів з подовженням вуглецевого ланцюга.

Визначення природи та кількості кислотно-основних центрів є необхідною передумовою для подальшої оптимізації складу каталітичних композицій для процесу конденсації спиртів за Гербе. Тому, одним із завдань подальших досліджень є пошук оптимального співвідношення кислотно-основних характеристик каталізаторів різної хімічної природи. Каталітична конверсія (біо)етанолу у вищі спирти є перспективним процесом на основі відновлювальної сировини, науково-технічні аспекти якого прогресивно розвиваються.

Література

1. Gallo J.M.R., Bueno J.M.C., Schuchardt U. Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2014. **25**(12). 2229–2243. DOI:10.5935/0103-5053.20140272
2. Sun J., Wang Y. Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals. *ACS Catalysis*. 2014. **4**. 1078–1090. DOI:10.1021/cs4011343
3. Cheon S., Kim H.M., Gustavsson M., Lee S.Y. Recent trends in metabolic engineering of microorganisms for the production of advanced biofuels. *Current Opinion in Chemical Biology*. 2016. **35**, 10–21. DOI:10.1016/j.cbpa.2016.08.003

4. Balat M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. *Energy Conversion and Management*. 2011. **52**(2). 858–875. DOI:10.1016/j.enconman.2010.08.013
5. Roberto W., Trindade S., Gonçalves R., Santo D. Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. **69**. 642–651. DOI:10.1016/j.rser.2016.11.213
6. Zion Market Research, *Renewable Chemicals Market To Register Humungous Growth, Revenue To Surge To US\$ 102.76 Billion By 2022* (дата публікації 10.09.2018) [WWW документ], URL – <https://www.zionmarketresearch.com/news/renewable-chemicals-market> (дата перегляду документу 03.02.2020)
7. Posada J.A., Patel A.D., Roes A., Blok K., Faaij A.P.C., Patel M.K. Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries: Preliminary sustainability assessment of 12 bioethanol-based products. *Bioresource Technology*. 2013. **135**. 490–499. DOI:10.1016/j.biortech.2012.09.058
8. Брей В.В., Щуцький І.В. Біоетанол в Україні. *Вісник НАН України*. 2016. **6**. 71–76. DOI:10.15407/vsn2016.06.071
9. Gabriëls D., Hernández W.Y., Sels B., Van Der Voort P., Verberckmoes A. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization. *Catalysis Science Technology*, 2015. **5**(8). 3876–3902. DOI:10.1039/C5CY00359H
10. Patel A.D., Telalović S., Bitter J.H., Worrell E., Patel M.K. Analysis of sustainability metrics and application to the catalytic production of higher alcohols from ethanol. *Catalysis Today*. 2015. **239**. 56–79. DOI:10.1016/j.cattod.2014.03.070
11. Dias M.O.S., Pereira L.G., Junqueira T.L., Pavanello L.G., Chagas M.F., Cavalett O., Bonomi A. Butanol production in a sugarcane biorefinery using ethanol as feedstock. Part I: Integration to a first generation sugarcane distillery. *Chemical Engineering Research and Design*. 2014. **92**(8), 1441–1451. DOI:10.1016/j.cherd.2014.04.030
12. Larina O.V., Valihura K.V., Kyriienko P.I., Vlasenko N.V., Yu D., Khalakhan I., 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. *Applied Catalysis A: General*. 2019. **588**(117265). 1–11. DOI:10.1016/j.apcata.2019.117265
13. Валигура К.В., Ларина О.В., Кириенко П.И., Власенко Н.В., Соловьев С.А. Влияние состава Mg-Al-оксидных композиций на их каталитические свойства в процессе получения 2-этил-1-гексанола в парофазной конденсации 1-бутанола в проточном режиме. *Теорет. и Эксперим. Химия*. 2019. **55**(5). 309–315. DOI:10.1007/s11237-019-09626-1
14. Власенко Н.В., Кириенко П.И., Валигура К.В., Янушевская Е.И., Соловьев С.А., Стрижак П.Е. Влияние модифицирующей добавки на каталитические свойства диоксида циркония в процессе превращения этанола в 1-бутанол. *Теорет. и Эксперим. Химия*. 2019. **55**(1). 40–46. DOI:10.1007/s11237-019-09594-6
15. Vlasenko N.V., Kyriienko P.I., Yanushevska O.I., Valihura K.V., Soloviev S.O., Strizhak P.E. The Effect of Ceria Content on the Acid-Base and Catalytic Characteristics of ZrO₂-CeO₂ Oxide Compositions in the Process of Ethanol to n-Butanol Condensation. *Catalysis Letters*. 2020. **150**(1). 234–242. DOI:10.1007/s10562-019-02937-x
16. Vlasenko N.V., Kyriienko P.I., Valihura K.V., Kosmambetova G.R., Soloviev S.O., Strizhak P.E. Yttria-Stabilized Zirconia as a High-Performance Catalyst for Ethanol to n-Butanol Guerbet Coupling. *ACS Omega*. 2019. **4**(25). 21469–21476. DOI:10.1021/acsomega.9b03170
17. Guerbet M. Action de l'alcool amylique de fermentation sur son dérivé sodé. *Comptes Rendus*. 1899. **128**. 511–513.
18. O'Lenick A. J. Guerbet Chemistry. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2001. **4**. 311–315. DOI:10.1007/s11743-001-0185-1
19. Angelici, C., Weckhuysen, B. M., Bruijninx, P. C. A. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals. *ChemSusChem*. 2013. **6**(9). 1595–1614. DOI:10.1002/cssc.201300214
20. Chiericato A., Ochoa J.V., Bandinelli C., Fornasari G., Cavani F., Mella M. On the chemistry of ethanol on basic oxides: Revising mechanisms and intermediates in the lebedev and guerbet reactions. *ChemSusChem*. 2015. **8**(2). 377–388. DOI:10.1002/cssc.201402632
21. Gines M.J.L., Iglesia E. Bifunctional condensation reactions of alcohols on basic oxides modified by copper and potassium. *Journal of Catalysis*. 1998. **176**. 155–172. DOI:10.1006/jcat.1998.2009
22. 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? *Journal of Catalysis*. 2014. **311**. 28–32. DOI:10.1016/j.jcat.2013.11.004
23. Meunier F.C., Scalbert J., Thibault-Starzyk F. Unraveling the mechanism of catalytic reactions through combined kinetic and thermodynamic analyses: Application to the condensation of ethanol. *Comptes Rendus Chimie*. 2015. **18**. 345–350. DOI:10.1016/j.crci.2014.07.002
24. Ogo S., Onda A., Yanagisawa K. Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2011. **402**(1–2). 188–195. DOI:10.1016/j.apcata.2011.06.006
25. Burk P.L., Pruett R.L., Campo K.S. The rhodium-promoted guerbet reaction. Part I. Higher alcohols from lower alcohols. *Journal of Molecular Catalysis*. 1985. **33**.

- 1–4. DOI:10.1016/0304-5102(85)85012-4
26. Di Cosimo J.I., Apesteguía C.R., Ginés M.J.L., Iglesia E. Structural Requirements and Reaction Pathways in Condensation Reactions of Alcohols on Mg_xAlO_x Catalysts. *Journal of Catalysis*. 2000. **190**(2). 261–275. DOI:10.1006/jcat.1999.2734
27. Nagarajan V. Kinetics of a complex reaction system-preparation of n-butanol from ethanol in one step. *Indian Journal of Technology*. 1971. **9**. 380–386.
28. Ndou A.S., Plint N., Coville N.J. Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2003. **251**(2). 337–345. DOI:10.1016/S0926-860X(03)00363-6
29. Veibel S., Nielsen J.I. On the mechanism of the Guerbet reaction. *Tetrahedron*. 1967. **23**. 1723–1733. DOI:10.1016/S0040-4020(01)82571-0
30. Weizmann C., Bergmann E., Sulzbacher M. Further observations on the guerbet reaction. *Journal of Organic Chemistry*. 1950. **15**(1). 54–57. DOI:10.1021/jo01147a010
31. Ndaba B., Chiyanzu I., Marx S. N-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review. *Biotechnology Reports*. 2015. **8**. 1–9. DOI:10.1016/j.btre.2015.08.001
32. Rajesh Kumar B., Saravanan S. Use of higher alcohol biofuels in diesel engines: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. **60**. 84–115. DOI:10.1016/j.rser.2016.01.085
33. Niemisto J., Saavalainen P., Pongracz E., Keiski R.L. Biobutanol as a Potential Sustainable Biofuel - Assessment of Lignocellulosic and Waste-based Feedstocks. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*. 2013. **1**(2). 58–77. DOI:10.13044/j.sdewes.2013.01.0005
34. Fenkl M., Pechout M., Vojtisek M. N-butanol and isobutanol as alternatives to gasoline: Comparison of port fuel injector characteristics. *EPJ Web of Conferences*. 2016. **114**. 02021. DOI:10.1051/epjconf/201611402021
35. Uyttebroek M., Van Hecke W., Vanbroekhoven K. Sustainability metrics of 1-butanol. *Catalysis Today*. 2015. **239**. 7–10. DOI:10.1016/j.cattod.2013.10.094
36. Zheng J., Tashiro Y., Wang Q., Sonomoto K. Recent advances to improve fermentative butanol production: Genetic engineering and fermentation technology. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2015. **119**(1). 1–9. DOI:10.1016/j.jbiosc.2014.05.023
37. Tsuchida T., Kubo J., Yoshioka T., Sakuma S., Takeguchi T., Ueda W. Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst. *Journal of Catalysis*. 2008. **259**. 183–189. DOI:10.1016/j.jcat.2008.08.005
38. Di Cosimo J.I., Díez V.K., Xu M., Iglesia E., Apesteguía C.R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *Journal of Catalysis*. 1998). **178**. 499–510.
39. Zhang Q., Dong J., Liu Y., Wang Y., Cao Y. Towards a green bulk-scale biobutanol from bioethanol upgrading. *Journal of Energy Chemistry*. 2016. **25**. 907–910. DOI:10.1016/j.jechem.2016.08.010
40. Ndou A.S., Coville, N.J. Self-condensation of propanol over solid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2004. **275**(1–2). 103–110. DOI:10.1016/j.apcata.2004.07.025
41. Hanspal S., Young Z.D., Shou H., Davis R.J. Multiproduct steady-state isotopic transient kinetic analysis of the ethanol coupling reaction over hydroxyapatite and magnesia. *ACS Catalysis*. 2015. **5**. 1737–1746. DOI:10.1021/cs502023g
42. Birky T.W., Kozlowski J.T., Davis R.J. Isotopic transient analysis of the ethanol coupling reaction over magnesia. *Journal of Catalysis*. 2013. **298**. 130–137. DOI:10.1016/j.jcat.2012.11.014
43. Ueda W., Kuwabara T., Ohshida T., Morikawa Y. A low-pressure guerbet reaction over magnesium oxide catalyst. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1990. **22**. 1558–1559. DOI:10.1039/C39900001558
44. Ramasamy K.K., Gray M., Job H., Santosa D., Li X.S., Devaraj A., Wang Y. Role of Calcination Temperature on the Hydrotalcite Derived $MgO-Al_2O_3$ in Converting Ethanol to Butanol. *Topics in Catalysis*. 2016. **59**(1). 46–54. DOI:10.1007/s11244-015-0504-8
45. Ramasamy K.K., Gray M., Job H., Smith C., Wang Y. Tunable catalytic properties of bi-functional mixed oxides in ethanol conversion to high value compounds. *Catalysis Today*. 2016. **269**. 82–87. DOI:10.1016/j.cattod.2015.11.045
46. León M., Díaz E., Ordóñez S. Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites. *Catalysis Today*. 2011. **164**. 436–442. DOI:10.1016/j.cattod.2010.10.003
47. Carvalho D.L., De Avillez R.R., Rodrigues M.T., Borges L.E.P., Appel L.G. Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol. *Applied Catalysis A: General*. 2012. **415–416**. 96–100. DOI:10.1016/j.apcata.2011.12.009
48. Kikhtyanin O., Čapek L., Smoláková L., Tišler Z., Kadlec D., Lhotka M., Kubička D. Influence of Mg-Al Mixed Oxide Compositions on Their Properties and Performance in Aldol Condensation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2017. **56**(45). 13411–13422. DOI:10.1021/acs.iecr.7b03367
49. Othman M.R., Helwani Z., Martunus, Fernando W.J.N. Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: A review. *Applied Organometallic Chemistry*. 2009. **23**. 335–346. DOI:10.1002/aoc.1517
50. Quesada J., Faba L., Díaz E., Ordóñez S. Role of the surface intermediates in the stability of basic mixed oxides as catalyst for ethanol condensation. *Applied Catalysis A: General*. 2017. **542**. 271–281. DOI:10.1016/j.apcata.2017.06.001
51. Hosoglu F., Faye J., Mareseanu K., Tesquet G., Miquel P., Capron M., Dumeignil F. High resolution NMR unraveling Cu substitution of Mg in hydrotalcites-

- ethanol reactivity. *Applied Catalysis A: General*. 2015. **504**. 533–541. DOI:10.1016/j.apcata.2014.10.005
52. León M., Díaz E., Vega A., Ordóñez S., Auroux A. Consequences of the iron–aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. **102**(3–4). 590–599. DOI:10.1016/j.apcatb.2010.12.044
53. Бессуднов А.Э., Кустов Л.М., Мишин И.В., Михайлов М.Н. Фазовый состав смешанных оксидов Mg–Al, их активность и селективность в реакции конденсации этанола. *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. 2017. **66**(4). 666–672. DOI:10.1007/s11172-017-1789-5
54. Ordóñez S., Díaz E., León M., Faba L. Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C–C bond formation reactions from bioorganic materials. *Catalysis Today*. 2011. **167**. 71–76. DOI:10.1016/j.cattod.2010.11.056
55. Tyagi B., Sidhpuria K., Shaik B., Jasra R.V. Synthesis of nanocrystalline zirconia using sol-gel and precipitation techniques. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2006. **45**(25). 8643–8650. DOI:10.1021/ie060519p
56. Kozłowski J.T., Behrens M., Schlögl R., Davis R.J. Influence of the precipitation method on acid-base-catalyzed reactions over Mg–Zr mixed oxides. *ChemCatChem*. 2013. **5**. 1989–1997. DOI:10.1002/cctc.201200833
57. Kozłowski J.T., Davis R.J. Sodium modification of zirconia catalysts for ethanol coupling to 1-butanol. *Journal of Energy Chemistry*. 2013. **22**(1). 58–64. DOI:10.1016/S2095-4956(13)60007-8
58. Di Monte R., Kašpar J. Nanostructured CeO₂–ZrO₂ mixed oxides. *Journal of Materials Chemistry*. 2005. **15**(6). 633–648. DOI:10.1039/b414244f
59. Zavodinsky V.G., Chibisov A.N. Stability of cubic zirconia and of stoichiometric zirconia nanoparticles. *Physics of the Solid State*. 2006. **48**(2). 363–368. DOI:10.1134/S1063783406020296
60. Madier Y., Descorme C., Le Govic A.M., Duprez D. Oxygen mobility in CeO₂ and Ce_xZr_(1-x)O₂ compounds: Study by CO transient oxidation and ¹⁸O/¹⁶O isotopic exchange. *Journal of Physical Chemistry B*. 1999. **103**(50). 10999–11006. DOI:10.1021/jp991270a
61. Sergent N., Lamonier J.F., Aboukais A. Electron paramagnetic resonance in combination with the thermal analysis, X-ray diffraction, and Raman spectroscopy to follow the structural properties of Zr_xCe_{1-x}O₂ solid systems and precursors. *Chemistry of Materials*. 2000. **12**(12). 3830–3835. DOI:10.1021/cm000315d
62. Ma Z.Y., Yang C., Wei W., Li W.H., Sun Y.H. Surface properties and CO adsorption on zirconia polymorphs. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. **227**(1–2). 119–124. DOI:10.1016/j.molcata.2004.10.017
63. Tanabe K., Yamaguchi T. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides. *Catalysis Today*. 1994. **20**(2). 185–197. DOI:10.1016/0920-5861(94)80002-2
64. Zhu J., van Ommen J.G., Lefferts L. Effect of surface OH groups on catalytic performance of yttrium-stabilized ZrO₂ in partial oxidation of CH₄ to syngas. *Catalysis Today*. 2006. **117**(1–3). 163–167. DOI:10.1016/j.cattod.2006.05.046
65. Santos V., Zeni M., Bergmann C. P., Hohemberger J. M. Correlation between thermal treatment and tetragonal/monoclinic nanostructured zirconia powder obtained by sol-gel process. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2008. **17**(1–2). 62–70.
66. Kamieniak J., Doyle A. M., Kelly P.J., Banks C.E. Novel synthesis of mesoporous hydroxyapatite using carbon nanorods as a hard-template. *Ceramics International*. 2017. **43**(7). 5412–5416. DOI:10.1016/j.ceramint.2017.01.030
67. Tsuchida T., Sakuma S., Takeguchi T., Ueda W. Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2006. **45**. 8634–8642. DOI:10.1021/ie0606082
68. Hill I.M., Hanspal S., Young Z.D., Davis R.J. DRIFTS of Probe Molecules Adsorbed on Magnesia, Zirconia, and Hydroxyapatite Catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*. 2015. **119**(17). 9186–9197. DOI:10.1021/jp509889j
69. Ho C.R., Shylesh S., Bel A. T. Mechanism and Kinetics of Ethanol Coupling to Butanol over Hydroxyapatite. *ACS Catalysis*. 2016. **6**(2). 939–948. DOI:10.1021/acscatal.5b02672
70. Ogo S., Onda A., Iwasa Y., Hara K., Fukuoka A., Yanagisawa K. 1-Butanol synthesis from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts with various Sr/P ratios. *Journal of Catalysis*. 2012. **296**. 24–30. DOI:10.1016/j.jcat.2012.08.019
71. Silvester L., Lamonier J.F., Lamonier C., Capron M., Vannier R.N., Mamede A.S., Dumeignil F. Guerbet Reaction over Strontium-Substituted Hydroxyapatite Catalysts Prepared at Various (Ca+Sr)/P Ratios. *ChemCatChem*. 2017. **9**(12). 2250–2261. DOI:10.1002/cctc.201601480
72. Silvester L., Lamonier J.F., Faye J., Capron M., Vannier R.N., Lamonier C., Dumeignil F. Reactivity of ethanol over hydroxyapatite-based Ca-enriched catalysts with various carbonate contents. *Catalysis Science and Technology*. 2015. **5**(5). 2994–3006. DOI:10.1039/c5cy00327j
73. Gotoh K., Nakamura S., Mori T., Morikawa Y. Supported alkali salt catalysts active for the guerbet reaction between methanol and ethanol. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2007. **130**. 2669–2674. DOI:10.1016/s0167-2991(00)80873-3
74. Yang C., Meng Z. Y. Bimolecular condensation of ethanol to 1-Butanol catalyzed by alkali cation zeolites. *Journal of Catalysis*. 1993. **142**. 37–44. DOI:10.1006/jcat.1993.1187
75. Патент № 2014/137212 WO. C07D405/14,

- C07D471/04, C07D491/048, C09K11/06, H01L51/0072, H01L51/0073, H05B33/14. Van Hal J.W., Grisel R.J.H. Procédé pour la préparation d'alcools β -alkylés. Франція. Дата публікації 23.01.2014.
76. Tesquet G., Faye J., Hosoglu F., Mamede A., Dumeignil F., Capron M. General Ethanol reactivity over $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3+y}$ perovskites. *Applied Catalysis A*. 2016. **511**. 141–148. DOI:10.1016/j.apcata.2015.12.005
77. Li X.N., Peng S.S., Feng L.N., L S. Q., Ma L.J., Yue M.B. One-pot synthesis of acidic and basic bifunctional catalysts to promote the conversion of ethanol to 1-butanol. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. **261**. 44–50. DOI:10.1016/j.micromeso.2017.11.004
78. Cimino S., Apuzzo J., Lisi L. MgO dispersed on activated carbon as water tolerant catalyst for the conversion of ethanol into butanol. *Applied Sciences (Switzerland)*. 2019. **9**(7). 1371. DOI:10.3390/app9071371
79. Cheng F., Guo H., Cui J., Hou B., Li D. Guerbet reaction of methanol and ethanol catalyzed by CuMgAlO_x mixed oxides: Effect of $\text{M}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ ratio. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2018. **46**(12). 1472–1481. DOI:10.1016/S1872-5813(18)30061-6
80. Bravo-Suárez J.J., Subramaniam B., Chaudhari R.V. Vapor-phase methanol and ethanol coupling reactions on CuMgAl mixed metal oxides. *Applied Catalysis A: General*. 2013. **455**. 234–246. DOI:10.1016/j.apcata.2013.01.025
81. Stošić D., Hosoglu F., Bennici S., Travert A., Capron M., Dumeignil F., Auroux A. Methanol and ethanol reactivity in the presence of hydrotalcites with Mg/Al ratios varying from 2 to 7. *Catalysis Communications*. 2017. **89**. 14–18. DOI:10.1016/j.catcom.2016.10.013
82. Ueda W., Ohshida T., Kuwabara T., Morikawa Y. Condensation of alcohol over solid-base catalyst to form higher alcohols. *Catalysis Letters*. 1992. **12**. 97–104. DOI:10.1007/BF00767192
83. Carlini C., Marchionna M., Noviello M., Raspolli Galletti A.M., Sbrana G., Basile F., Vaccari A. Guerbet condensation of methanol with n-propanol to isobutyl alcohol over heterogeneous bifunctional catalysts based on Mg-Al mixed oxides partially substituted by different metal components. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. **232**. 13–20. DOI:10.1016/j.molcata.2004.12.037
84. Knothe G. Synthesis, applications, and characterization of Guerbet compounds and their derivatives. *Lipid Technology*. 2002. September. 101–104.
85. Carlini C., Macinai A., Marchionna M., Noviello M., Raspolli Galletti A. M., Sbrana G. Selective synthesis of isobutanol by means of the Guerbet reaction - Part 3: Methanol/n-propanol condensation by using bifunctional catalytic systems based on nickel, rhodium and ruthenium species with basic components. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2003. **206**. 409–418. DOI:10.1016/S1381-1169(03)00453-9
86. Liang N., Zhang X., An H., Zhao X., Wang Y. Direct synthesis of 2-ethylhexanol via n-butanol aldol condensation-hydrogenation reaction integration over a Ni/Ce- Al_2O_3 bifunctional catalyst. *Green Chemistry*. 2015. **17**. 2959–2972. DOI:10.1039/c5gc00223k
87. Patankar S.C., Yadav G.D. Cascade engineered synthesis of 2-ethyl-1-hexanol from n-butanol and 2-methyl-1-pentanol from n-propanal using combustion synthesized Cu/Mg/Al mixed metal oxide trifunctional catalyst. *Catalysis Today*. 2017. **291**. 223–233. DOI:10.1016/j.cattod.2017.01.008
88. Патент № 8779216 B2. C07C29/34, C07C31/125. Wick A., Mahnke E.U. Method for Producing Guerbet Alcohols. Сполучені Штати Америки. Дата публікації 15.07.2014.
89. Патент № 20130068457 A1 C07C303/24. Thach S., Shong R., Dwarakanath V. Method of Manufacture of Guerbet Alcohols For Making Surfactants Used In Petroleum Industry Operations. Сполучені Штати Америки. Дата публікації 21.03.2013.
90. Патент № 2013120757 WO C07C29/34, A61K8/34, A61K9/00, A61K9/0014, A61K9/06, A61Q19/00, C07C31/125, A61K2800/10, A61K2800/5922, A61Q19/10. Thach S., Shong R., Dwarakanath V. Alcools de guerbet en tant que substitués de la vaseline. Франція. Дата публікації 22.08.2013.
91. Miller R.E., Bennett G.E. Producing 2-Ethylhexanol by the Guerbet Reaction. *Research and Engineering Division*. 1961. **53**(1). 33–36.
92. Carlini C., Macinai A., Raspolli Galletti A. M., Sbrana G. Selective synthesis of 2-ethyl-1-hexanol from n-butanol through the Guerbet reaction by using bifunctional catalysts based on copper or palladium precursors and sodium butoxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004. **212**. 65–70. DOI:10.1016/j.molcata.2003.10.045
93. Matsu-Ura T., Sakaguchi S., Obora Y., Ishii Y. Guerbet Reaction of Primary Alcohols Leading to β -Alkylated Dimer Alcohols Catalyzed by Iridium Complexes. *Journal of Organic Chemistry*. 2006. **38**(8). DOI:10.1021/jo061400t
94. Hamilton C. A., Jackson S. D., Kelly G. J. Solid base catalysts and combined solid base hydrogenation catalysts for the aldol condensation of branched and linear aldehydes. *Applied Catalysis A: General*. 2004. **263**. 63–70. DOI:10.1016/j.apcata.2003.12.009
95. Liang N., Zhang X., An H., Zhao X., Wang Y. Direct synthesis of 2-ethylhexanol via n-butanol aldol condensation-hydrogenation reaction integration over a Ni/Ce- Al_2O_3 bifunctional catalyst. *Green Chemistry*. 2015. **17**. 2959–2972. DOI:10.1039/c5gc00223k

References

1. Gallo J.M.R., Bueno J.M.C., Schuchardt U. Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2014. **25**(12). 2229–2243. DOI:10.5935/0103-5053.20140272

2. Sun J., Wang Y. Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals. *ACS Catalysis*. 2014. **4**. 1078-1090. DOI:10.1021/cs4011343
3. Cheon S., Kim H.M., Gustavsson M., Lee S.Y. Recent trends in metabolic engineering of microorganisms for the production of advanced biofuels. *Current Opinion in Chemical Biology*. 2016. **35**, 10-21. DOI:10.1016/j.cbpa.2016.08.003
4. Balat M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. *Energy Conversion and Management*. 2011. **52**(2). 858-875. DOI:10.1016/j.enconman.2010.08.013
5. Roberto W., Trindade S., Gonçalves R., Santo D. Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. **69**. 642-651. DOI:10.1016/j.rser.2016.11.213
6. Zion Market Research. *Renewable Chemicals Market To Register Humungous Growth, Revenue To Surge To US\$ 102.76 Billion By 2022* (10.09.2018) [WWW document]. URL - <https://www.zionmarketresearch.com/news/renewable-chemicals-market> (document viewing 03.02.2020) (in English).
7. Posada J.A., Patel A.D., Roes A., Blok K., Faaij A.P.C., Patel M.K. Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries: Preliminary sustainability assessment of 12 bioethanol-based products. *Bioresource Technology*. 2013. **135**. 490-499. DOI:10.1016/j.biortech.2012.09.058
8. Brei V.V., Shchutkyi I.V. Bioethanol in Ukraine. *Visnyk of National Academy of Sciences of Ukraine*. 2016. **6**. 71-76. DOI:10.15407/visn2016.06.071 (in Ukrainian).
9. Gabriëls D., Hernández W.Y., Sels B., Van Der Voort P., Verberckmoes A. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization. *Catalysis Science Technology*, 2015. **5**(8). 3876-3902. DOI:10.1039/C5CY00359H
10. Patel A.D., Telalović S., Bitter J.H., Worrell E., Patel M.K. Analysis of sustainability metrics and application to the catalytic production of higher alcohols from ethanol. *Catalysis Today*. 2015. **239**. 56-79. DOI:10.1016/j.cattod.2014.03.070
11. Dias M.O.S., Pereira L.G., Junqueira T.L., Pavanello L.G., Chagas M.F., Cavalett O., Bonomi A. Butanol production in a sugarcane biorefinery using ethanol as feedstock. Part I: Integration to a first generation sugarcane distillery. *Chemical Engineering Research and Design*. 2014. **92**(8), 1441-1451. DOI:10.1016/j.cherd.2014.04.030
12. Larina O.V., Valihura K.V., Kyriienko P.I., Vlasenko N.V., Yu D., Khalakhan I., 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. *Applied Catalysis A: General*. 2019. **588**(117265). 1-11. DOI:10.1016/j.apcata.2019.117265
13. Valihura K.V., Larina O.V., Kyriienko P.I., Vlasenko N.V., Soloviev S.O. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2019. **55**. 309-315. DOI:10.1007/s11237-019-09626-1 (in Russian).
14. Vlasenko N.V., Kyriienko P.I., Valihura K.V., Yanushevskaya O.I., Soloviev S.O., Strizhak P.E. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2019. **55**. 43-49. DOI:10.1007/s11237-019-09594-6 (in Russian).
15. Vlasenko N.V., Kyriienko P.I., Yanushevskaya O.I., Valihura K.V., Soloviev S.O., Strizhak P.E. The Effect of Ceria Content on the Acid-Base and Catalytic Characteristics of ZrO₂-CeO₂ Oxide Compositions in the Process of Ethanol to n-Butanol Condensation. *Catalysis Letters*. 2020. **150**(1). 234-242. DOI:10.1007/s10562-019-02937-x
16. Vlasenko N.V., Kyriienko P.I., Valihura K.V., Kosmambetova G.R., Soloviev S.O., Strizhak P.E. Ytria-Stabilized Zirconia as a High-Performance Catalyst for Ethanol to n-Butanol Guerbet Coupling. *ACS Omega*. 2019. **4**(25). 21469-21476. DOI:10.1021/acsomega.9b03170
17. Guerbet M. Action de l'alcool amylique de fermentation sur son dérivé sodé. *Comptes Rendus*. 1899. **128**. 511-513.
18. O'Lenick A. J. Guerbet Chemistry. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2001. **4**. 311-315. DOI:10.1007/s11743-001-0185-1
19. Angelici, C., Weckhuysen, B. M., Bruijninx, P. C. A. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals. *ChemSusChem*. 2013. **6**(9). 1595-1614. DOI:10.1002/cssc.201300214
20. Chierigato A., Ochoa J.V., Bandinelli C., Fornasari G., Cavani F., Mella M. On the chemistry of ethanol on basic oxides: Revising mechanisms and intermediates in the lebedev and guerbet reactions. *ChemSusChem*. 2015. **8**(2). 377-388. DOI:10.1002/cssc.201402632
21. Gines M.J.L., Iglesia E. Bifunctional condensation reactions of alcohols on basic oxides modified by copper and potassium. *Journal of Catalysis*. 1998. **176**. 155-172. DOI:10.1006/jcat.1998.2009
22. 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? *Journal of Catalysis*. 2014. **311**. 28-32. DOI:10.1016/j.jcat.2013.11.004
23. Meunier F.C., Scalbert J., Thibault-Starzyk F. Unraveling the mechanism of catalytic reactions through combined kinetic and thermodynamic analyses: Application to the condensation of ethanol. *Comptes Rendus Chimie*. 2015. **18**. 345-350. DOI:10.1016/j.crci.2014.07.002
24. Ogo S., Onda A., Yanagisawa K. Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2011. **402**(1-2). 188-195. DOI:10.1016/j.apcata.2011.06.006
25. Burk P.L., Pruett R.L., Campo K.S. The rhodium-promoted guerbet reaction. Part I. Higher alcohols from

- lower alcohols. *Journal of Molecular Catalysis*. 1985. **33**. 1-4. DOI:10.1016/0304-5102(85)85012-4
26. Di Cosimo J.I., Apesteguía C.R., Ginés M.J.L., Iglesia E. Structural Requirements and Reaction Pathways in Condensation Reactions of Alcohols on Mg_yAlO_x Catalysts. *Journal of Catalysis*. 2000. **190**(2). 261-275. DOI:10.1006/jcat.1999.2734
27. Nagarajan V. Kinetics of a complex reaction system-preparation of n-butanol from ethanol in one step. *Indian Journal of Technology*. 1971. **9**. 380-386.
28. Ndou A.S., Plint N., Coville N.J. Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2003. **251**(2). 337-345. DOI:10.1016/S0926-860X(03)00363-6
29. Veibel S., Nielsen J.I. On the mechanism of the Guerbet reaction. *Tetrahedron*. 1967. **23**. 1723-1733. DOI:10.1016/S0040-4020(01)82571-0
30. Weizmann C., Bergmann E., Sulzbacher M. Further observations on the guerbet reaction. *Journal of Organic Chemistry*. 1950. **15**(1). 54-57. DOI:10.1021/jo01147a010
31. Ndaba B., Chiyanzu I., Marx S. N-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review. *Biotechnology Reports*. 2015. **8**. 1-9. DOI:10.1016/j.btre.2015.08.001
32. Rajesh Kumar B., Saravanan S. Use of higher alcohol biofuels in diesel engines: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. **60**. 84-115. DOI:10.1016/j.rser.2016.01.085
33. Niemisto J., Saavalainen P., Pongracz E., Keiski R.L. Biobutanol as a Potential Sustainable Biofuel - Assessment of Lignocellulosic and Waste-based Feedstocks. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*. 2013. **1**(2). 58-77. DOI:10.13044/j.sdewes.2013.01.0005
34. Fenkl M., Pechout M., Vojtisek M. N-butanol and isobutanol as alternatives to gasoline: Comparison of port fuel injector characteristics. *EPJ Web of Conferences*. 2016. **114**. 02021. DOI:10.1051/epjconf/201611402021
35. Uytendroek M., Van Hecke W., Vanbroekhoven K. Sustainability metrics of 1-butanol. *Catalysis Today*. 2015. **239**. 7-10. DOI:10.1016/j.cattod.2013.10.094
36. Zheng J., Tashiro Y., Wang Q., Sonomoto K. Recent advances to improve fermentative butanol production: Genetic engineering and fermentation technology. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2015. **119**(1). 1-9. DOI:10.1016/j.jbiosc.2014.05.023
37. Tsuchida T., Kubo J., Yoshioka T., Sakuma S., Takeguchi T., Ueda W. Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst. *Journal of Catalysis*. 2008. **259**. 183-189. DOI:10.1016/j.jcat.2008.08.005
38. Di Cosimo J.I., Díez V.K., Xu M., Iglesia E., Apesteguía C.R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *Journal of Catalysis*. 1998). **178**. 499-510.
39. Zhang Q., Dong J., Liu Y., Wang Y., Cao Y. Towards a green bulk-scale biobutanol from bioethanol upgrading. *Journal of Energy Chemistry*. 2016. **25**. 907-910. DOI:10.1016/j.jechem.2016.08.010
40. Ndou A.S., Coville, N.J. Self-condensation of propanol over solid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2004. **275**(1-2). 103-110. DOI:10.1016/j.apcata.2004.07.025
41. Hanspal S., Young Z.D., Shou H., Davis R.J. Multiproduct steady-state isotopic transient kinetic analysis of the ethanol coupling reaction over hydroxyapatite and magnesia. *ACS Catalysis*. 2015. **5**. 1737-1746. DOI:10.1021/cs502023g
42. Birky T.W., Kozłowski J.T., Davis R.J. Isotopic transient analysis of the ethanol coupling reaction over magnesia. *Journal of Catalysis*. 2013. **298**. 130-137. DOI:10.1016/j.jcat.2012.11.014
43. Ueda W., Kuwabara T., Ohshida T., Morikawa Y. A low-pressure guerbet reaction over magnesium oxide catalyst. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1990. **22**. 1558-1559. DOI:10.1039/C39900001558
44. Ramasamy K.K., Gray M., Job H., Santosa D., Li X.S., Devaraj A., Wang Y. Role of Calcination Temperature on the Hydrotalcite Derived $MgO-Al_2O_3$ in Converting Ethanol to Butanol. *Topics in Catalysis*. 2016. **59**(1). 46-54. DOI:10.1007/s11244-015-0504-8
45. Ramasamy K.K., Gray M., Job H., Smith C., Wang Y. Tunable catalytic properties of bi-functional mixed oxides in ethanol conversion to high value compounds. *Catalysis Today*. 2016. **269**. 82-87. DOI:10.1016/j.cattod.2015.11.045
46. León M., Díaz E., Ordóñez S. Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites. *Catalysis Today*. 2011. **164**. 436-442. DOI:10.1016/j.cattod.2010.10.003
47. Carvalho D.L., De Avillez R.R., Rodrigues M.T., Borges L.E.P., Appel L.G. Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol. *Applied Catalysis A: General*. 2012. **415-416**. 96-100. DOI:10.1016/j.apcata.2011.12.009
48. Kikhtyanin O., Čapek L., Smoláková L., Tišler Z., Kadlec D., Lhotka M., Kubička D. Influence of Mg-Al Mixed Oxide Compositions on Their Properties and Performance in Aldol Condensation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2017. **56**(45). 13411-13422. DOI:10.1021/acs.iecr.7b03367
49. Othman M.R., Helwani Z., Martunus, Fernando W.J.N. Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: A review. *Applied Organometallic Chemistry*. 2009. **23**. 335-346. DOI:10.1002/aoc.1517
50. Quesada J., Faba L., Díaz E., Ordóñez S. Role of the surface intermediates in the stability of basic mixed oxides as catalyst for ethanol condensation. *Applied Catalysis A: General*. 2017. **542**. 271-281.

DOI:10.1016/j.apcata.2017.06.001

51. Hosoglu F., Faye J., Mareseanu K., Tesquet G., Miquel P., Capron M., Dumeignil F. High resolution NMR unraveling Cu substitution of Mg in hydrotalcites-ethanol reactivity. *Applied Catalysis A: General*. 2015. **504**. 533-541. DOI:10.1016/j.apcata.2014.10.005

52. León M., Díaz E., Vega A., Ordóñez S., Auroux A. Consequences of the iron-aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. **102**(3-4). 590-599. DOI:10.1016/j.apcatb.2010.12.044

53. Bessudnov A.E., Kustov L.M., Mishin I. V., Mikhailov M.N. Phase composition of Mg-Al mixed oxides, their activity and selectivity in the ethanol condensation reaction. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2017. **66**. 666-672 (in Russian).

54. Ordóñez S., Díaz E., León M., Faba L. Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C-C bond formation reactions from bioorganic materials. *Catalysis Today*. 2011. **167**. 71-76. DOI:10.1016/j.cattod.2010.11.056

55. Tyagi B., Sidhpuria K., Shaik B., Jasra R.V. Synthesis of nanocrystalline zirconia using sol-gel and precipitation techniques. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2006. **45**(25). 8643-8650. DOI:10.1021/ie060519p

56. Kozłowski J.T., Behrens M., Schlögl R., Davis R.J. Influence of the precipitation method on acid-base-catalyzed reactions over Mg-Zr mixed oxides. *ChemCatChem*. 2013. **5**. 1989-1997. DOI:10.1002/cctc.201200833

57. Kozłowski J.T., Davis R.J. Sodium modification of zirconia catalysts for ethanol coupling to 1-butanol. *Journal of Energy Chemistry*. 2013. **22**(1). 58-64. DOI:10.1016/S2095-4956(13)60007-8

58. Di Monte R., Kašpar J. Nanostructured CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. *Journal of Materials Chemistry*. 2005. **15**(6). 633-648. DOI:10.1039/b414244f

59. Zavodinsky V.G., Chibisov A.N. Stability of cubic zirconia and of stoichiometric zirconia nanoparticles. *Physics of the Solid State*. 2006. **48**(2). 363-368. DOI:10.1134/S1063783406020296

60. Madier Y., Descorme C., Le Govic A.M., Duprez D. Oxygen mobility in CeO₂ and Ce_xZr_(1-x)O₂ compounds: Study by CO transient oxidation and ¹⁸O/¹⁶O isotopic exchange. *Journal of Physical Chemistry B*. 1999. **103**(50). 10999-11006. DOI:10.1021/jp991270a

61. Sergent N., Lamonier J.F., Aboukais A. Electron paramagnetic resonance in combination with the thermal analysis, X-ray diffraction, and Raman spectroscopy to follow the structural properties of Zr_xCe_(1-x)O₂ solid systems and precursors. *Chemistry of Materials*. 2000. **12**(12). 3830-3835. DOI:10.1021/cm000315d

62. Ma Z.Y., Yang C., Wei W., Li W.H., Sun Y.H. Surface properties and CO adsorption on zirconia polymorphs. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. **227**(1-2). 119-124. DOI:10.1016/j.molcata.2004.10.017

63. Tanabe K., Yamaguchi T. Acid-base bifunctional

catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides. *Catalysis Today*. 1994. **20**(2). 185-197. DOI:10.1016/0920-5861(94)80002-2

64. Zhu J., van Ommen J.G., Lefferts L. Effect of surface OH groups on catalytic performance of yttrium-stabilized ZrO₂ in partial oxidation of CH₄ to syngas. *Catalysis Today*. 2006. **117**(1-3). 163-167. DOI:10.1016/j.cattod.2006.05.046

65. Santos V., Zeni M., Bergmann C. P., Hohemberger J. M. Correlation between thermal treatment and tetragonal/monoclinic nanostructured zirconia powder obtained by sol-gel process. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2008. **17**(1-2). 62-70.

66. Kamieniak J., Doyle A. M., Kelly P.J., Banks C.E. Novel synthesis of mesoporous hydroxyapatite using carbon nanorods as a hard-template. *Ceramics International*. 2017. **43**(7). 5412-5416. DOI:10.1016/j.ceramint.2017.01.030

67. Tsuchida T., Sakuma S., Takeguchi T., Ueda W. Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2006. **45**. 8634-8642. DOI:10.1021/ie0606082

68. Hill I.M., Hanspal S., Young Z.D., Davis R.J. DRIFTS of Probe Molecules Adsorbed on Magnesia, Zirconia, and Hydroxyapatite Catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*. 2015. **119**(17). 9186-9197. DOI:10.1021/jp509889j

69. Ho C.R., Shylesh S., Bel A. T. Mechanism and Kinetics of Ethanol Coupling to Butanol over Hydroxyapatite. *ACS Catalysis*. 2016. **6**(2). 939-948. DOI:10.1021/acscatal.5b02672

70. Ogo S., Onda A., Iwasa Y., Hara K., Fukuoka A., Yanagisawa K. 1-Butanol synthesis from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts with various Sr/P ratios. *Journal of Catalysis*. 2012. **296**. 24-30. DOI:10.1016/j.jcat.2012.08.019

71. Silvester L., Lamonier J.F., Lamonier C., Capron M., Vannier R.N., Mamede A.S., Dumeignil F. Guerbet Reaction over Strontium-Substituted Hydroxyapatite Catalysts Prepared at Various (Ca+Sr)/P Ratios. *ChemCatChem*. 2017. **9**(12). 2250-2261. DOI:10.1002/cctc.201601480

72. Silvester L., Lamonier J.F., Faye J., Capron M., Vannier R.N., Lamonier C., Dumeignil F. Reactivity of ethanol over hydroxyapatite-based Ca-enriched catalysts with various carbonate contents. *Catalysis Science and Technology*. 2015. **5**(5). 2994-3006. DOI:10.1039/c5cy00327j

73. Gotoh K., Nakamura S., Mori T., Morikawa Y. Supported alkali salt catalysts active for the guerbet reaction between methanol and ethanol. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2007. **130**. 2669-2674. DOI:10.1016/s0167-2991(00)80873-3

74. Yang C., Meng Z. Y. Bimolecular condensation of ethanol to 1-Butanol catalyzed by alkali cation zeolites. *Journal of Catalysis*. 1993. **142**. 37-44. DOI:10.1006/jcat.1993.1187

75. Patent № 2014/137212 WO. C07D405/14, C07D471/04, C07D491/048, C09K11/06, H01L51/0072, H01L51/0073, H05B33/14. Van Hal J.W., Grisel R.J.H. Procédé pour la préparation d'alcools β -alkylés. France. Publication date 23.01.2014 (in French).
76. Tesquet G., Faye J., Hosoglu F., Mamede A., Dumeignil F., Capron M. General Ethanol reactivity over $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_{3+y}$ perovskites. *Applied Catalysis A*. 2016. **511**. 141-148. DOI:10.1016/j.apcata.2015.12.005
77. Li X.N., Peng S.S., Feng L.N., L S. Q., Ma L.J., Yue M.B. One-pot synthesis of acidic and basic bifunctional catalysts to promote the conversion of ethanol to 1-butanol. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. **261**. 44-50. DOI:10.1016/j.micromeso.2017.11.004
78. Cimino S., Apuzzo J., Lisi L. MgO dispersed on activated carbon as water tolerant catalyst for the conversion of ethanol into butanol. *Applied Sciences (Switzerland)*. 2019. **9**(7). 1371. DOI:10.3390/app9071371
79. Cheng F., Guo H., Cui J., Hou B., Li D. Guerbet reaction of methanol and ethanol catalyzed by CuMgAlO_x mixed oxides: Effect of $\text{M}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ ratio. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2018. **46**(12). 1472-1481. DOI:10.1016/S1872-5813(18)30061-6
80. Bravo-Suárez J.J., Subramaniam B., Chaudhari R.V. Vapor-phase methanol and ethanol coupling reactions on CuMgAl mixed metal oxides. *Applied Catalysis A: General*. 2013. **455**. 234-246. DOI:10.1016/j.apcata.2013.01.025
81. Stošić D., Hosoglu F., Bennici S., Travert A., Capron M., Dumeignil F., Auroux A. Methanol and ethanol reactivity in the presence of hydrotalcites with Mg/Al ratios varying from 2 to 7. *Catalysis Communications*. 2017. **89**. 14-18. DOI:10.1016/j.catcom.2016.10.013
82. Ueda W., Ohshida T., Kuwabara T., Morikawa Y. Condensation of alcohol over solid-base catalyst to form higher alcohols. *Catalysis Letters*. 1992. **12**. 97-104. DOI:10.1007/BF00767192
83. Carlini C., Marchionna M., Noviello M., Raspolli Galletti A.M., Sbrana G., Basile F., Vaccari A. Guerbet condensation of methanol with n-propanol to isobutyl alcohol over heterogeneous bifunctional catalysts based on Mg-Al mixed oxides partially substituted by different metal components. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. **232**. 13-20. DOI:10.1016/j.molcata.2004.12.037
84. Knothe G. Synthesis, applications, and characterization of Guerbet compounds and their derivatives. *Lipid Technology*. 2002. September. 101-104.
85. Carlini C., Macinai A., Marchionna M., Noviello M., Raspolli Galletti A. M., Sbrana G. Selective synthesis of isobutanol by means of the Guerbet reaction - Part 3: Methanol/n-propanol condensation by using bifunctional catalytic systems based on nickel, rhodium and ruthenium species with basic components. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2003. **206**. 409-418. DOI:10.1016/S1381-1169(03)00453-9
86. Liang N., Zhang X., An H., Zhao X., Wang Y. Direct synthesis of 2-ethylhexanol via n-butanol aldol condensation-hydrogenation reaction integration over a Ni/Ce- Al_2O_3 bifunctional catalyst. *Green Chemistry*. 2015. **17**. 2959-2972. DOI:10.1039/c5gc00223k
87. Patankar S.C., Yadav G.D. Cascade engineered synthesis of 2-ethyl-1-hexanol from n-butanol and 2-methyl-1-pentanol from n-propanol using combustion synthesized Cu/Mg/Al mixed metal oxide trifunctional catalyst. *Catalysis Today*. 2017. **291**. 223-233. DOI:10.1016/j.cattod.2017.01.008
88. Patent № 8779216 B2. C07C29/34, C07C31/125. Wick A., Mahnke E.U. Method for Producing Guerbet Alcohols. United States. Publication date 15.07.2014.
89. Patent № 20130068457 A1 C07C303/24. Thach S., Shong R., Dwarakanath V. Method of Manufacture of Guerbet Alcohols For Making Surfactants Used In Petroleum Industry Operations. United States. Publication date 21.03.2013.
90. Patent № 2013120757 WO C07C29/34, A61K8/34, A61K9/00, A61K9/0014, A61K9/06, A61Q19/00, C07C31/125, A61K2800/10, A61K2800/5922, A61Q19/10. Thach S., Shong R., Dwarakanath V. Alcools de guerbet en tant que substitués de la vaseline. France. Publication date 22.08.2013 (in French).
91. Miller R.E., Bennett G.E. Producing 2-Ethylhexanol by the Guerbet Reaction. *Research and Engineering Division*. 1961. **53**(1). 33-36.
92. Carlini C., Macinai A., Raspolli Galletti A. M., Sbrana G. Selective synthesis of 2-ethyl-1-hexanol from n-butanol through the Guerbet reaction by using bifunctional catalysts based on copper or palladium precursors and sodium butoxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004. **212**. 65-70. DOI:10.1016/j.molcata.2003.10.045
93. Matsu-Ura T., Sakaguchi S., Obora Y., Ishii Y. Guerbet Reaction of Primary Alcohols Leading to β -Alkylated Dimer Alcohols Catalyzed by Iridium Complexes. *Journal of Organic Chemistry*. 2006. **38**(8). DOI:10.1021/jo061400t
94. Hamilton C. A., Jackson S. D., Kelly G. J. Solid base catalysts and combined solid base hydrogenation catalysts for the aldol condensation of branched and linear aldehydes. *Applied Catalysis A: General*. 2004. **263**. 63-70. DOI:10.1016/j.apcata.2003.12.009
95. Liang N., Zhang X., An H., Zhao X., Wang Y. Direct synthesis of 2-ethylhexanol via n-butanol aldol condensation-hydrogenation reaction integration over a Ni/Ce- Al_2O_3 bifunctional catalyst. *Green Chemistry*. 2015. **17**. 2959-2972. DOI:10.1039/c5gc00223k

Catalysts for vapor phase condensation of C₁-C₄ alcohols with carbon chain elongation

K.V. Valihura, S.O. Soloviev

*L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine
31, Nauky ave., 03028 Kyiv, Ukraine. E-mail: karina.valigura@ukr.net*

One of the promising areas of research in chemistry and chemical technology is the creation of processes for the production of industrially important substances using renewable raw materials. C₁-C₄ alcohols obtained from the processing of non-food biomass can be the source for the production of a number of valuable compounds. In particular, it could be made via the Guerbet condensation of alcohols, which consist of elongation of the carbon chain involving such reactions as dehydrogenation, aldol-croton condensation, hydrogenation and/or reduction. Of particular interest is the development of heterogeneous catalysts for condensation of C₁-C₄ alcohols in a flow reactor at atmospheric pressure with high selectivity and the yield of such target products as 1-propanol, 1-butanol, isobutanol, 2-ethylhexanol and other alcohols. Among the systems studied, MgO, Mg-Al-oxides, Zr-Ce(Y)-oxides and hydroxyapatite are able to accelerate the condensation of alcohols in the temperature range of 250÷450 °C. The catalytic properties of these systems depend significantly on the acid-base characteristics of their surface. The optimal ratio of surface acid and base sites can be achieved by adjusting the composition and the ratio of the active components in the catalysts, which results in an increase in the yield of the Guerbet condensation products. Therefore, determining the nature and number of acid-base sites is the main priority for developing effective catalysts for the target process.

Keywords: ethanol, methanol, 1-butanol, 2-ethylhexanol, magnesia, alumina, zirconia, hydroxyapatite, acid-base characteristics