

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ  
Завідувач випускової кафедри  
\_\_\_\_\_ А.Г.Галстян  
«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА ДИПЛОМНА РОБОТА  
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР  
за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»  
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих  
матеріалів»

**Тема: «ПРОЦЕС КАТАЛІТИЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА  
ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ З ОДЕРЖАННЯМ ПЛАСТИФІКАТОРІВ ТА  
ДОДАНКІВ ДО МАСТИЛ»**

Виконавець: \_\_\_\_\_ студент групи ХП 205 М Ляшенко Віталій Олексійович

Керівник: \_\_\_\_\_ . д.х.н., проф., Білокопитов Ю.В.

Консультант розділу «Охорона праці»: \_\_\_\_\_ Халмурадов Б. Д.

Консультант розділу «Охорона навколишнього середовища»:

\_\_\_\_\_ Гай А.Є.

Нормоконтролер: \_\_\_\_\_ Максимюк М.Р.

КИЇВ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології  
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»,

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри  
хімії і хімічної технології

\_\_\_\_\_ А.Г.Галстян

“ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2020 р.

### **ЗАВДАННЯ**

#### **на виконання кваліфікаційної дипломної роботи**

Ляшенко Віталія Олексійовича

1. Тема роботи: «Процес каталітичної переробки відходів виробництва продуктів харчування з одержанням пластифікаторів та доданків до мастил» затверджена наказом ректора від «05» жовтня 2020р. № 1897/ст.
2. Термін виконання роботи: з 05.10.2020 р. по 31.12.2020 р.
3. Вихідні дані до роботи: бутанол, каталізатор дегідратації
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Огляд літературних джерел . Розділ 2. Термодинамічний аналіз реакцій. Розділ 3. Експериментальна частина. Розділ 4. Обговорення результатів. Розділ 5. Охорона навколишнього середовища. Розділ 6. Охорона праці. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

## 5. Календарний план-графік

№ пор.	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1	Одержання теми дипломної роботи. Ознайомлення з науковою літературою	5.10.20 – 20.10.20	
2	Аналіз і систематизація знайденого матеріалу. Робота над літературним оглядом	21.10.20 – 30.10.20	
3	Оформлення розділу: «Охорона навколишнього середовища»	01.11.20 – 12.11.20	
4	Оформлення розділу: «Охорона праці»	13.10.20 – 25.10.20	
5	Підготовка, підбір та налаштування приладів та обладнання для проведення досліджень	07.10.20 17.10.20	
6	Проведення дослідження, одержання даних та оформлення експериментальної частини і висновків	17.10.20 – 04.12.20	
7	Остаточне оформлення дипломної роботи. Оформлення презентації	04.12.20 – 08.12.20	
8	Підготовка виступу для захисту дипломної роботи	09.12.20 – 21.12.20	

6. Консультанти з окремих розділів

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б.)	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	к.ф-м.н., доц. Гай А.Є.		
Охорона праці	к.м.н., доц. Халмурадов Б.Д.		

7. Дата видачі завдання: «03» вересня 2020 р.

Керівник дипломної роботи \_\_\_\_\_ проф. д.х.н Білокопитов Ю. В.

Завдання прийняв до виконання \_\_\_\_\_ Ляшенко В. О.

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи Ляшенко В. О. «Процес каталітичної переробки відходів виробництва продуктів харчування з одержанням пластифікаторів та доданків до мастил»: 116 сторінок, 27 рисунків, 6 таблиць, 120 використаних джерел.

Об'єкт дослідження: процеси перетворення бутан-1-олу на гетерогенному каталізаторі.

Метою роботи було отримання базової інформації про вплив експериментальних параметрів, таких як температура реакції, концентрація реагенту на активність каталізатора  $\gamma$ -оксиду алюмінію при дегідратації 1-бутанолу з отриманням промислово важливих хімічних речовин, які є пластифікаторами та доданками до мастил.

Предмет дослідження: цінні хімічні продукти з відновлювальної сировини (бутан-1-олу), зокрема 2-етилгексанол та бутени.

Методи дослідження – кінетичний, хроматографічний, метод теплової десорбції аргону, метод програмованої десорбції аміаку та діоксиду вуглецю.

Наукова новизна отриманих результатів. На підставі проведених термодинамічних розрахунків процесу показано, що високий вихід 2-етилгексанолу та бутенів може бути отриманий за температур 350-450 °С.

Вперше проведено систематичне вивчення перетворення 1- бутанолу в присутності  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , що виробляється промисловістю під маркою «ALO-B15 глинозем» (Компанія Unikon, Україна).

Вивчено фізико-хімічні властивості каталізатора і показано, що його активні центри є енергетично неоднорідними, а також різними за природою (центри Бренстеда та Льюїса).

Знайдено, що за температури 250°C при відносно високій концентрації бутанолу-1 міжмолекулярна дегідратація двох молекул бутанолу до дибутилового етеру є практично єдиним активним процесом. При температурі вище 400 °С або при низькій концентрації бутанолу-1 відбувається лише

внутрішньомолекулярна дегідратація бутанолу до бутенів. У цьому діапазоні низьких концентрації зайняті активні центри віддалені, і утворення дибутилового етеру є неможливим.

Показано, що підвищення температури реакції сприяє десорбції газоподібних продуктів і звільненню сильних кислотних центрів від води. При збільшенні концентрації бутанолу-1 до 100 об.% і температури до 400°C в продуктах реакції з'являється 2-етилгексанол, який утворюється завдяки реакції кротонової конденсації бутанолу з подальшим гіруванням проміжного продукту.

Отримані в даній роботі результати можуть стати основою для розробки промислових активних і селективних каталізаторів і будуть основою для подальшої оптимізації виробництва біореактивного палива доданками на основі речовин, що утворюються при каталітичній переробці біомаси.

КАТАЛІЗАТОР, ДЕГІДРАТАЦІЯ, n-БУТАНОЛ 2-ЕТИЛГЕКСАНОЛ,  
ХРОМАТОГРАФІЯ, ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА, МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС.

## ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, скорочень, термінів	
Вступ	9
ОСНОВНА ЧАСТИНА. РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	14
1.1. Продукти відходів біохімічного виробництва	14
1.2. Промислово важливі алкени та їх масове використання	16
1.3. Спирти Гербе на біологічній основі	18
1.4.1. Гомогенні основні та перехідні метали	23
1.4.2 Гомогенні основні та перехідні метали	27
1.4.3. Гетерогенні системи	32
1.5. Промислове виробництво 2-етилгексанолу	42
Висновок до розділу 1	46
РОЗДІЛ 2. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ РЕАКЦІЙ	48
2.1. Термодинамічний аналіз рівноважного складу реакційної системи	48
2.2. Термодинамічні розрахунки реакцій перетворення н-бутанолу	49
2. 3. Висновок до розділу 2	61
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	62
3.1. Реактиви	62
3.2. Каталізатор	65
3.3. Методика проведення дослідів з визначення кислотно-основних властивостей поверхні каталізатора	65
3.4. Визначення величини питомої поверхні каталізатора	69
3.5. Дослідження процесів каталітичних перетворень бутанолу-1	71
3.5.1. Вимірювання залежності швидкості утворення продуктів реакції газової фази від температури	74
3.5.2. Хроматографічний аналіз продуктів реакцій	75
Висновок до розділу 3	81
РОЗДІЛ 4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	82

4.1. Кислотно-основні властивості каталізатора	82
4.2. Утворення олефінів	86
4.3. Утворення етеру	87
4.4. Вплив концентрації 1-бутанолу на перебіг реакцій	90
Висновок до розділу 4.	91
ЗАКЛЮЧЕННЯ	92
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	93
РОЗДІЛ 6. ОХОРОНА ПРАЦІ	99
ВИСНОВКИ	107
Список бібліографічних посилань використаних джерел	108



## ВСТУП

**Актуальність теми.** Нафта і продукти її переробки є основними енергоносіями практично у всіх галузях промислового виробництва і сільського господарства. Сьогодні видобуток власної нафти в Україні становить 12-15% від загальної потреби. Ту частину, якої не вистачає, закупають за кордоном, де ціни визначаються кон'юктурою світового ринку нафтопродуктів. Останнім часом вони сягнули рекордної позначки, але стійкої тенденції до її зниження не спостерігається. Ера дешевих нафтопродуктів відійшла у минуле. З розширенням парку автомобільної і сільськогосподарської техніки, підвищенням її технічного рівня збільшується попит на більш широкий асортимент нафтопродуктів і підвищуються вимоги до їхньої якості. За останні роки накопичений науковий досвід у виробництві та використанні паливо-мастильних матеріалів, суттєво змінилася їх номенклатура, асортимент і якість. Найочевиднішими є зміни, що відбулися у створенні високоефективних сортів паливо-мастильних матеріалів. Ускладнення конструкції і умов експлуатації сучасної автотракторної та сільськогосподарської техніки, необхідність підвищення її надійності і довговічності, а також обмежені можливості нафтопереробної промисловості щодо створення і виробництва високоякісних палив і змащувальних матеріалів гостро поставили питання удосконалення методів і технологій раціонального використання нафтопродуктів. Вирішення актуальних інженерно-технічних і наукових завдань в області якості, експлуатаційних властивостей і використання нафтопродуктів має велике значення для отримання максимального технічного, економічного і соціального ефекту.

Одним із пріоритетних напрямків досліджень в області сучасної хімії та хімічних технологій є розробка процесів виробництва цінних хімічних продуктів з відновлюваної сировини, зокрема з використанням спиртів, отриманих при переробці біомаси.

Бутанол є потенційним альтернативним джерелом вуглеводнів для енергетичної та хімічної промисловості, оскільки він легко доступний через

відходи харчової промисловості та продукти бродіння непродовольчої біомаси та стічних вод [1–3]. Дегідратація ізомерів бутанолу (1-бутанол, 2-бутанол та ізобутанол) утворює такі бутени, як 1-бутен, цис-2-бутен, транс-2-бутен та ізобутен, які є дуже цінними вихідними матеріалами для інших галузей виробництва синтетичних паливо, мастильні матеріали та інші високоцінні хімічні речовини. Наприклад, 1-бутен використовується у створенні пластикових матеріалів, таких як лінійний поліетилен низької щільності. 2-бутенові ізомери є надзвичайно цінним вихідним матеріалом для мастильних матеріалів, а також сільськогосподарських хімікатів [4]. У метатезі олефінів 2-бутен реагує з етиленом, утворюючи пропілен [5]. Ізобутен є вихідним матеріалом для бутилкаучуку, метил-трет-бутилового етеру (МТБЕ) та ізооктану. Крім того, синтетичний нафтовий гас (СПК) може бути синтезований шляхом олігомеризації 4-вуглецевих олефінів [6].

Так, при каталітичному перетворенні 1-бутанолу, який є продуктом бродіння вулеводневої сировини, утворюється 2-етилгексанол.

Сьогодні він виробляється в великих масштабах ( $> 2\,000\,000$  т/рік) для використання в багатьох областях.

2-Етилгексанол в основному використовується у формі його вторинних продуктів для наступних застосувань [7]: пластифікатори  $> 75\%$ , 2-етилгексанол акрилат  $14\%$ , мастильні та масляні добавки ПАР  $10\%$ .

Естери 2-етилгексанолу у всьому світі займають  $\sim 35\%$  частки ринку пластифікаторів. Основним продуктом для пластифікатора полі(вінілхлориду) (ПВХ) є біс(2-етилгексил)фталат, [7], також так званий діоктилфталат, що домінує; за ним слідує біс(2-етилгексил)адипат, ді-2-етилгексиладіпат, також діоктиладіпат, трис(2-етилгексил)мелітат, триоктилтримеллітат і ді-2-етилгексилтерефталат. Видатне значення [7] пояснюється його вигідною комбінацією властивостей як пластифікатора (хороші желюючі властивості, низька леткість, висока стійкість до нагрівання та води та відмінні електричні властивості).

Другою великою галуззю застосування є виробництво 2-етилгексилакрилату, який використовується для виготовлення покривних матеріалів (особливо емульсійних фарб), адгезивів, друкарських фарб, просочувальних речовин та реактивного розчинника / зшиваючого агента.

2-Етилгексил нітрат служить поліпшувачем цетанового числа 2-етилгексилфосфати використовуються як добавки до мастил [8].

Дегідратація 1-бутанолу до бутенів є важливим етапом у процесі перетворення 1-бутанолу в реактивне паливо і становить значну частину загальних витрат. Як вихідну сировину можна використовувати розчин 1-бутанолу з високою концентрацією, яка відповідає концентрації бутанолу при бродінні.

Бутен та його ізомери, які традиційно отримують на основі нафтової сировини, – це промислово важливі алкени, які широко використовують як мономери для синтезу полімерів (поліетилену, поліпропілену тощо). Також бутенову фракцію використовують як сировину для одержання ракетного палива [1]. Сьогодні досить перспективною галуззю дослідження є розвиток способів переробки біомаси, з якої можна синтезувати широкий спектр органічних сполук, в тому числі біопаливо і спирти (поліоли), зокрема 1-бутанол.

Отже, дослідження каталітичного перетворення бутан-1-олу з отриманням промислово важливих хімічних речовин, зокрема 2-етилгексанолу, є актуальною проблемою.

**Метою роботи** було отримання базової інформації про вплив експериментальних параметрів, таких як температура реакції, концентрація реагенту на активність каталізатора  $\gamma$ -оксиду алюмінію при дегідратації 1-бутанолу з отриманням промислово важливих хімічних речовин, які є пластифікаторами та доданками до мастил.

**Об'єкт дослідження:** процеси перетворення бутан-1-олу на гетерогенному каталізаторі.

**Предмет дослідження:** цінні хімічні продукти з відновлювальної сировини (бутан-1-олу), зокрема 2-етилгексанол та бутени.

Для виконання роботи були поставлені наступні **завдання**:

- визначення на основі термодинамічних розрахунків оптимальних умов дослідження;
- розроблення експериментальної установки для даного процесу;
- проведення гетерогенно-каталітичних дослідів на гетерогенному каталізаторі;
- аналіз отриманих продуктів реакції;
- аналіз отриманих результатів, на основі яких буде зроблено висновки про можливість одержання хімічних сполук для виробництва пластифікаторів, доданків до мастил та реактивних палив.

**Методи дослідження** – кінетичний, хроматографічний, метод теплової десорбції аргону, метод програмованої десорбції аміаку та діоксиду вуглецю.

**Наукова новизна отриманих результатів.** На підставі проведених термодинамічних розрахунків процесу показано, що високий вихід 2-етилгексанолу та бутенів може бути отриманий при за температур 350-450 °С.

Вперше проведено систематичне вивчення перетворення 1-бутанолу в присутності  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , що виробляється промисловістю під маркою «ALO-B15 глинозем» (Компанія Unikon, Україна).

Вивчено фізико-хімічні властивості каталізатора і показано, що його активні центри є енергетично неоднорідними, а також різними за природою (центри Бренстеда та Льюїса).

Знайдено, що за температури 250°C при відносно високій концентрації бутанолу-1 міжмолекулярна дегідратація двох молекул бутанолу до дибутилового етеру є практично єдиним активним процесом. При температурі вище 400 °С або при низькій концентрації бутанолу-1 відбувається лише внутрішньомолекулярна дегідратація бутанолу до бутенів. У цьому діапазоні низьких концентрації зайняті активні центри віддалені, і утворення дибутилового етеру є неможливим.

Показано, що підвищення температури реакції сприяє десорбції газоподібних продуктів і звільненню сильних кислотних центрів від

води. При збільшенні концентрації бутанолу-1 до 100 об.% і температури до 400°C в продуктах реакції з'являється 2-етилгексанол, який утворюється завдяки реакції кротонової конденсації бутанолу з подальшим гіруванням проміжного продукту.

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані в даній роботі результати можуть стати основою для розробки промислових активних і селективних каталізаторів і будуть основою для подальшої оптимізації виробництва біореактивного палива доданками на основі речовин, що утворюються при каталітичній переробці біомаси.

**Апробація отриманих результатів.** Результати дипломної роботи оприлюднені на Науково-технічній конференції студентів, аспірантів, докторантів та молодих учених «ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ -2020».

# РОЗДІЛ 1

## ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

### 1.1. Продукти відходів біохімічного виробництва

Багато поновлюваних вуглецевих джерел є чудовою сировиною для виробництва спиртів. Більше того, утилізація відходів біомаси матиме особливу цінність завдяки своїм масштабам, доступності, низькій вартості та мінімальному впливу на виробництво продуктів харчування. Біопохідні спирти (і альдегіди) стають все більш важливими через їх зростаючу промислову доступність. За недавнім дослідженням, ринок відновлюваних хімічних речовин, за оцінками, досягне 84,8 млрд. доларів США у 2021 році, причому (біо) спирти сьогодні становлять найбільший сегмент. [9-11]

Їх відновлювані та екологічно безпечні характеристики сприяють розробці нових процесів отримання та утилізації біоспиртів [12]. За короткий час етанол став одним з найвизначніших джерел вуглецю на біологічній основі для виробництва пального та хімічних речовин, і завдяки його потенціалу як відновлюваного палива, його виробництво все ще очікує збільшення [9,10]. Біоетанол зазвичай виробляється ферментацією вуглеводів, таких як крохмаль та цукри (етанол першого покоління) [13]

Для того, щоб бути справді стійким, виробництво хімічних речовин та палива з біомаси не повинно конкурувати з виробництвом продуктів харчування. Тому багато досліджень зосереджено на розробці більш ефективних технологій із недорогих та непродовольчих джерел біомаси. Повідомляються про перспективні результати виробництва етанолу з целюлозних (друге покоління) та водоростей (третє покоління) сировинних ресурсів [14]. Поряд з етанолом під час бродіння також утворюються вищі спирти, що містять від 3 до 5 атомів вуглецю. Цю суміш часто називають «сивушною олією» через маслянисту консистенцію важчої фракції сполуки, отриманої після перегонки [15]. Як правило, ці сивушні спирти вважаються відходами при виробництві біоетанолу і часто спалюються як паливо дистиляційних колон. Однак через їх потенціал

як відновлюваного палива та вихідної сировини для синтезу важчих оксигенатів інтерес до цих вищих спиртів зростає. Сьогодні проводяться дослідження оптимізації виробництва та валоризації цих вищих спиртів. Біохімічне виробництво н-бутанолу та інших сивушних спиртів може бути збільшено за допомогою метаболічної інженерії [16]

та адаптованої конструкції реактора [17]

Левулінова кислота може бути синтезована за допомогою кислотного каталізу вуглеводних сировинних ресурсів, таких як лігноцелюлоза.

Далі левулінова кислота може бути гідрогенізована, що зазвичай призводить до утворення  $\gamma$ -валеролактону та 2-метилтетрагідрофурану, але більш високий тиск  $H_2$  також призводить до утворення спиртів  $C_4$  та  $C_5$ , таких як 1-пентанол, 2-пентанол, 1,4-пентандіол та 2-бутанол [18]. Сьогодні біодоступність спиртів  $C_6$  обмежена. Хоча сивушне масло при бродінні містить фракції спиртів  $C_3$ ,  $C_4$  і  $C_5$ , воно не є життєздатним джерелом гексанолів.

Менші жирні спирти ( $C_{8-16}$ ) зазвичай отримують з кокосової та пальмової олій, тоді як довші спирти ( $C_{18-22}$ ) отримують, зокрема, з ріпакової та соєвої олій [19]. Останні розробки також повідомляють про метаболічну інженерію як інструмент для мікробіологічного виробництва жирних спиртів, кислот або естерів [20]. Як правило, цукри використовують як первинну сировину, але за допомогою метаболічної інженерії можна також експресувати ферменти, що забезпечують перетворення менш зручних джерел вуглеводів, таких як геміцелюлоза [20]. У процесі MixAlco [21] широкий спектр матеріалів, що біологічно розкладаються, анаеробно засвоюється сумішшю мікроорганізмів, які виробляють з сировини короткі карбонові кислоти. Карбонові кислоти постійно нейтралізуються до відповідних солей, термічно перетворюються в кетони і згодом гідруються, утворюючи суміш вторинних спиртів, що містить до 13 атомів вуглецю.

Біоконверсія лігноцелюлози в бутанол забезпечує стійкий та економічний спосіб отримання бутанолу з сировини за допомогою біотехнології. Розвиток більш ефективних мікробних штамів та збільшення виходу бутанолу з





бута-1,3-дієну, бутанолів, каучуків, мастил, поверхнево-активних речовин (ПАР) тощо [25].

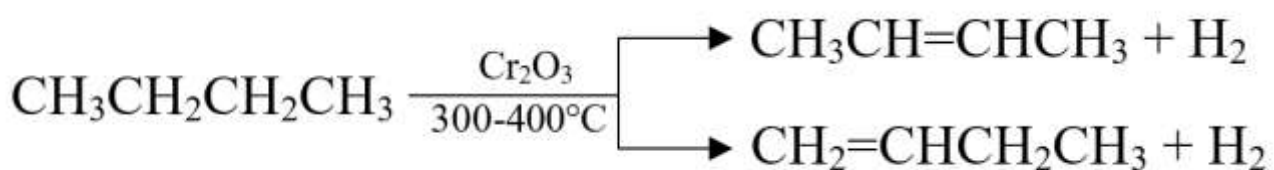
Наприклад, 2-метилпропен є ключовим попередником численних рафінованих хімічних речовин та органічних хімікатів. Завдяки наявності його реакційноздатного подвійного зв'язку 2-метилпропен може брати участь у багатьох видах хімічних реакцій, внаслідок чого утворюється велика різноманітність продуктів [26].

2-Метилпропен широко застосовується для отримання проміжних сполук в органічному синтезі (наприклад, 1-третбутоксиметан; 1-третбутоксietан; та інші 1-третбутоксiалкани [27], які підвищують октанове число бензину. 2-Метилпропен також є чудовим алкілюючим агентом алканів, завдяки чому одержують розгалужені вуглеводні як цінні суміші палива для двигунів. Не можна не згадати реакцію полімеризації, під час якої з 2-метилпропену можна отримати бутиловий каучук або при подальшій реакції, мономери, такі як метилметакрилат і терефталева кислота, які використовуються в хімічній промисловості для виробництва полімерів.

Алкени отримують виділенням їх із продуктів крекінгу нафти та природного газу або дегідруванням алканів.

Основним промисловим методом отримання алкенів є каталітичний і високотемпературний крекінг вуглеводнів нафти та природного газу. Таким чином добувають більшу частину етену, пропену, бутенів.

Дегідрування алканів. є ще одним із промислових способів отримання алкенів. Для запобігання розриву С–С зв'язків реакцію проводять за температури 350-450°C. При цьому використовують такі каталізатори як: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (найбільш поширений) алюмомолібденові і алюмоплатинові.



### 1.3. Спирти Гербе на біологічній основі

Реакція Гербе, як описано у 1899 р. у французькому журналі *Comptes Rendus*, [28], була названа на честь її винахідника Марселя Гербе. Реакція є конденсацією двох спиртів до остаточного спирту «Гербе» з виділенням води, як показано на схемі 1.

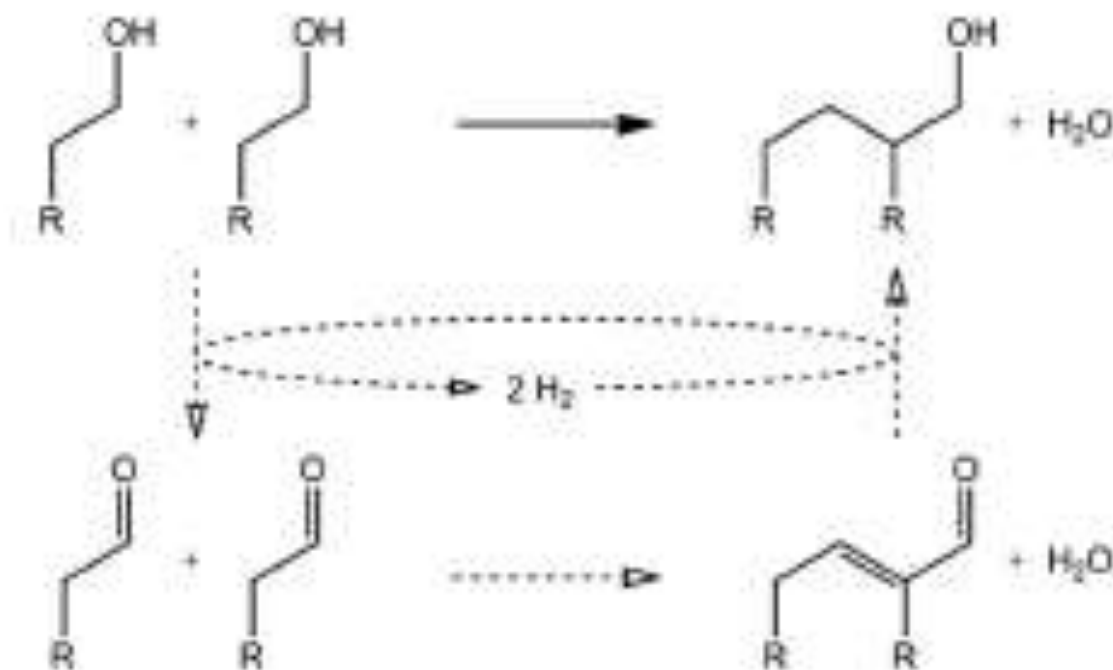


Схема 1. Схематичне представлення реакції Гербе для первинних спиртів

Косметичні пом'якшувальні речовини, які виготовлені зі спиртами Гербе, демонструють хорошу проникність кисню завдяки розгалуженню спиртів. Це є важливою властивістю для нанесення на шкіру. Більше того, оскільки спирти повністю насичені, вони демонструють відмінне окиснення та стійкість кольору і не прогіркають.

Через розгалуження вони менш в'язкі, ніж їх лінійні еквіваленти, що є бажаною властивістю ПАР у ряді детергентних композицій, де бажана низька температура.

Нарешті, завдяки унікальному положенню розгалужень, спирти Гербе краще біологічно розкладаються, ніж синтетичні розгалужені спирти, особливо

коли розгалуження є з парної кількості атомів вуглецю. Протягом останніх трьох десятиліть було вивчено і запропоновано численні каталітичні системи, що сприяють перетворенню та селективності реакції Гербе, більшість із них засновані на гомогенних та гомогенних / гетерогенних системах. Новим фактором вивчення та використання реакції Гербе є потенційне використання оксигенатів на біологічній основі. У наш час доступність відновлюваних спиртів легко зростає, відкриваючи нові можливості для хімії Гербе. [28]

Через зростаючу доступність коротких біоспиртів, таких як етанол, зростає і поновлюється інтерес до реакції конденсації Гербе. Багато публікацій зосереджуються на самоконденсації етанолу для виробництва н-бутанолу та вищих спиртів Гербе [29].

Подібно етанолу, н-бутанол може використовуватися як відновлюване паливо, проте в порівнянні з етанолом він має вищу густину енергії, меншу леткість і меншу схильність до поглинання води. З іншого боку, метанолу не вистачає другого атома вуглецю і він не може самоконденсуватися за конденсацією Гербе. Тому його часто застосовують у реакції Гербе з етанолом або н-пропанолом для одержання ізобутанолу, продукту, який можна переробити в ізобутен та метил-трет-бутиловий етер [30].

Останній часто використовується як паливна добавка для збільшення октанових чисел [31]. Бутанол також може служити джерелом C<sub>4</sub>-олефінів. Бутени, які отримані дегідратацією бутанолу, можуть бути перетворені у більш цінні молекули, такі як 1,3-бутадиєн, [32] ароматичні речовини, [33] або біопаливо [34]. Вищі спирти, такі як н-бутанол, також можуть бути модернізовані до більш цінних оксигенатів. Наприклад, самоконденсація за Гербетом н-бутанолу утворює 2-етилгексанол (2ЕГ), промислово найважливішу сполуку в групі «спиртів-пластифікаторів» [35]. В основному застосовується при синтезі полімерних добавок, напр. як естер фталату у застосуваннях ПВХ, надаючи полімеру поліпшену гнучкість та довговічність. Однак розгалужений спирт також має безліч інших застосувань як розчинник і пом'якшувальний засіб, або як ароматизатори [36].

Порівняно з процесом промислового синтезу, в якому пропен гідроформулюється до бутиральдегіду, а потім конденсується в альдолю, а далі наступне гідрування і конденсація за Гербетом н-бутанолу забезпечує поновлюваний шлях для виробництва 2-етилгексанолу та інших "пластифікаторних спиртів" із вищих спиртів [37].

Що стосується альдегідів і кетонів, що утворюються при перетворенні біомаси, їх можна або спочатку гідрувати до спиртів, або зв'язати безпосередньо конденсацією альдолю, пропускаючи тим самим перший етап дегідрування каскаду реакцій Гербе. Це дозволяє безпосередньо модернізувати змішані вихідні сировини, такі як ферментаційні суміші АВЕ (ацетон, н-бутанол та етанол) [38] або потоки продуктів MixAlco [39], без необхідності проміжних стадій гідрування. Об'єднання ферментації та хемокаталітичної конверсії може бути легко досягнуто, наприклад шляхом безперервної екстракції. Конденсація цих оксигенатних сумішей над катализаторами типу Гербе може призвести до змішаного біопалива з підвищеною густиною енергії, меншою схильністю до поглинання води та меншою леткістю. Завдяки вищій швидкості алкілування ацетону порівняно з конденсацією Гербе, основними продуктами конденсації АВЕ є аліфатичні кетони, що містять до 11 вуглеводнів.

Заміна ізопропанолу ацетоном призводить до більшого відновлення оксигенатів, але через меншу концентрацію ацетону в реакційній суміші також утворюються відновлені оксигенати з  $C_{12+}$  завдяки конденсації за Гербетом реагентних спиртів. Ретельний підбір реагентної суміші дозволяє вироб

ляти різні види біопалива або спеціальних хімічних речовин більш контрольовано. У 1899 р. Марсель Гербет повідомив про конденсацію первинних спиртів при нагріванні у присутності їх алкоксидів натрію [28]. З тих пір у патентній та відкритій літературі застосовується багато різних каталітичних систем та умов реакції. Спочатку як попередник використовували металевий натрій, який у присутності спиртів перетворюється на алкоксиди натрію, однак дорогий та реакційноздатний метал натрію важко обробляти, і

його часто замінюють більш дешевими гідроксидами лугів технічного класу. Видалення води регулярно застосовується для підвищення як конверсії, так і селективності. Дуже мало

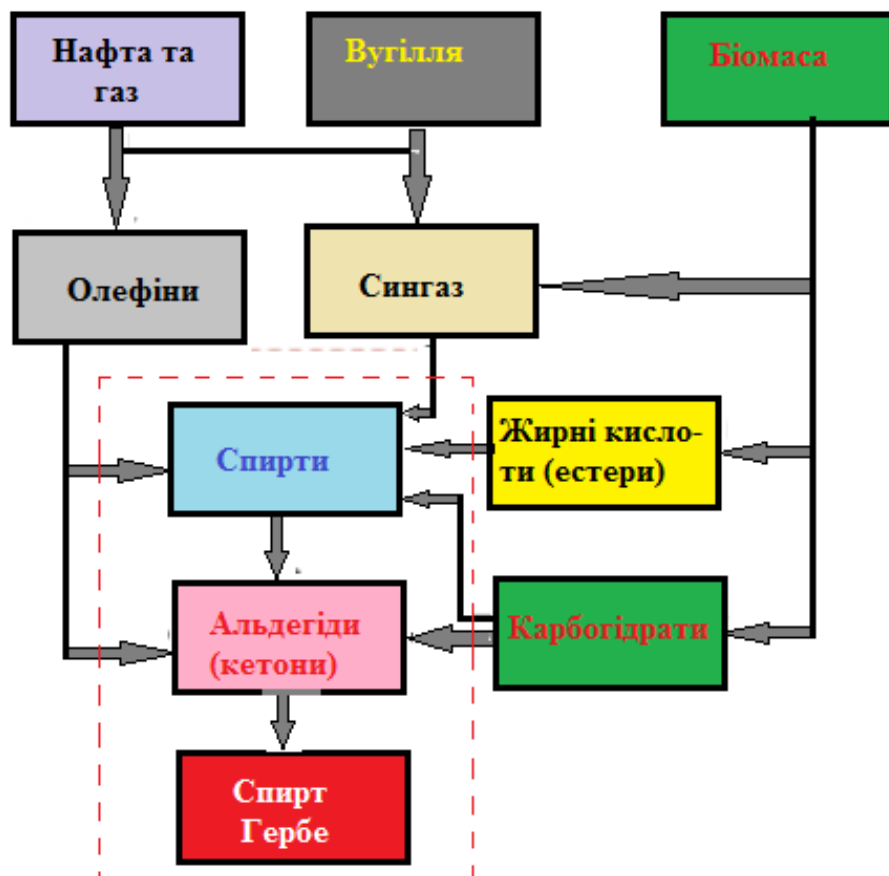


Рис. 1.1. Огляд джерел нафти і газу, вугілля та біомаси для виробництва спиртів Гербе [37]

посилань повідомляють про пряму конденсацію спиртів з використанням виключно основного каталізу. У цих випадках потрібні або високі температури, або карбонільні промотори разом із інтенсивним видаленням води.

З гідроксидом калію було отримано значне перетворення 79%, і відновлення продуктів реакції було легким, оскільки ні карбонової кислоти, ні кетону не утворювалось. Подібним чином, Гаст та ін. [40] успішно використовували комбінацію гідроксиду калію та сполук бору для реакції Гербе ненасичених жирних спиртів, таких як спирти, що отримані з сої та лляної олії.

Після реакції при 300 °С протягом 3 - 4 годин обидва спирти дають суміш конденсованих спиртів із середньою молекулярною масою 720–860 Da. Лише невеликі кількості етерів, естерів або карбонільних сполук були присутніми в кінцевому продукті або спирті. Також застосовували гідроксиди лугів без сполук бору в інтервалі температур 200–300 °С [41].

Використання менше 3 мол.% сильних гідроксидів лугів (KOH, NaOH) призвело до селективності до 91%, коли вода безперервно видалялася азеотропною дистиляцією.

Максимальний вихід, отриманий у патенті, становить 64%. Збільшення кількості каталізатора KOH благотворно впливає на швидкість реакції, але супроводжується утворенням більш небажаних побічних продуктів.

Завданням Міллера та Беннета було здійснити реакцію Гербе без використання доданого лужного металу або гідроксиду лужного металу [42].

Поєднуючи каталітичну кількість фосфатів із CaO як абсорбентом води, деякі приклади показують низьку кількість побічних продуктів кислоти або естеру.

З фосфатів, що використовуються, переважними є орто- та пірофосфати, оскільки полі- та мета-фосфати є занадто кислими. Дегідрування зазвичай вважають стадією, що визначає швидкість реакцій в рідкій фазі, пояснюючи високі температури реакції (300 °С) у щойно обговорених посиланнях. Хоча більшість представлених далі каталітичних систем використовують сполуку перехідних металів як каталізатор дегідрування, кілька порівняно недавніх винаходів засновані на відкритті, що ненасичені реагенти сприяють швидкості реакції. Янг та ін. [43] використовували суміші реагентного спирту разом з альдегідами, як насиченими, так і ненасиченими, або аліловими спиртами. З алкоксидом металу як єдиним каталізатором для отримання відповідного виходу (53%) при температурах до 100–220 °С.

Усунення потреби в перехідному металі при цих температурах є суттєвою перевагою. Алкоксидний каталіз відновлює ненасичений димер-альдегід або до алілового димерного спирту або до насиченого димер-альдегіду, тоді як він

утворює новий альдегідний мономер. Крім того, ізомеризація аллілового димерного спирту до насиченого димерного альдегіду також каталізується алкоксидом, який, по суті, діє як каталізатор переносу водню, поряд із типовою активністю для конденсації альдолю. Зовсім недавно Waykole та співробітники [44] підготували спирти Гербе шляхом самоконденсації лінійних жирних спиртів, починаючи від н-октанолу та н-додеканола.

Замість каталізатора перехідного металу в реакційне середовище додавали гептаналь, який функціонував як промотор карбонілу. Реакцію проводили при температурі дефлегмації відповідного спирту (до 195 °С для н-октанолу) у присутності 3 моль.% КОН. Утворену воду видаляли азеотропною дистиляцією за допомогою апарату Діна-Старка. Спирти Гербе C<sub>16</sub>, C<sub>20</sub> та C<sub>24</sub> отримували з приблизно 70% конверсією через 9, 6 та 4 години відповідно. Концентрація спиртів Гербе в кінцевій реакційній суміші становила понад 70 мас.% для продуктів C<sub>16</sub> і C<sub>20</sub> та 64 мас.% для продуктів C<sub>24</sub>.

#### 1.4.1. Гомогенні основні та перехідні метали

Поруч із основною сполукою більшість каталітичних систем використовують сполуки металів для прискорення стадій дегідрування та гідрування на стадії Гербе. Запатентовано багато комбінацій сильних лужних гідроксидів з гомогенними перехідними металами: іони заліза, [45] Pd(II) алкілкарбоксилати, органічних сполук срібла [46]] та цинку [47] металів платиного ряду, [48] і Cr(III), Mn(II), Fe(II), Pb(II) та Co(II) солі [49]. Патент Cull та співавт. [45]] ілюструє емпіричний характер каталізатора реакції, коли 0,1–0,5 мас.% іонних промоторів, зокрема іонів заліза, прискорюють процес конденсації у три рази у присутності NaOH, майже не впливаючи на селективність. Близькоспоріднені матеріали, такі як іони заліза, були визнані неефективними або недостатньо ефективними. Коли у присутності каталізатора лужного металу певні сполуки паладію використовуються як єдині каталізатори, може бути отримано значно покращена швидкість реакції.

Наприклад, лише 5 ppm PdCl<sub>2</sub> може зменшити час з 7,25 год до 30 хвилин [46]. У нещодавньому патенті BP Biofuels іони перехідних металів групи VIII (Fe, Ru та Os) з фосфіновими лігандами використовуються у поєднанні з основою [47]. Описані тут каталітичні композиції можуть бути отримані в умовах більш низького парціального тиску водню. У цьому прикладі процес конверсії здійснюється при парціальному тиску водню менше одного бар, на відміну від патенту Mitsubishi [48], де більш високі парціальні тиски водню застосовуються з фосфінами металів з групи VIII в X.

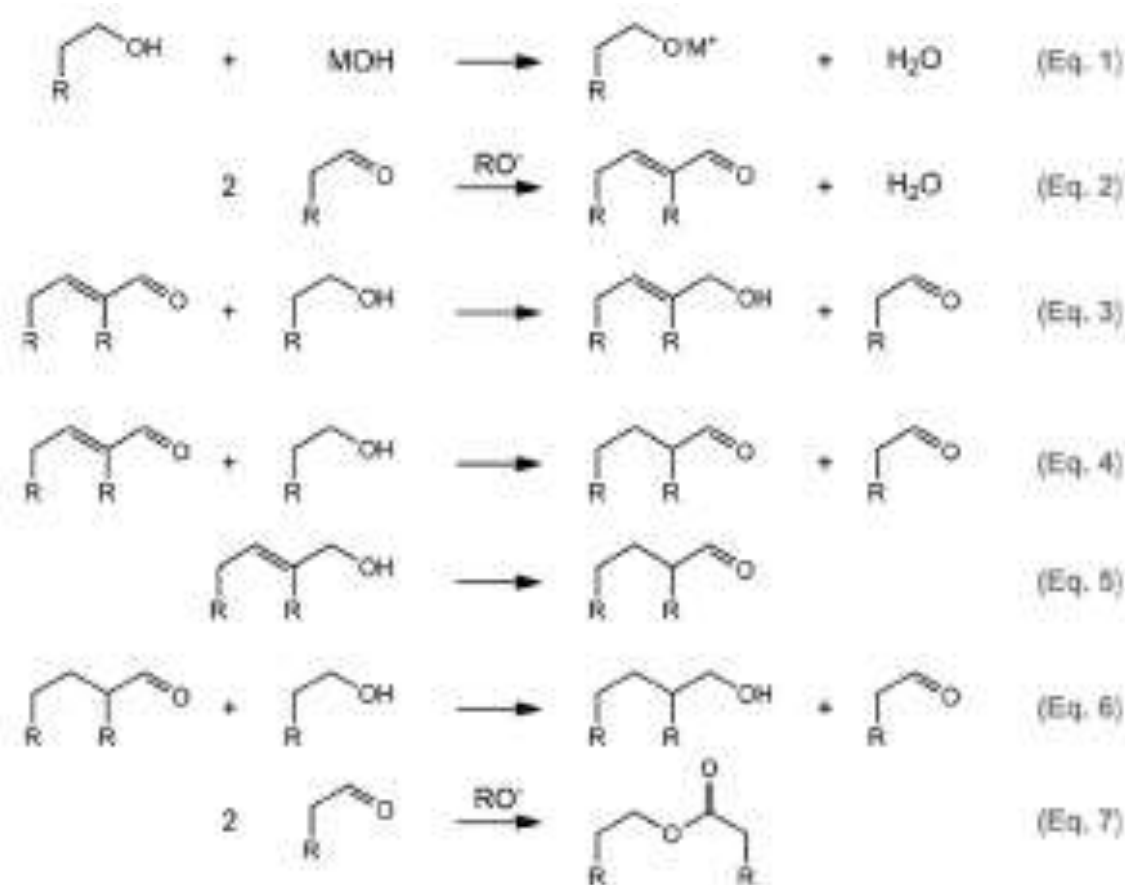


Схема 2. Стадії реакції в механізмі конденсації Гербе згідно з Янгом та співавт. [48]

Гомогенні каталізатори перехідних металів також досліджували Грегоріо та ін. [49].

Вони використовували кілька комплексів фосфіну (Rh, Ru, Ir, Pt, Pd та Au) для самоконденсації н-бутанолу у присутності бутоксиду натрію при помірній



температурі 110–140 °С та атмосферному тиску. Незважаючи на те, що всі каталітичні системи з часом втрачали активність, виявилось, що Rh та Ru системи є найбільш стабільними. Поліпшена каталітична активність, яку виявляють родієві попередники, корелювала з легким видалення водню від спирту комплексами RhIII, RhI та Rh0, які утворюють стійкі гідриди металів. Насправді комплекси на основі Pd та Au були визнані неактивними через труднощі утворення гідриду металу під час реакції. Берк та ін. використовували Rh-комплекси разом з алкоксидами для вивчення ролі різних каталізаторів у конденсації первинного, а також вторинного спиртів.

Отримані ними результати вказують на те, що Rh сприяє початковій стадії дегідрування, тоді як алкоксид сприяє конденсації альдолю та відновленню реакційних проміжних речовин, що збігається зі стадіями реакції на схемі 6. Вода, як видається, має дезактивууючий ефект на каталітичну систему і її потрібно було видаляти. Гідроліз алкоксиду утворює гідроксиди лугів, які каталізують утворення карбонових кислот та естерів за допомогою реакцій Тищенко або Канніцаро. Також було виявлено, що комплекси іридію є дуже ефективними при каталізації реакції Гербе різних первинних спиртів (від н-бутанолу до н-додеканола) у присутності КОН або трет-БуОК, і використовуючи алкен як акцептор водню. [50]. На відміну від каталізаторів на основі родію, вивчених Burk et al., [51]. Ірідієві комплекси залишалися активними навіть без видалення води та з КОН замість алкоксидів калію. Однак 1,7-октадієн використовували як акцептор водню, сприяючи дегідруванню з метою отримання високих виходів спиртів Гербе, і реакція проходила при 120 °С з реагентами, які розведено в п-ксилолі. За цих умов було отримано високий вихід димерних спиртів. Використовуючи типи комплексів Ir –фенантролін, Хи та співавт.[52] не потребували акцептора водню для досягнення високої селективності щодо реакцій Гербе при конденсації етанолу та н-бутанолу з КОН, навіть у присутності води. Фуджіта та ін. [53] також повідомляють про використання ірідієвого комплексу як ефективного каталізатора для β-алкілування вторинних спиртів первинними спиртами при 110 °С у присутності

NaOH або NaOtBu. Більше того, досліджувана система не вимагає додавання додаткового акцептора або донора водню. Було продемонстровано, що електронні та стеричні ефекти ліганду є важливими для роботи комплексу Ir як каталізатора переносу водню [54]

Висока селективність щодо н-бутанолу, а саме. 94% при конверсії 20%, також було досягнуто при використанні комплексу фосфіну Ru та EtONa для самоконденсації етанолу без розчинника. Каталізатор демонструє значний контроль над реакцією конденсації альдолю, віддаючи перевагу утворенню димерних продуктів порівняно з наступними реакціями. Наразі більшість гомогенних каталітичних систем, описаних у літературі для синтезу вищих спиртів, базуються на комплексах Ru або Ir. Загалом, було встановлено, що ці каталізатори є дуже ефективними для перехресної конденсації багатьох різних типів первинних та вторинних спиртів.

У 2011 році Сайто та ін. [55] повідомили, що порівняно проста система CuI / H<sub>2</sub> / NaOH змогла каталізувати перехресне сполучення різних спиртів, демонструючи широкий набір субстратів з найкращою практичністю для селективного синтезу вищих спиртів. Оптимальні умови реакції були встановлені наступним чином: 100 мол.% спирту 1, 100 мол.% спирту 2, CuBr (0,2 мол.%), H<sub>2</sub> (1 атм.), NaOH (4 мол.%) та п-ксилол як розчинник, при 135 °С. Слід зазначити, що ці реакції включають вторинний або кон'югований алкоголь, отже, полегшуючи стадію дегідрування при 135 °С. Автори описують типи переносного гідрування Меєрвайна – Пондорфа – Верлі та Оппенауера, при яких реагент-спирт одночасно дегідрується, тоді як ненасичений продукт альдолю відновлюється. Під час реакції каталізатор не відновлюється

Використовуючи комплекси MeONa, Pd (0) та Pd(II), виявлено неабияку активність при утворенні ізобутанолу з метанолу та н-пропанолу. Ступінь окиснення попередника паладію виявилася незначною щодо його активності. Однак під час реакції спостерігався твердий осад, і результати свідчать про те, що гомогенні та гетерогенні комплекси в рівновазі один з одним вносять свій вклад у каталітичну активність. Такі самі спостереження були зроблені для

комплексів фосфіну Pd при самоконденсації н-бутанолу з BuONa. Комплекси продемонстрували хорошу активність, але під час реакції утворилася чорна тверда речовина, ймовірно, що складається з Pd (0) [28]. Автори розглядають можливість того, що дезактивація каталізаторів Pd, про яку повідомляють Грегорі та ін. [49], може бути зумовлена нижчою температурою (120 °C), при якій проводили реакцію.

Подібно до Pd- попередників, Барк та ін. [92] помітив утворення гетерогенної фази при використанні Rh-комплексів. Лише за наявності цієї негомогенної фази система виявляла хорошу активність щодо конденсації Гербе. Синтез спиртів з більшою молекулярною масою (C<sub>16+</sub>) за реакцією Гербе в основному описаний у патентній літературі, оскільки утворені таким чином β-розгалужені первинні спирти мають велике практичне значення для виробництва миючих засобів, спиртів, мастильних матеріалів та засоби особистої гігієни.

#### **1.4.2 Гомогенні основні та перехідні метали**

У промисловому виробництві спиртів Гербе використовуються гомогенні каталізатори з такими недоліками, як очищення продукту, відновлення та вартість каталізатора та обробка відходів. Як альтернативний спосіб усунення цих недоліків повідомляється про змішані гомогенні та гетерогенні системи для синтезу вищих спиртів. Тому багато досліджень зосереджуються на гетерогенізації каталітичних систем. Ці змішані каталітичні системи, як правило, складаються з одного гетерогенного каталізатора дегідрування-гідрування, доповненого наявністю гомогенної основи (наприклад, лужних і лужноземельних гідроксидів). Прикладами гетерогенних каталізаторів, описаних у патентній літературі, є ZnO, [56] ] PbO, NiO, Pd, PbSiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> або PbZrO<sub>3</sub>, [57] та нанесені металеві каталізатори, такі як Pt / C або Pd / C [58]. Нанорозмірні оксиди металів дають дуже високий вихід (92%) та селективність

(96%) після очищення [59]. У відкритій літературі описані гетерогенні каталізатори на основі Cu, Ni, Rh, Ru, Pd та Ir. [60]

Селективний синтез ізобутанолу із сумішей метанол/н-пропанол та метанол/етанол був ретельно досліджений Карліні та співавт. [37]. Автори досягли значного виходу (до 77%, через 6 годин при 200 °C) і майже повної селективності до ізобутанолу, використовуючи хроміт міді або нікель на кизельгурі разом з MeONa. Висока селективність обумовлена тим, що ізобутанол не переходить до подальших реакцій конденсації, оскільки йому не вистачає другого атома водню на  $\alpha$ -вуглеці, який необхідний для конденсації альдолю. Більш висока температура до 220 °C або вищий коефіцієнт MeONa/Cu збільшують продуктивність. Заміна атмосфери  $H_2$  на  $N_2$  також призвела до значно вищої продуктивності, підтверджуючи, що дегідровання спирту є стадією, що визначає швидкість в застосованих умовах. Потрібен великий надлишок MeONa, оскільки вода утворюється в реакції конденсації та дезактивує основний каталізатор шляхом гідролізу.

Проте вилуговування міді з хроміту міді не спостерігалось, що підтверджувало виключно гетерогенну активність. Ця ж група авторів також повідомляла про селективний синтез 2-етил-1-гексанолу (2ЕГ) шляхом самоконденсації н-бутанолу в присутності каталізаторів на основі гомогенної та гетерогенної систем паладію, а також хроміту міді та BuONa. Використовуючи Pd/C разом з BuONa, після реакції протягом 12 год було досягнуто перетворення н-бутанолу до 43,3%, підтримуючи повну селективність до 2ЕГ. Тим не менше, високе вилуговування паладію під час реакції (близько 50% вихідного каталізатора Pd) зменшує інтерес до перспектив промислового застосування. Коли тестували систему хроміт Cu/BuONa, загальна селективність до 2ЕГ була збережена. Конверсія була обмежена гідролізом основного компонента завдяки воді, що утворюється в процесі. Незважаючи на те, що присутність CaO як поглиначка води демонструє певне покращення каталітичних показників, найкращу конверсію н-бутанолу було отримано

шляхом підвищення температури реакції до 280 °C (61% після реакції протягом 6 годин).

Барк та співавт. [51] засвідчили синергетичну взаємодію металу з основним компонентом, коли проводили самоконденсацію н-бутанолу до 2-етил-1-гексанолу при низьких температурах у присутності Rh/C та бутоксиду натрію. Було зроблено висновок, що початковий етап дегідрування вимагає каталізу як перехідного металу, так і основи, тоді як  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичений альдегід, отриманий в результаті конденсації альдолю, може бути відновлений до спирту Гербе двома шляхами; один стимулює лише основа, а інший характеризується послідовною участю обох каталітичних компонентів.

Chi et al. [52] показали гетерогенізацію гомогенних комплексів Ir – фенантролін як підходящий спосіб отримання високоактивного каталізатора для синтезу 2-етил-1-гексанолу. Насправді самоконденсацію н-бутанолу проводили у водній фазі, використовуючи КОН як основи. Гетерогенний каталізатор готували шляхом іммобілізації та піролізу генерованих на місці комплексів Ir – фенантролін, нанесених на вуглець (5 мас.% Ir). Каталізатор був високо стабільним, і після п'яти послідовних каталітичних циклів не спостерігалось втрати активності та вилуговування Ir.

Через 16 годин було отримано близько 42% конверсії та 37% виходу. Ще один гетерогенний каталізатор Ir повідомляють Кано та співавт. [60] який приготував каталізатор IrO<sub>2</sub> на основі магнетиту. Цей багаторазовий гетерогенний каталізатор використовували для перехресного алкілування первинних спиртів з використанням КОН як основи та толуолу як розчинника. Був досліджений широкий спектр ароматичних первинних спиртів, що дало вихід від 71 до 98% після реакції протягом 5 днів. Після видалення каталізатора з реакційного середовища (за допомогою магніту) та промивання його толуолом каталізатор повторно застосовували до десяти разів, який практично не втрачав своєї активності. Незважаючи на те, що 3,3% від початкової кількості іридію вимивалось, жодних суттєвих модифікацій щодо поверхневих властивостей каталізатора не виявлено. Крім того, холостий тест

без твердого катализатора показав, що реакція не перебігає шляхом вимивання іридію в органічне середовище. Слід зазначити, що в цих реакціях завжди беруть участь найбільш реакційноздатні спирти, отже, полегшують стадію дегідрування при 110 °С. Намагаючись зменшити утворення карбонової кислоти та підвищити активність катализатора щодо алкоксидів та гідроксидів лугів, перші публікації описують використання більш слабких основ, таких як карбонати або фосфати, у реакціях Гербе в рідкій фазі. Дворніков і Фаррар [61] використовували карбонат калію разом з безводним оксидом магнію та хромітом міді при конденсації етанолу при 230 °С. Через 8 годин конверсія залишалася на рівні 20%. Молярна селективність до карбонових кислот становила менше 5%. На відміну від додавання свіжого катализатора, саме видалення води дистиляцією дозволило подальшу реакцію спирту-реагенту, отже конверсія подвоїлася. Про інший згубний вплив води опублікували Міллер і Беннетт [62]

Використовуючи трикалій фосфат разом з оксидом кальцію та активованим порошком міді при конденсації н-бутанолу при 300 °С, автори досягли 42% конверсії при селективності 76% через 4,5 години. Хоча фосфат трикалію виявився активним катализатором і утворення кислоти було зменшено, видалення води азеотропною дистиляцією ще більше зменшило утворення кислот. Молярна селективність щодо небажаної кислоти була зменшена приблизно з 20% до приблизно 10%. Застосування трифосфату калію з катализаторами дегідрування Cu та Ni – Cu також було опубліковано тими ж авторами в кількох патентах [62].

Щодо катализатора (де)гідрування, газоподібні продукти, такі як H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO і CH<sub>4</sub>, утворювалися, особливо на RANEY® Ni. За допомогою CuCrO<sub>4</sub> це розкладання було мінімізовано. Као Corporation виявила, що комбінація міді та нікелю на нанесеному катализаторі краща, ніж хромат міді або нікель RANEY®. [166]. Швидкість реакції на одиницю маси металу була в кілька разів вищою на катализаторах Cu – Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cu: Ni = 1: 9 - 9: 1; 10–60 мас.% металів), що дозволяє проводити реакцію при більш низьких температурах. Як наслідок,

утворення побічних продуктів солі карбонової кислоти (утворення мила) було зменшено і отримано високий вихід понад 85%. Фірмою Шеврон [63] також виявлено, що фізична суміш металевих порошоків Ni та Cu є корисною для конденсації змішаних спиртів. Навіть із застосуванням каталізатора дегідрування реакція Гербе іноді ще більше прискорюється додаванням промоторів карбонілу. Після завершення реакції спирти, алкоксиди та гідриди також можуть бути використані для зниження рівня ненасичених сполук та карбонілів [64].

Використання гомогенних основ створює деякі наслідки для промислового застосування, такі як стабільність каталізатора дегідрування, корозія корпусу реактора та інтенсивне очищення продукту.

Вилуговування (тобто утворення в реакціях розчинних компонентів, які важко відновити при переробці) - проблема, з якою стикаються при каталізаторах дегідрування на основних центрах. Оксиди міді, цинку та свинцю, як правило, вимиваються, а у випадку оксидів свинцю спікання та утворення твердих кульок також може бути проблематичним [65].

Кілька патентів Хенкель приділяють увагу процесу очищення. Малорозчинне мило видаляють фільтруванням, центрифугуванням або екстракцією, а потім дистиляцією [57]. Однак під час фільтрації виходить фільтруючий пиріг, що призводить до збільшення відходів. Описане вилучення водою призводить до сильно забруднених металами стічних вод.

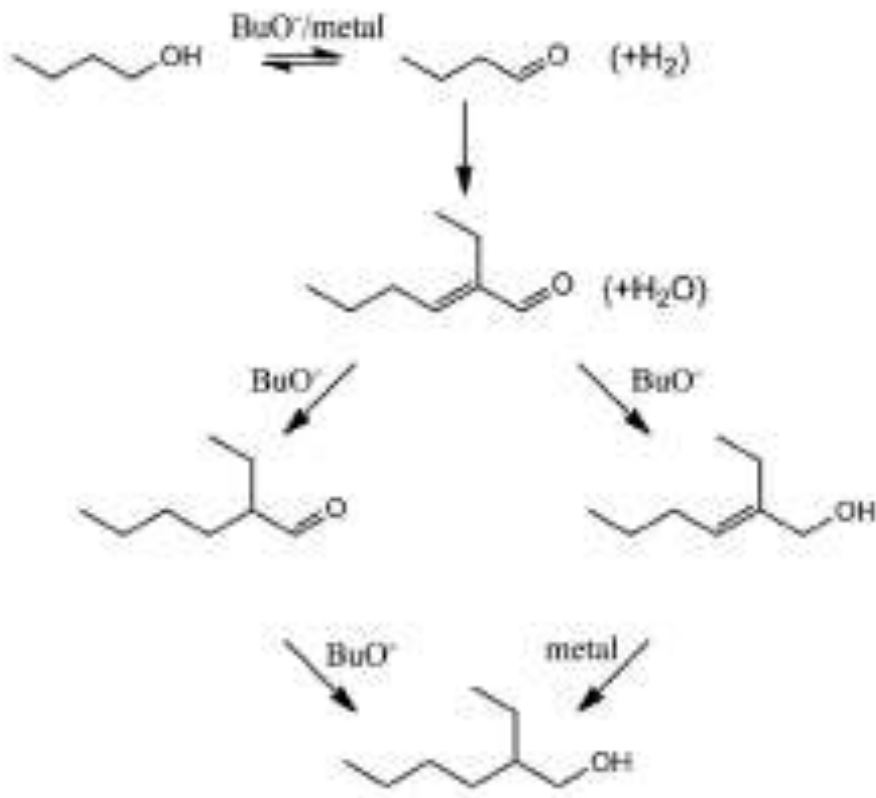


Схема 3. Схематичне зображення механізму реакції, описаного Карліні та співавт. [30] для самоконденсації н-бутанолу у присутності BuONa.

В іншому патенті [66] спирти конденсуються у присутності лужних та / або важких металевих каталізаторів при високій температурі, тоді як вода видаляється з реакції, завдяки чому продукт безпосередньо відокремлюється від реакції дистиляцією, без додаткових процесів очищення та забезпечення безметалевих та безмільних спиртів Гербету. Також був розроблений процес, що використовує дистиляцію щонайменше з двома стадіями для отримання високочистих спиртів Гербе [67]

### 1.4.3. Гетерогенні системи

Використання гомогенних основ в реакції Гербе передбачає ретельне очищення потоку продукту, а також відновлення основної сполуки разом з обробкою відходів. Крім того, ці основи спричиняють вимивання металів та корозію корпусів реакторів і часто дезактивуються утвореною водою, що призводить до неповних перетворень та утворення побічних продуктів. Для розробки



економічно ефективних виробничих процесів спиртів Гербе потрібно використання твердих кислотно-основних каталізаторів. Повністю гетерогенні каталітичні системи легко відокремлюються від реакційної суміші, не викликають корозії та вилуговування металів і в ідеалі можуть бути використані багаторазово без значної регенерації. Вони можуть бути закріплені в шарі каталізатора, що полегшує безперервну роботу, наприклад у простій установці реактора з нерухомим шаром каталізатора.

Це дозволяє полегшити інтеграцію з наступними стадіями після обробки, такими як додатковий етап гідрування або очищення дистиляцією. Виконання реакції в паровій фазі дозволяє досягти більш високих температур без накопичення тиску, що, як правило, накладає практичні обмеження на системи рідкої фази. При високих температурах, як правило, 350–450 °С, основний каталізатор також каталізує реакції дегідрування та гідрування. Тому в багатьох публікаціях, що описують високотемпературні (> 300 °С) парофазні реакції, не повідомляється про використання каталізаторів перехідних металів. З іншого боку, у кожній публікації, що повідомляє про гетерогенні реакції Гербе в рідкій фазі, застосовується каталізатор перехідного металу.

**MgO.** Різні основні оксиди досліджувались як гетерогенні каталізатори реакції Гербе. MgO на сьогоднішній день є найбільш вживаним завдяки своїй чудовій активності та селективності і часто служить еталонним каталізатором. У ряді публікацій описується використання MgO в парофазних реакціях без каталізатора перехідного металу.

Згідно з дослідженнями Уеда [68]], який вивчав перехресну конденсацію метанолу з різними первинними спиртами, конденсація Гербе відбувається, оскільки основна поверхня сприяє як конденсації, так і зсуву гідридів, полегшуючи утворення насичених вищих спиртів. Цікаво відзначити, що така багатоступенева реакція легко перебігає на оксидній поверхні, і що, зокрема, MgO має високу здатність отримувати повністю гідровані вищі спирти. При температурі 380 °С була отримана селективність до 80% для перетворення 50%. MgO також застосовували у пароконденсатній самоконденсації пропанолу.

Нду і Ковілем [69] в результаті реакції як основні продукти отримували 2-метилпентанол та пропіональдегід. Введення водню до і під час реакції посилювало селективність каталізатора до 2-метилпентанолу. Найвища селективність (69%) була досягнута в присутності водню при 450 °С з перетворенням пропанолу 24%. Потрібно зауважити, що для каталізації переносу водню застосовуються високі температури. 300 °С, як видається, є мінімальною температурою, при якій повідомляється про виявлену активність реакції Гербе для каталітичних систем, що складаються виключно з MgO [70]. Модифікація поверхні MgO лугами, лужноземельними або перехідними металами не призвела до збільшення швидкості сполучення. Додавання Ni до MgO, нанесеного на активоване вугілля, підвищувало селективність до насиченого спирту Гербе. Збільшення основності матеріалу, наприклад додавання лужних металів призводило до підвищеної селективності до продуктів дегідрування, але не збільшувало C-C-зв'язок. Суміш CuO і MgO з невеликими кількостями Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вже була запатентована в 1935 році для конденсації етанолу в паровій фазі [71] Всупереч загальному консенсусу про те, що атмосфера водню уповільнює реакцію, згадувалося про сприятливий ефект при використанні водню як газу-носія, найімовірніше, з причин селективності. Завдяки приведенню пари етанолу (40 моль.%) до контакту з шаром каталізатора CuO / MgO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурі 260 °С було отримано вихід н-бутанолу 15% при конверсії 56%. Подібні каталітичні системи описані у другому патенті на перехресну конденсацію н-пентанолу з етанолом [72].

**Змішані оксиди Mg / Al.** Часто стверджують, що для реакції сполучення потрібні парні кислотно-основні центри, наприклад, шляхом включення більш кислих металів у MgO. Широко вивченим матеріалом є змішані оксиди Mg / Al, у яких кислотний Льюїсовський Al включений у структуру MgO. Ці матеріали, як правило, синтезуються прожарюванням гідротальцитів. Гідротальцит - це аніонний шаруватий матеріал або шаруватий подвійний гідроксид (ЛДГ), який вважається переважно основним носієм. Атоми Al частково заміщені в

шаруватій бруцитовій структурі  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , викликаючи надлишок позитивних зарядів.

Між гідроксидними шарами позитивні заряди нейтралізуються інтеркальованими аніонами [73]. Після прожарювання шарувата структура руйнується після видалення аніонів і отримують змішаний оксид  $\text{Mg} / \text{Al}$ . Добре відомо, що ці змішані оксиди  $\text{Mg} / \text{Al}$  мають кілька видів активних центрів. Слабкі основні центри Бренстеда пов'язані з поверхневими гідроксильними групами, що залишаються після активації; центри Льюїса середньої сили пов'язані з парами  $\text{Mg}^{2-} - \text{O}^{2-}$  та  $\text{Al}^{3+} - \text{O}^{2-}$  кислота-основа; сильні основні центри Льюїса обумовлені наявністю низькокоординованих комплексів  $\text{O}^{2-}$ . Змішані оксиди  $\text{Mg} / \text{Al}$  є добре відомими каталізаторами реакцій утворення зв'язків C-C, таких як самоконденсація альдолю ацетону або перехресна конденсація з, наприклад цитральний [74]. Дуже важливою властивістю гідротальцитів та їх активованими змішаними оксидами є їх універсальність. Атоми  $\text{Mg}$  або  $\text{Al}$  можуть бути заміщені атомами перехідних металів, благородними або лантанідами, вводячи нові пари метал- $\text{O}^{2-}$  кислота-основа, тим самим змінюючи загальні кислотно-основні властивості матеріалу. Крім того, співвідношенням  $\text{Mg} / \text{Al}$  можна регулювати, змінюючи кількість та силу кислотних та основних центрів. Ді Козімо та співавт. [75] вивчали вплив співвідношення  $\text{Mg} / \text{Al}$  на кислотні та основні властивості змішаних оксидів та опублікували детальне механістичне дослідження всіх реакцій, які можуть відбуватися при реакції спиртів у паровій фазі над кальцинованими гідротальцитами з різними співвідношеннями  $\text{Mg} / \text{Al}$ . Включення невеликої кількості  $\text{Al}$  в шар бруциту суттєво збільшує густину центрів пар кислота-сильна основа. Більший вміст ( $\text{Mg} / \text{Al} > 1$ ) призводить до збільшення густини основних центрів за рахунок утворення координаційно ненасичених центрів кисню. Як свідчать експерименти сорбції  $\text{CO}_2$  і  $\text{NH}_3$ , більша кількість  $\text{Al}$  також призводить до збільшення густини кислих центрів. Отже, матеріали з високою кількістю включеного  $\text{Al}$  ( $\text{Mg} / \text{Al} < 1$ ) сприяють дегідратації спиртів замість реакцій дегідрування та конденсації. Змінюючи співвідношення  $\text{Mg} /$

Al, а отже, змінюючи кислотно-основні властивості, селективність можна оптимізувати в бік дегідрування, альдолізації та зсуву гідридів. Сильних кислотних центрів слід уникати через їх дегідратаційні властивості, проте помірний вміст кислотності полегшує сполучення проміжних продуктів [76]. Подібні висновки також повідомляли Леун та співавт. [77]] для конденсації етанолу в паровій фазі. Автори показують, що «пара середніх основ» може вибірково перетворювати етанол в ацетальдегід. Вважається, що пари  $Mg^{2+} - O^{2-}$  є активними центрами відбору водню. Більше того, замінюючи Al-центри Fe-центрами, кислотність каталізатора значно знижується, тим самим обмежуючи дегідратацію етанолу на користь конденсації до бажаних фрагментів  $C_4$  [37]. Карліні та ін.[30], замінивши змішані оксиди Mg / Al на гомогенні лужні алкоксиди, які раніше використовували в рідкій фазі при конденсації Гербе метанолу та н-пропанолу. У поєднанні з попередньо активованим хромітом міді змішані оксиди Mg / Al, отримані прожарюванням відповідних попередників гідротальциту, виявилися активними каталізаторами. У всіх випадках була виявлена майже повна селективність до ізобутанолу при перетворенні н-пропанолу. На відміну від алкоксидів лугів, на активність цих систем вода, що утворюється спільно, не впливала, не спостерігалось жодних доказів інгібування протягом реакції. Знову ж було виявлено, що на активність впливає атомне співвідношення Mg / Al у попереднику гідротальциту, відповідно до зміни відносної кількості середніх/сильних та сильних основних центрів. Гетерогенний каталізатор з найнижчим співвідношенням Mg / Al і найвищою основною міцністю демонстрував максимальну селективність до ізобутанолу: 30% перетворення н-пропанолу було досягнуто через 12 годин реакції при 200 °C. На наступному етапі ця ж група розробила єдиний біфункціональний гетерогенний каталізатор для заміни мідної системи змішаних оксидів хроміт – Mg / Al. З метою спрощення каталітичної системи та використання потенційних синергетичних ефектів при конденсації Гербе змішаний оксид Mg / Al легували іонами  $Cu^{2+}$  у гідротальцит [30]. Зокрема, коли були прийняті змішані оксиди Cu / Mg / Al, приготовані спільним

осадженням, вимірювали активність, подібну до фізичної суміші з хромітом міді. З підвищенням температури до 210 °С було досягнуто збільшення конверсії на 10%, зберігаючи 100% селективність до ізобутанолу. Ці багатообіцяючі результати також були підтверджені в попередніх експериментах, проведених у реакторі безперервного потоку в паровій фазі. У цьому проточному реакторі з паровою фазою вихід продукту ще більше покращився до 80% при помірній температурі 280 °С. Автори випробували кілька інших (де)гідруючих металів (Ni, Pd, Ag та Pt), але дійшли висновку, що лише Cu посилював активність гідротальцитового каталізатора до помітного рівня, тоді як всі інші леговані елементи не виявляли синергетичного ефекту. Подібним чином Браво-Субрез та співавт. [78]] помітили, що дезактивація каталізатора в парофазних реакціях зводиться до мінімуму при включенні Cu в змішаний оксид Mg / Al. Автори повідомляють про вимогу помірних навантажень Cu та проміжних температур для сприяння селективному утворенню продуктів, зв'язаних C-C. Після додавання Cu до змішаних оксидів Mg / Al також повідомили про значне збільшення дегідрування етанолу при 250 °С. Слід зазначити, що перехресну конденсацію метанолу з етанолом не можна просто порівняти ні з реакціями самоконденсації первинних спиртів, ні з реакціями конденсації між метанолом та н-пропанолом. Швидкості дегідрування різняться залежно від реагентного спирту і, на відміну від вищих альдегідів, метанол не може утворювати енолат [70]. Тим не менше, спостережувані каталітичні характеристики можна поширити на загальні тенденції конденсації Гербе. Марку та співавт. [79] провели аналіз різних перехідних металів на основі змішаних оксидів Mg / Al для реакції Гербе рідкої фази етанолу на бутанол. У своїх дослідженнях вони зосереджувались не стільки на оптимальних умовах найвищого виходу, скільки на отриманні фундаментального розуміння ролі каталітичних центрів, а також ролі ацетальних проміжних продуктів при застосованій температурі (200 °С) . Автори визначили оптимальне навантаження Cu між 5 і 10 ат.%. На відміну від сполучення метанолу з н-пропанолом, згаданим раніше [30], спостерігався

згубний вплив води на каталітичну активність. Досліджуючи кілька інших перехідних металів (Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm та Yb), найвищі виходи н-бутанолу були отримані з вмістом Pd, що містить змішаний оксид, який виявив надзвичайну стабільність під час реакції [37]. Виявлено хорошу кореляцію між кількістю основних центрів середньої та високої міцності та селективністю щодо н-бутанолу.

Опубліковано також декілька патентів, що описують використання (модифікованих) прожарених гідротальцитів у парофазній конденсації етанолу. За допомогою частково або повністю розкладеного гідротальциту Mg / Al отримували н-бутанол із виходом 20% при 45% конверсії та температурі 300 °C. Введення Ni під час синтезу гідротальциту або шляхом просочення дозволяє реакції перебігати при більш низьких температурах. При 215 °C вихід етанолу, що містить 8% води, перетворюється на вищі спирти із селективністю 75% при перетворенні між 45 і 67%. Хороші результати також були отримані з гідротальцитами, покритими Cu and Pd. Оксид Pd – Mg / Al, згаданий у прикладах, досягав виходу н-бутанолу 34% при 54% конверсії в умовах 3,4 МПа та 290 °C [80]

**Гідроксиапатити.** Відомо, що мінеральний гідроксиапатит (ГОА) або  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  функціонує як каталізатор як з кислотними, так і з основними центрами, залежно від способу його синтезу. Цухіда та ін. вивчав реакцію Гербе на етанол над ГОА при 300 °C, використовуючи каталізатори з різним молярним співвідношенням Ca / P [80]. Їх готували шляхом контролю рН розчину під час синтезу осаду. Вони виявили, що розподіл кислих та основних центрів на поверхні каталізатора змінювався залежно від співвідношення Ca / P ГОА. Аналогічно вищезгаданим змішаним оксидам Mg / Al, на швидкості дегідратації та дегідрування впливає співвідношення Ca / P, отже, кількість кислотних та основних центрів. Ca-дефіцитні матеріали, напр. із співвідношенням Ca / P 1,59, мають вищу густину кислотних центрів. Після збільшення співвідношення Ca / P до стехіометричного значення 1,67, поверхня матеріалу містить менш кислі та більш основні центри, про що свідчать

експерименти сорбції  $\text{CO}_2$  та  $\text{NH}_3$  [80]. Автори дійшли висновку, що каталізатори НАР - без додавання благородних металів, перехідних металів або галогенів - можуть бути використані для високоселективного синтезу цінних сполук, таких як н-бутанол і 1,3-бутадиєн з етанолу, просто контролюючи Са /Р молярне відношення каталізатора. У дослідженні Ого та співавт. [73,96], селективність до н-бутанолу була додатково збільшена шляхом заміни Са на Sr, створюючи гідроксиapatити стронцію, тоді як заміщення фосфату іонами ванадату сильно зменшило селективність через значну дегідратацію етанолу. Загальний висновок залишився незмінним: чим більш оснóвним є каталізатор або чим більше оснóвних центрів у каталізатора, тим вищою буде селективність щодо алкоголю Гербе і тим менше будуть інші побічні реакції. Важливість кислотно-основної біфункціональності ще раз підтверджена у двох недавніх роботах Ганспал та співавт. [81]] порівнювали ГОА та MgO для конденсації етанолу з використанням ізотопного перехідного кінетичного аналізу разом із кислотно-оснóвною характеристикою. Встановлено, що ГОА виявляє вищу густину як оснóвних, так і слабкокислих центрів, що пояснює, чому він був приблизно втричі активнішим. Порівняно з MgO, більша частка утвореного ацетальдегіду зазнає альдольної конденсації на ГОА. Сільвестр та ін. [82] синтезував модифіковані гідроксиapatити та знайшов оптимальний вихід н-бутанолу на матеріалах із співвідношенням кислотності / основності 5. Точне налаштування природи та кількості кислотно-оснóвних центрів є ключовим фактором для оптимізації як конверсії, так і селективності реакції Гербе . Застосування Са і Sr-гідроксиapatитів для конденсації етанолу розкрито в декількох патентах, що повідомляють про подібні каталітичні показники. Найкращі результати отримують на Sr-ГОА або використуваному безпосередньо після синтезу [83], або обробленому розчином  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  [84] при температурах 300–400 °С. Експлуатація при зниженому тиску значно збільшує конверсію [85]

**Інші каталізатори.** Оснóвні цеоліти також повідомляються як каталізатори конденсації для отримання коротколанцюгових спиртів у паровій

фазі. Ян та Мен [75] готували різні основні-цеоліти за допомогою комбінації іонообміну та просочення. В реакції з етанолом при температурі 400 °С, найкращу селективність було отримано з цеолітом Rb – LiX. Примітно, що без надлишку Rb спостерігалася лише активність дегідрування. Для етапу конденсації в реакції потрібно надлишок видів Rb. Подібним чином Гото та співавт. [86] підготували просочений  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  цеоліт NaX і отримали значну селективність до вищих спиртів для конденсації метанолу та етанолу при 300 °С. Просочення цеолітів лужними солями призводить до підвищеної реакційної здатності для реакцій, що каталізуються основою, про що також повідомляється для цеолітів CsNaX при дегідруванні н-пропанолу.

Як повідомляється, цирконій, який зазвичай розглядають як амфотерний оксид, є активним для реакцій конденсації Гербе. Козловський та ін. вивчали кислотно-основні властивості чистого та модифікованого  $\text{ZrO}_2$  та їх вплив на селективність у парофазній конденсації етанолу. Автори готували змішані оксиди Mg / Zr різними методами для конденсації етанолу Гербе . Однак додавання Zr до каталізатора MgO збільшувало густину кислотних центрів і, отже, реакції дегідратації етанолу до етану. Тому додавання Zr виявилось згубним для каталітичних показників MgO. В іншій публікації ті ж автори завантажували  $\text{ZrO}_2$  різною кількістю Na (0–1 мас.%) [ 30], Додавання 1 мас.% Na до каталізатора було ефективним для нейтралізації кислотних центрів, про що свідчить сорбція  $\text{NH}_3$ , і тому значно збільшилась селективність н-бутанолу при 400 °С. Однак швидкість реакції сполучення не зростала внаслідок модифікації Na. Іншим змішаним оксидом, про який повідомляють для реакцій конденсації, є оксид Mg / Ce, легований калієм, про який повідомляють Гінес та Іглесія [87]. Автори вивчали реакційну здатність етанолу на K –  $\text{Mg}_5\text{CeO}_x$  з додаванням міді та без неї у паровій фазі. Реакції проводили в реакторі із циркуляційною сумішшю при 300 °С і атмосферному тиску. Знову ж таки, було доведено, що додавання міді має сприятливий ефект. Реакції дегідрування, а також реакції конденсації значно зросли для зразка, що містить 7 мас.% Cu. Мідь сприяє дегідруванню реагентного спирту, а також гідруванню сполучених



проміжних продуктів. Іншим каталізатором парогенної фази конденсації етанолу по Гербе є La-промотований  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , просочений лужноземельними сполуками [88]. Просочення  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , промотованого La, солями Ca, Sr або Ba призвело до каталізаторів, що утворювали н-бутанол при 400 °C. Селективність між 23–35% була отримана при конверсіях 30–38%. Патентується також використання металів групи Pt на просоченому Rb глиноземі [89].

Переважає більшість описаних дотепер каталізаторів Гербе містять або луг, або лужноземельний метал. Однак існує декілька матеріалів, вільних від лужних та лужноземельних металів, які були показані активними каталізаторами конденсації Гербе. Ріттонен та ін. вивчали різні перехідні метали (Ru, Rh, Pd, Pt, Au, Ni та Ag), нанесені на глинозем для конденсації етанолу в рідкій фазі без додавання певної основи при температурі 250 °C [68]. Цікаво, що комерційний каталізатор Ni /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показав високу селективність щодо н-бутанолу. Після оптимізації умов реакції була отримана висока селективність (80%) при конверсії приблизно 25% через 72 години. Автори повідомляють про згубний вплив води на перетворення етанолу, яке було збільшено з 20 до 30% після додавання молекулярних сит, що поглинають воду. Нещодавно автори опублікували другу статтю, в якій порівнюють різні матеріали Co, Ni та Cu щодо  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [90].

Найактивнішими виявленими були матеріали з низьким навантаженням на мідь або великою кількістю Ni. З іншого боку, Co та більші навантаження міді утворюють більше етилацетату. Автори дослідили структуру каталізатора і дійшли висновку, що реакція дуже чутлива до кристалічної структури; октаедрично-скоординовані катіони металів каталізують конденсацію Гербе, тоді як тетраедрично-скоординовані катіони стимулюють реакції етерифікації через різницю в міцності взаємодій метал-носії. Вважається, що металево-алюмінатна структура металевої шпінелі є каталітично активним центром конденсації Гербе [90]. Нещодавно Ван Хал та співавт. повідомили про використання каталізатора для конденсації етанолу в паровій фазі, який переважно проявляє кислотний характер [91].

Каталізатор містить щонайменше 20 моль.% міді та між 20–80 моль.% Mg, Al, Si та Zn, переважно у формі  $Mg_2SiO_4$ ,  $Zn_6Al_2O_9$  та беміту. Хоча вихід залишається незначним при атмосферному тиску, збільшення тиску до 3 бар дивним чином призвело до збільшення селективності до бажаних продуктів  $C_4$ . При  $350\text{ }^\circ\text{C}$  за час контакту 8 с отримували конверсію 96% і вихід 50%.

Самосполучення вторинних спиртів при низьких температурах (80–144 °C) вивчали Шимура та його колеги [92].

Різні вторинні спирти (2-октанол, 2-гексанол, 2-бутанол, 3-метил-2-бутанол, циклопентанол і 2-пропанол) перетворювали з використанням 3 або 5 мас.% каталізаторів Ni /  $SeO_2$  та о-ксилолу як розчинника. Слід зазначити, що основним продуктом, що утворюється, був не вторинний димер спирту, а відповідний йому кетон. Після попереднього відновлення каталізатора у присутності водню при середніх температурах (250–300 °C) реакція самосполучення з переважно вищими кетонами є дуже сприятливою, навіть при низьких температурах (80–144 °C). Каталізатор повторно використовували щонайменше два рази без будь-яких ознак дезактивації або вилуговування Ni, що підтверджує його міцність у випробуваних умовах реакції. Запропоновано механізм реакції, в якому NiO діє як компонент переносу водню, тоді як церій полегшує стадію конденсації альдолю (схема 8).

### **1.5. Промислове виробництво 2-етилгексанолу [ 93]**

2-Етилгексанол отримують у чотири стадії:

1. Альдолізація бутиральдегіду та подальша дегідратація
2. Поділ розчину альдолізації
3. Гідрування ненасиченого 2-етил-2-гексеналу як проміжного продукту
4. Фракціонування 2-етилгексанолу

Бутиральдегід, необхідний для стадії альдолізації, отримують гідроформуванням пропену. На додаток до процесів із використанням кобальту як каталізатора [5–9], процеси, що використовують родієві каталізатори [10–13], набувають все більшого значення з 1980-х рр. Вимоги до чистоти 2-

етилгексанолу настільки високі, що чистота вихідного продукту, бутиральдегіду, також надзвичайно важлива. Ізобутиральдегід утворюється в більшій мірі (кобальтові каталізатори) або в меншій мірі (родієві каталізатори) під час гідроформування, і його потрібно відокремлювати, щоб запобігти змішаній альдолізації. Тому спеціальні процеси, в яких альдолізація та, в деяких випадках, гідрування відбувається паралельно з гідроформуванням, стають менш важливими [6, 14, 15]. Старіші процеси на основі ацетилену, які включають проміжні стадії ацетальдегід / кротональдегід, дозволяють отримати доступ не лише до вугілля як сировини, але також до нафтохімії за допомогою етилену [16, 17], а також до відновлюваної сировини за допомогою етанолу. Однак на сьогодні ці процеси не є важливими. Основні виробники оксопроцесів [18–20] пропонують виробництво 2-етилгексанолу, які відрізняються лише певними деталями.

На рис.1.2 показано схему виробництва 2-етилгексанолу. У реакторі альдолізації бутиральдегід реагує дуже швидко, даючи 2-етил-2-гексеналь, водний гідроксид натрію використовується як стандартний промисловий каталізатор. Слід уникати локального перегріву реакційної суміші, оскільки це може спричинити вторинні реакції і, таким чином, зменшити вихід. Необхідно ретельне змішування двофазної системи. Первинне додавання альдолю повинно відбуватися швидко; наступне зневоднення гідроксиальдегіду повинно проводитися якомога швидше і кількісно, оскільки альдоль нестійкий і може погіршити якість продукту та його вихід. Реактор альдолізації може бути змішувальним насосом [21], з упакованою колоною [8] або посудину для перемішування [22, 23].

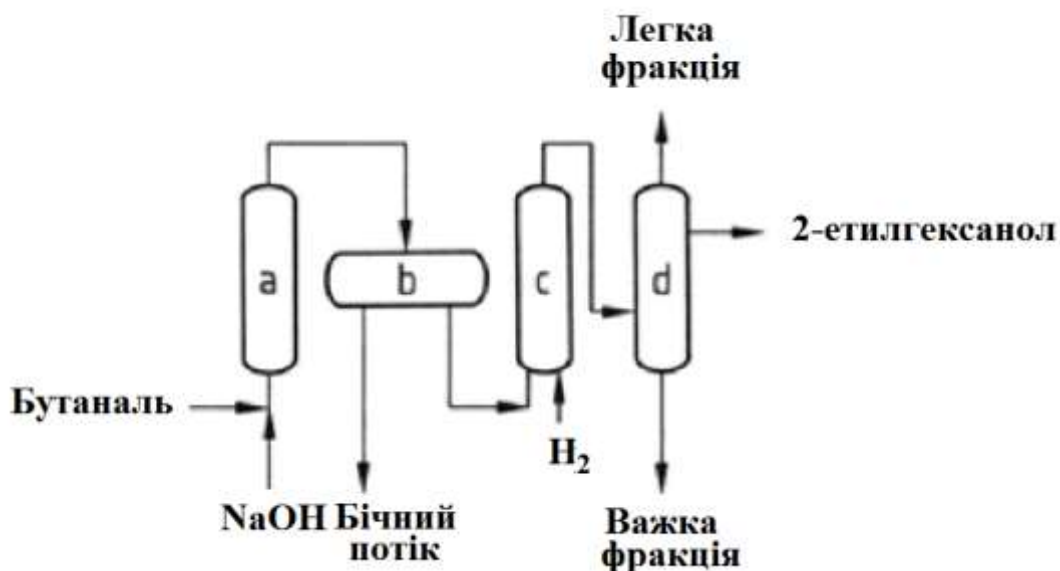


Рис. 1.2. Виробництво 2-етилгексанолу

а) Альдолізація; б) Сепаратор фаз; в) Гідрування; г) Дистиляція 2

Різні процеси працюють при температурі від 80 до 150 С і тиску нижче 0,5 МПа. Співвідношення альдегіду до водного розчину гідроксиду натрію становить 1: 10–1: 20. За цих умов отримують степінь конверсії > 99%. Тепло реакції альдолізації використовується для утворення пари. Після стадії альдолізації в (а) (див. Рис. 1) суміш поділяється у фазовому сепараторі (б) на верхню органічну фазу і нижню водну фазу, що містить розчин альдолізації. Частина розчину альдолізації може бути перероблена, але решта повинна бути видалена з системи через бічний потік, оскільки розчин альдолізації розбавляється водою, що утворюється в реакції; також слід видалити побічні продукти альдолізації (реакції Канніцаро та Тіщенко). Гідроксид натрію додають для підтримання його концентрації на 2–4 мас.%.

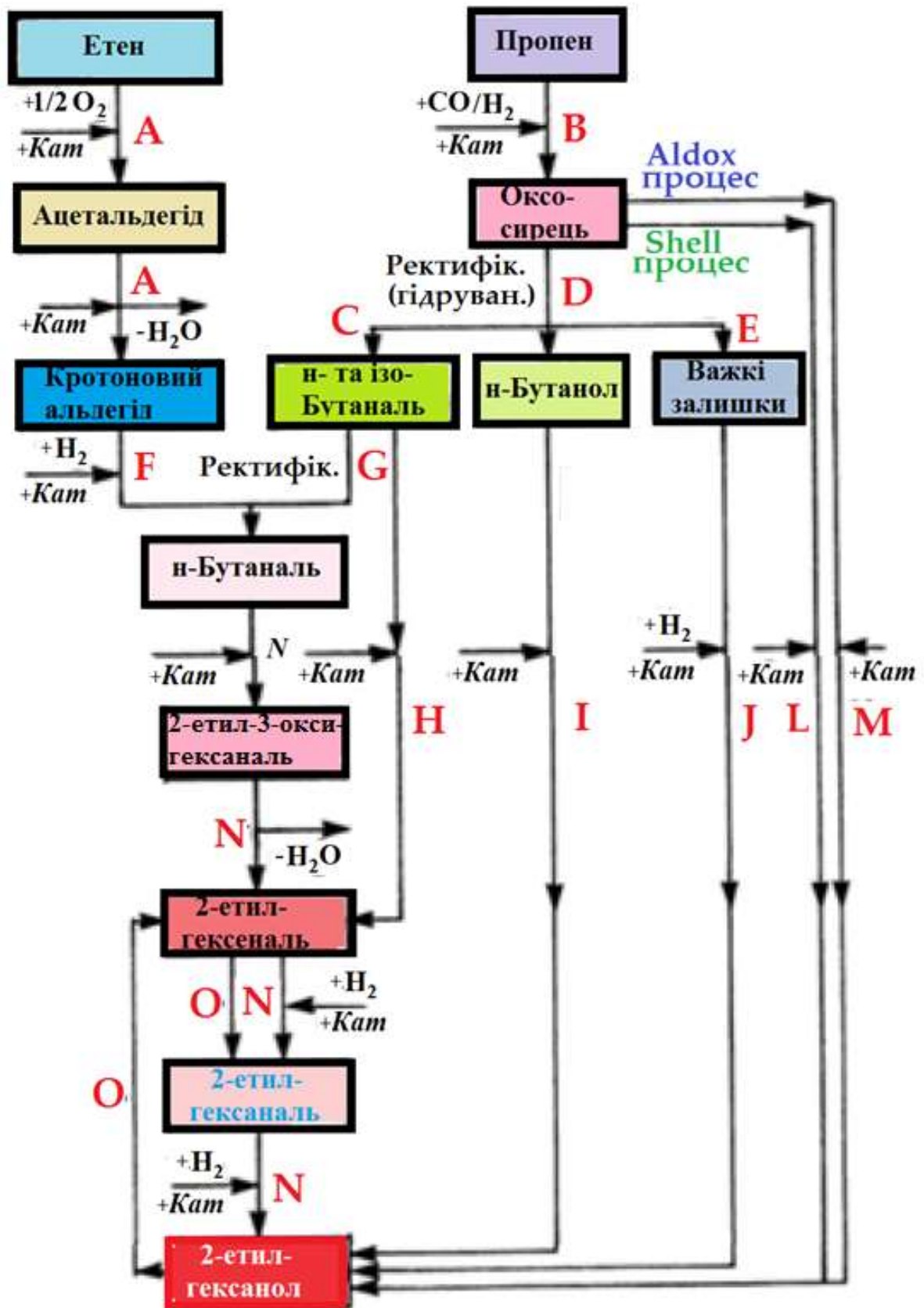


Рис.1.3. Виробництво 2-етилгексанолу: типові стадії синтезу

Відповідними методами очищення є окиснення, обробка кислотою та екстракція, які дозволяють частково переробляти цінні продукти. Органічний продукт із сепаратора фаз (b) може бути гідрований в одну стадію на зафіксованому нікелевому каталізаторі [10] або на декількох стадіях у поєднанні газорідних фаз [24] або рідкорідних фаз (відстійник або реактор із струменевим шаром). Тепло реакції гідрування подвійного зв'язку C = C та альдегідної групи є відносно високою, 178 кДж / моль. Отже, проблеми з контролем температури можуть виникати, оскільки місцевий перегрів зменшує вихід, і цього слід уникати. При одностадійному гідруванні пропонується змішувати з продуктом гідрування для розсіювання тепла (150–200 С) [8]; на відміну від інших процесів, середній тиск спочатку необхідний для забезпечення адекватної конверсії.

Сучасні установки зазвичай використовують дві стадії для видалення залишкової кількості карбонільних сполук та забезпечення отримання високоякісного 2-етил-гексанолу [2]. Як гетерогенні каталізатори гідрування кращими є нікель [8, 25, 26], мідь [27] або змішані системи [24, 28–31]. Тепло реакції гідрування також використовується для утворення пари. На стадії гідрування досягається конверсія 100% і селективність > 99%. Фракційна дистиляція продукту гідрування з (c) в (d) зазвичай проходить у три стадії: На першій стадії світлі кінці відокремлюються вгору і можуть бути використані для виробництва 1-бутанолу. На другій стадії в голові колони збирається чистий 2-етилгексанол. На третьому етапі проміжні фракції, що переробляються, відокремлюються від важкої нафти. Побічні продукти можуть бути використані для нагрівання.

### **Висновок до Розділу I**

З проведеного огляду літератури, можна зробити висновок, що використання змішаних сировинних матеріалів, таких як сивушні олії або суміші ацетон – бутанол – етанол дають можливість одержати такі цінні продукти як бутени та

2-етилгексанол. При введенні їх до складу пального та мастил значно підвищується якість останніх. Такі види біосировинних сумішей можна використовувати без необхідності надмірного очищення або розділення, зменшуючи екологічні наслідки та витрати на процес. Джерелами на біологічній основі можуть бути суміші, отримані в результаті ферментації або екстракції рослинних олій.

Змішана реакція Гербета утворює ширшу базу розгалужених спиртів; нові суміші продуктів розгалужених спиртів утворюються безпосередньо, які сьогодні недоступні в результаті змішування.

Для суто гетерогенних систем повідомляється і запатентовано чотири основні сімейства для хімії Гербета: MgO, гідротальцити (та пов'язані з ними змішані оксиди), гідроксиапатити та лужні цеоліти. Однак є можливість для вдосконалення та оптимізації конкретних каталітичних композицій.

Порівняно з процесом промислового синтезу, в якому пропен гідроформується до бутиральдегіду, а потім конденсується в альдоль, а далі наступне гідрування і конденсація за Гербетом н-бутанолу забезпечує поновлюваний шлях для виробництва 2ЕН та інших "пластифікаторних спиртів" із вищих спиртів [5].

Отже, пошук нової каталітичної системи та оптимальних умов реакції в газовій фазі відіграє ключову роль в оптимізації процесу переробки н-бутанолу, що і буде предметом наших досліджень.

## РОЗДІЛ 2

### ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ РЕАКЦІЙ

#### 2.1. Термодинамічний аналіз рівноважного складу реакційної системи

Як відомо, рівноважний склад реакційної системи може бути розрахований за допомогою констант рівноваги або методу мінімізації вільної енергії Гіббса. Коли використовуються індивідуальні константи рівноваги реакцій, які саме беруть участь у процесі, важко отримати точні знання про ці реакції, оскільки вони можуть бути не ідеальними для процесу перетворення бутанолу-1. Методика яка застосована в нашій роботі заснована на принципі, що загальна енергія Гіббса системи має своє мінімальне значення при хімічній рівновазі, при якій окремі константи рівноваги реакцій в одній системі, не враховуються. Якщо вказані всі види в реакційній системі, включаючи реагенти та продукти, то можна встановити розподіл продуктів за мінімальною вільною енергією, використовуючи загальну математичну техніку, не знаючи хімії реакцій. Цей метод також може бути використаний для конденсованих проміжних продуктів [94], що не реагують, а також для реагуючих проміжних продуктів [95.]. Такий метод мінімізації вільної енергії Гіббса широко застосовується для проведення термодинамічного аналізу [ 96,97] і може бути більш придатним для даної реакційної системи, оскільки процес перетворення бутанолу-1 включає складні проміжні комплекси та реакції.

Розрахунки проводили в програмному забезпеченні Aspen HYSYS V8.0 з використанням рівноважного реактора (REquil), загального типу процесу, базової моделі NTRL та припускаючи тиск 1 атмосфера.

$$G_T = \sum_{i=1}^m n_i \mu_i = \sum_{i=1}^m n_i \mu_i^o + RT \sum n_i \ln \frac{f_i}{p^o} \quad (2.1).$$

Введення множників Лагранжа для проміжних комплексів і з урахуванням обмежень масового балансу:

$$\mu_i + \sum_{j=0}^k \lambda_j a_{ji} = 0 \quad (2.2)$$



де  $\lambda$  - множник Лагранжа,  $a_{ji}$  - кількість атомів елемента  $j$  у проміжному комплексі  $i$ . Поєднання рівнянь (2.1) та (2.2) дає:

$$\mu_i^o + RT \ln \left( \frac{f_i}{p^o} \right) + RT \sum_{j=0}^k \lambda_j a_{ji} = 0 \quad (2.3)$$

Для конденсованих проміжних комплексів :

$$\mu_i^o + RT \sum_{j=0}^k \lambda_j a_{ji} = 0 \quad (2.4)$$

У програмному забезпеченні Aspen Plus® в результаті маніпуляцій, що проводяться, отримується система лінійних одночасних рівнянь і стільки ж невідомих. Після вирішення система отримує новий склад, який представляє нове наближення складу, що дає мінімальну вільну енергію. Процедура повторюється до тих пір, поки розрахункові та попередні композиції не будуть ідентичними. У цей момент вільна енергія системи знаходиться у мінімумі.

## 2.2. Термодинамічні розрахунки реакцій перетворення н-бутанолу

Для встановлення можливості перебігу та вибору оптимального температурного діапазону проведення реакції були виконані термодинамічні розрахунки.

За модельні реакції було обрано дегідратацію бутан-1-олу з одержанням бут-1-ену ( реакція 2.1), дибутилового етеру ( реакція 2.2), та дегідрування бутан-1-олу з одержанням бутанолу ( реакція 2.3) та подальшим його перетворенням за реакцією Гербе ( реакція 2.4-2.5).

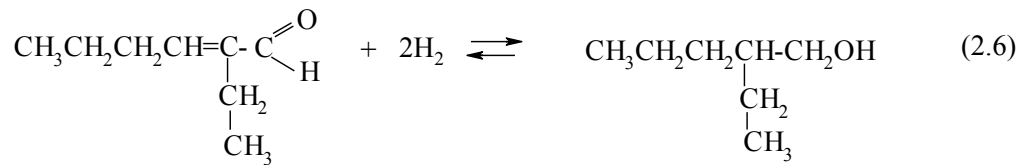
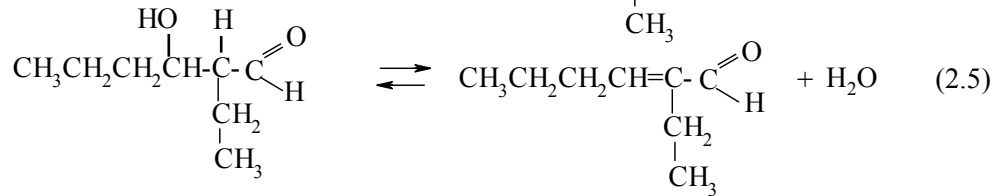
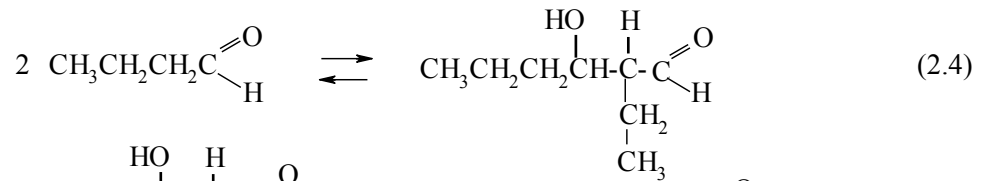
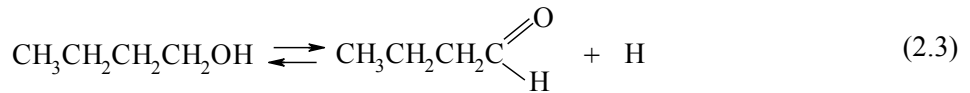
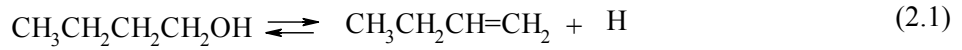
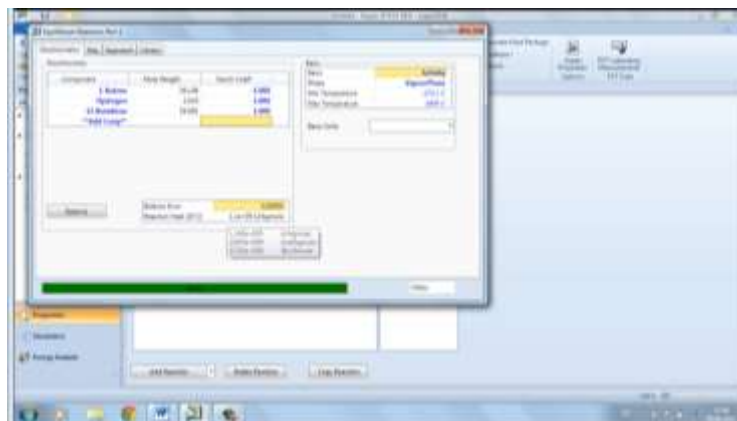


Схема 2.1. Реакції перетворенні н-бутанолу



А)



Б)

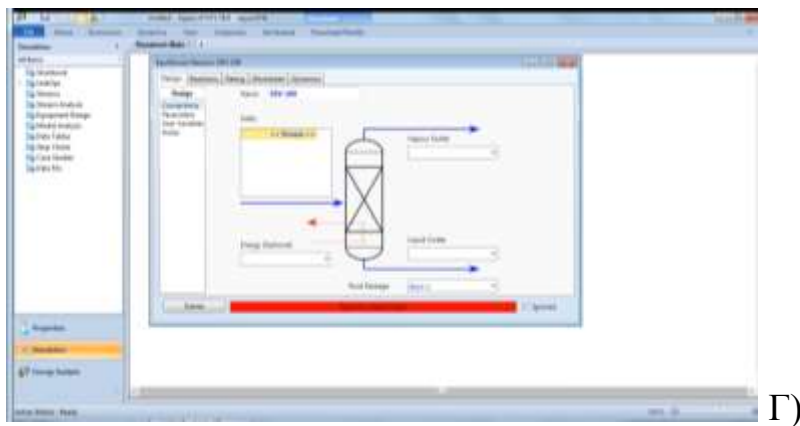
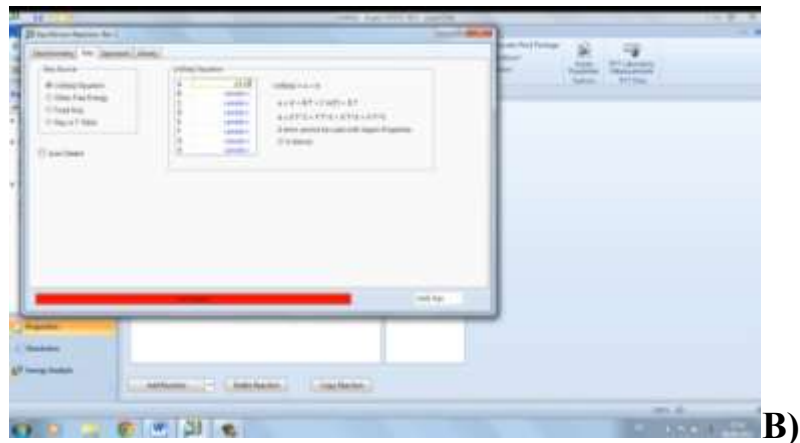


Рис.2.1(А-Г). Скринінг програми Aspen HYSYS V8.0

На основі вільних енергій Гіббса бутан-1-олу, бут-1-ену, бутаналу, водню та води було обраховано температурну залежність виходу мольної частки в умовах термодинамічної рівноваги (рис. 2.2- 2.3).

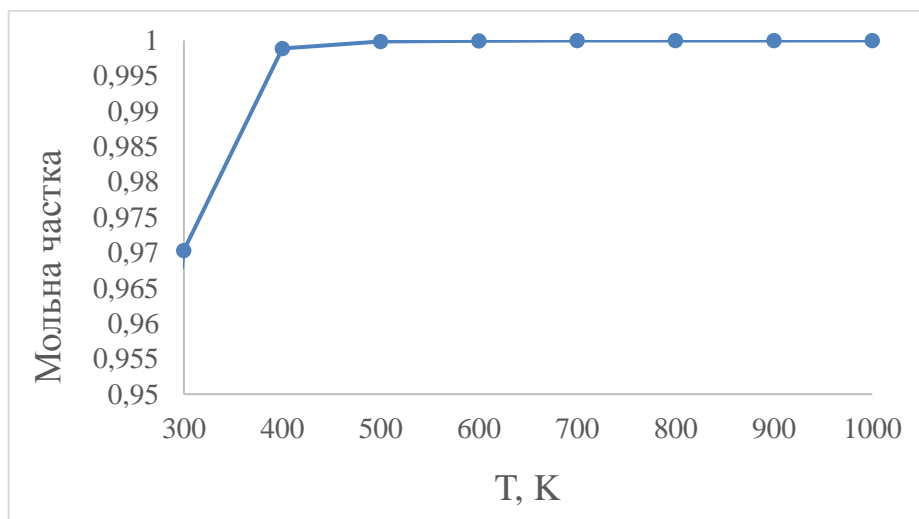


Рис. 2.2. Температурна залежність виходу мольної частки бут-1-ену в умовах термодинамічної рівноваги реакції дегідратації бутан-1-олу

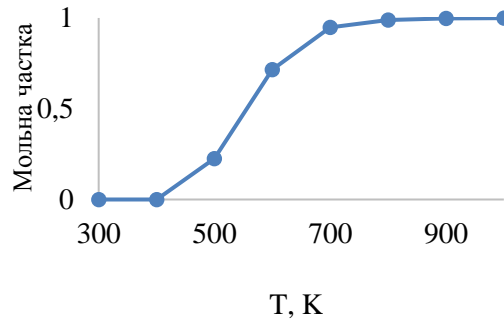


Рис. 2.3. Температурна залежність виходу мольної частки бутаналу в умовах термодинамічної рівноваги дегідрування бутан-1-олу

З наведених графіків видно, що дегідратація бутан-1-олу термодинамічно можлива за досить низьких температур з практично повним перетворенням вихідної сировини.

Незважаючи на те, що запропоновані різні механізми реакції, найчастіше прийнято вважати, що утворення зв'язків С-С відбувається на етапі альдолізації. Отже, реакція конденсації Гербе включає чотири різні етапи реакції; спирт спочатку дегідрується, після чого карбонільні сполуки з'єднуються додаванням альдолу і подальшою дегідратацією, і нарешті, вони гідруються до насичених спиртів. Схематичне зображення різних етапів реакції в реакції Гербе з н-бутанолом як модельного субстрату показано на схемі 2.2.

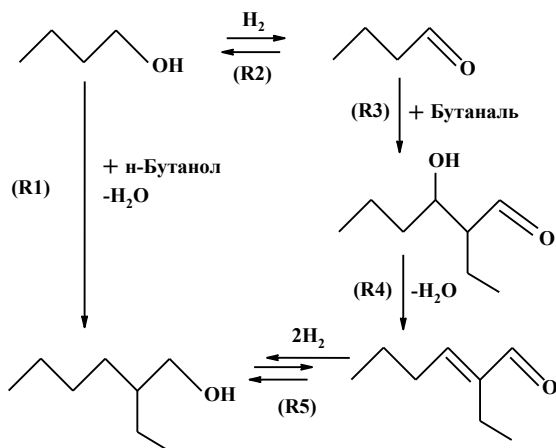


Схема 2.2. Схематичне зображення етапів реакції в реакції Гербе з н-бутанолом як модельним субстратом. R1 - чиста реакція Гербе; R2 - дегідрування; R3 - додавання альдолу; R4 - дегідратація; R5 - гідратування.

Цей механізм, що включає альдолізацію, підтверджується кількома аргументами. Проміжні продукти реакції часто спостерігаються [98] і можуть бути відновлені до алкоголю за тих самих умов [99]. Умови, що застосовують в

реакції Гербе, придатні для конденсації альдолю. Крім того додавання міченого  $^{13}\text{C}$  етанолу до реакційної суміші етанолу призвело до великої кількості  $^{13}\text{C}$ -вмісних продуктів Гербе, і швидкість утворення продукту виявилася пропорційною концентраціям альдегіду.

Нарешті, принаймні для одного з обох реагуючих спиртів потрібна  $\alpha$ -метиленова група для конденсації Гербе, яка необхідна для утворення продукту конденсації альдолю, який не може утворитися, якщо в обох спиртах бракує атома  $\alpha$ -водню [100]. Разом зі специфічним розгалуженням  $\alpha$ -алкільних спиртів Гербе ці висновки підтримують механізм сполучення альдольного типу. Графік на рис. 2.3 відображає зміну вільної енергії Гіббса  $\Delta G$  для температур від 150 до 550 °С.

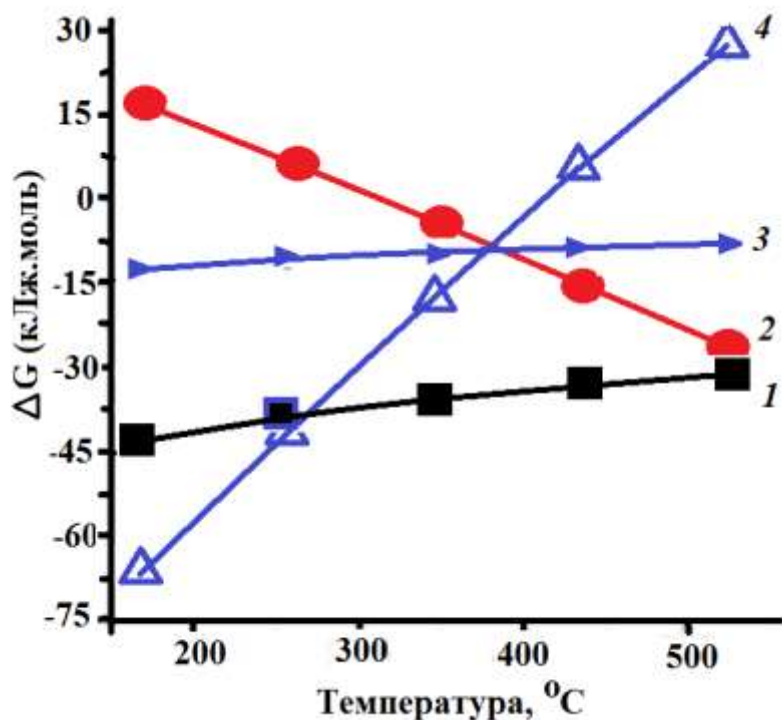


Рис. 2.4. Розрахункові термодинамічні дані для конденсації н-бутанолу за Гербе.: 1- перетворення бутанолу до 2-етилгексанолу Гербе; 2 - бутанолу до бутанолу; 3 - бутанолу до 2-етилгексеналю; 4 - 2-етилгексеналю до 2-етилгексанолу.

На рис.2.3 побудовано значення  $\Delta G$  глобальної реакції (R1), проміжного дегідрування (R2), конденсації альдолю (R3–4) та гідрування (R5). Поряд із

глобальною реакцією (схема 2, R1) показані різні стадії дегідрування (R2), конденсації альдолю (R3-4) та гідрування (R5) (див.схему 2.2).

Зміна вільної енергії Гіббса ( $\Delta G$ ) для прямого перетворення н-бутанолу в 2-етилгексанол є негативною для всього розглянутого діапазону температур, тому реакція є сприятливою при 150–550 °С. Проміжні етапи реакції демонструють різну поведінку. Для дегідрування н-бутанолу (R2)  $\Delta G$  є позитивним нижче 300 ° С, що демонструє його ендотермічну поведінку. Протилежне стосується стадії гідрування (R5), де  $\Delta G$  зростає зі збільшенням температури, стаючи позитивною при температурах вище 300 °С. З іншого боку, реакція конденсації альдолю (R3–4) демонструє дещо негативний  $\Delta G$  для всього діапазону температур. Тому вона є сприятливою при будь-яких температурах, проте реакція обмежена термодинамічною рівновагою.

Хоча для різних етапів реакції Гербе потрібні різні температури, чиста реакція н-бутанолу до 2-етилгексанолу є сприятливою при всіх досліджуваних температурах. Тому вибір температури повинен визначатися кінетичними факторами, щоб каталітично адаптувати різні стадії реакції та оптимізувати вихід алкоголю Гербе.

Рис.2.5 - 2-8 показують рівноважний склад реакції Гербе та проміжні етапи при різних температурах.

н-Бутанол був використаний як модельний субстрат для реакції конденсації Гербе через комерційну важливість продукту Гербе та через те, що база даних програмного забезпечення містила більшість проміжних продуктів, необхідних для розрахунків.

Рис.2.5 показує рівноважний склад чистої реакції н-бутанолу (BuOH) в 2-етилгексанол (схема 2, R1).

Практично повне перетворення BuOH можна отримати при температурах нижче 350 ° С, тоді як при більш високих температурах незначна частка BuOH (<5 моль.%) залишається без реакції. Ріттонен та ін. [68] повідомили про теоретичну максимальну конверсію 98,5% для конденсації етанолу в н-бутанол

при 250 ° C і 70 бар, а в роботі [103] розраховували термодинамічно сприятливу рівновагу для реакції Гербе етанолу як у паровій, так і в рідкій фазі .

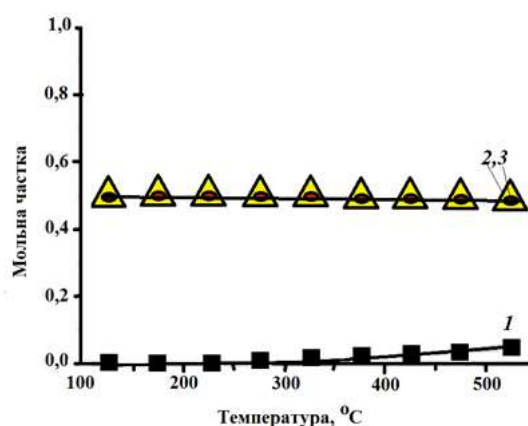


Рис. 2.5. Температурна залежність мольної частки речовин в реакції загальної конденсації за Гербе н-бутанолу, реакція (R1) в умовах термодинамічної рівноваги: 1 - н-бутанол; 2 – H<sub>2</sub>O ; 3 -2-етил-1-гексанол

Першим етапом загальноприйнятого шляху реакції є дегідрування реагентного спирту до відповідного альдегіду або кетону (схема 2, R2). Рівноважний склад показано на рис. 2.6.

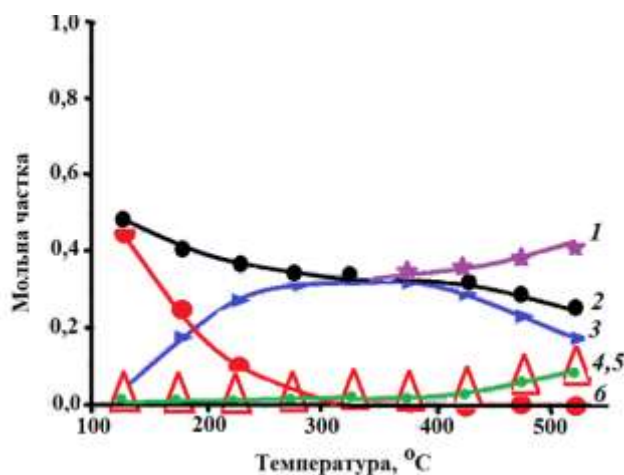


Рис. 2.6. Температурна залежність мольної частки речовин в реакції конденсації н-бутанолу за Гербе в умовах термодинамічної рівноваги реакції (R2) –(R5): 1 – H<sub>2</sub> ; 2 – H<sub>2</sub>O ; 3 - 2-етил-2-гексаналь; 4 - 2-етил-2-гексеналь; 5 - 2-етил-2-гексеналь; 6 - 2-етил-1-гексанол

гексанол

Оскільки дегідрування алкоголю є ендотермічною реакцією, то більш високі температури сприяють йому термодинамічно; температури, що

перевищують 400 °С, потрібні для отримання майже повної конверсії н-бутанолу.

Коли один реагент перетворюється на два продукти, зменшення парціального тиску спирту змістить рівновагу в бік альдегіду. Реакція дегідрування часто ідентифікується як стадія обмеження швидкості, зокрема, коли застосовуються більш низькі температури або більш високі парціальні тиски водню [81,92], наприклад, зі спиртами з низькою температурою кипіння в реакціях рідкої фази. Кінетично, перетворенню біоспирту в альдегід сприятиме споживання альдегіду на наступних етапах реакції. Залежно від каталітичної системи утворений водень може виділятися в реакційне середовище або залишатися адсорбованим на каталізаторі. Вивільнення молекулярного водню може полегшити перший етап дегідрування, але може ускладнити відновлення ненасичених продуктів конденсації альдолю. Однак, коли водень занадто сильно адсорбується на каталізаторі, перенесення атомів Н у вуглецевий каркас може ускладнитися. Поряд із різними запропонованими механізмами реакцій (див. нижче), часто пропонується дегідрування на цих каталізаторах шляхом передачі таких механізмів гідрування при якій водень із спирту-реагенту безпосередньо переноситься до ненасиченого альдольного продукту. Gines and Iglesia [87] показали, що додавання міді до каталізатора  $K - Mg_5CeO_x$  призводило до значно вищого включення дейтерію як в реагенти, так і в продукти, коли реакцію проводили у присутності  $D_2$ .

На наступному етапі (схема 2, R3) бутиральдегід перетворюється шляхом альдолізації в 2-етил-3-гідроксигексаналь і згодом дегідрується (схема 2, R4) до 2-етил-2-гексеналу, зв'язаного  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасиченого альдегіду.

Реакції альдолю каталізуються основними, кислими або амфотерними каталізаторами і відбуваються шляхом утворення енолу або еноляту. Нуклеофільною атакою на іншу карбонільну сполуку утворюється зв'язок C-C на  $\alpha$ -вуглеці енолізованого карбонілу. Цей перший етап додавання альдолю є термодинамічно несприятливим, але подальша дегідратація до  $\alpha$ ,  $\beta$ -



ненасиченого альдегіду є дуже сприятливою і рухає реакцією, сприяючи належній рівновазі конденсації альдолю [87].

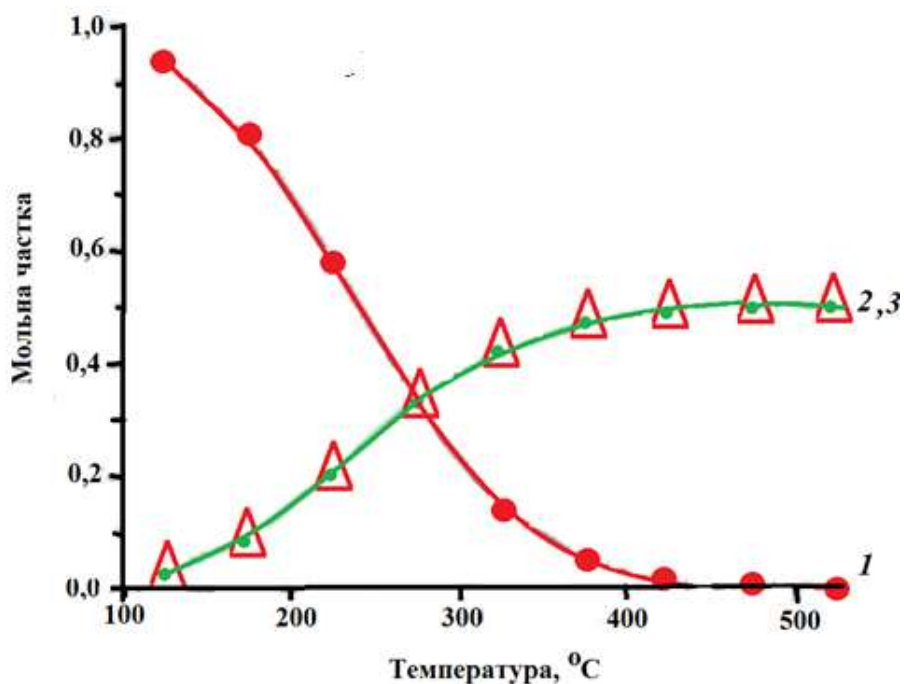


Рис. 2.7. Температурна залежність мольної частки речовин в реакції дегідрування n-бутанолу до бутирального альдегіду, реакція (R2) за термодинамічної рівноваги: 1 - n-бутанол; 2 – бутирального альдегіду; 3 – H<sub>2</sub>

Розрахунки проводили в програмному забезпеченні Aspen Plus®, використовуючи рівноважний реактор на основі (REquil), загальний тип процесу, базову модель NRTL та припускаючи тиск 1 атмосфера. Реакції (R1) – (R5) відповідають схемі 2. (BuOH = n-бутанол; ButH = бутирального альдегіду; 2ENhexenal = 2-етил-2-гексенал; 2ENhexanal = 2-етилгексаналь; 2EH = 2-етил-1-гексанол) .

Рівноважний склад стадії конденсації альдолю були розраховані при різних температурах і показано на рис. 3D.

При температурі 150 °C перетворення бутирального альдегіду майже завершується. На відміну від дегідрування, конденсація альдолю є дещо екзотермічною, отже, конверсія реагенту зменшується при підвищенні температури. Тому в умовах, коли дегідрування є більш сприятливим, напр. високі температури та нижчі

парціальні тиски часто виявляється, що стадією обмеження швидкості є альдольна конденсація [2].

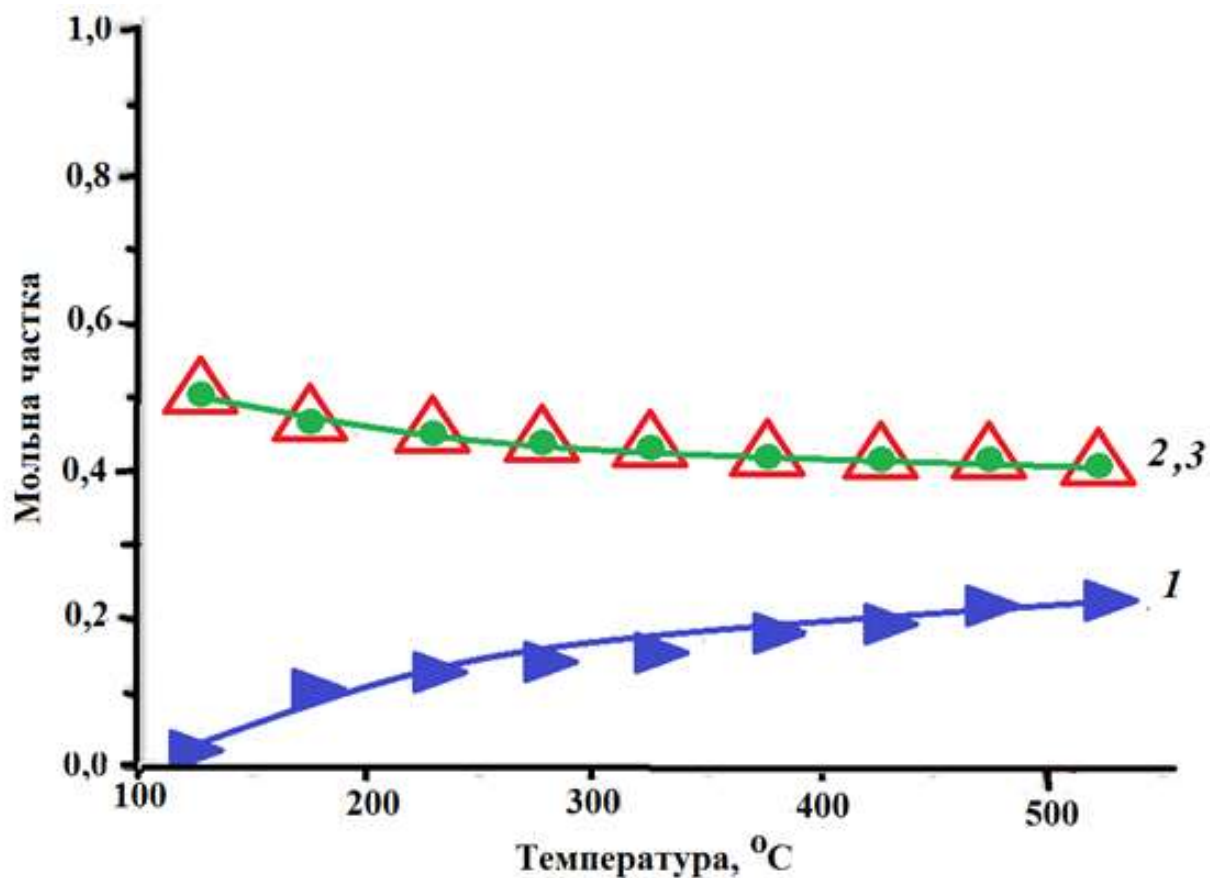


Рис.2.8. Температурна залежність мольної частки речовин в реакції альдольної конденсації бутиральдегіду до 2-етил-2-гексеналу, реакція (R3) + (R4) за термодинамічної рівноваги . 1 – бутиральдегід; 2 - 2-етил-2-гексеналь; 3 – H<sub>2</sub>O

Кінцевими етапами послідовності є два етапи гідрування (схема 2, R5) для перетворення  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасиченого альдегіду в повністю насичений 2-алкіл-спирт, тобто 2-етил-2-гексанол. Рівноважний склад показано на рис. 3Е.

Паралельно першому етапу дегідрування, коли нижчі температури обмежують вивільнення водню зі спирту, більш низькі температури тепер сприяють включенню водню в  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичений альдегід. Гідрування ненасиченого альдегіду є екзотермічною реакцією, що вимагає м'яких температур для сприятливої рівноваги.

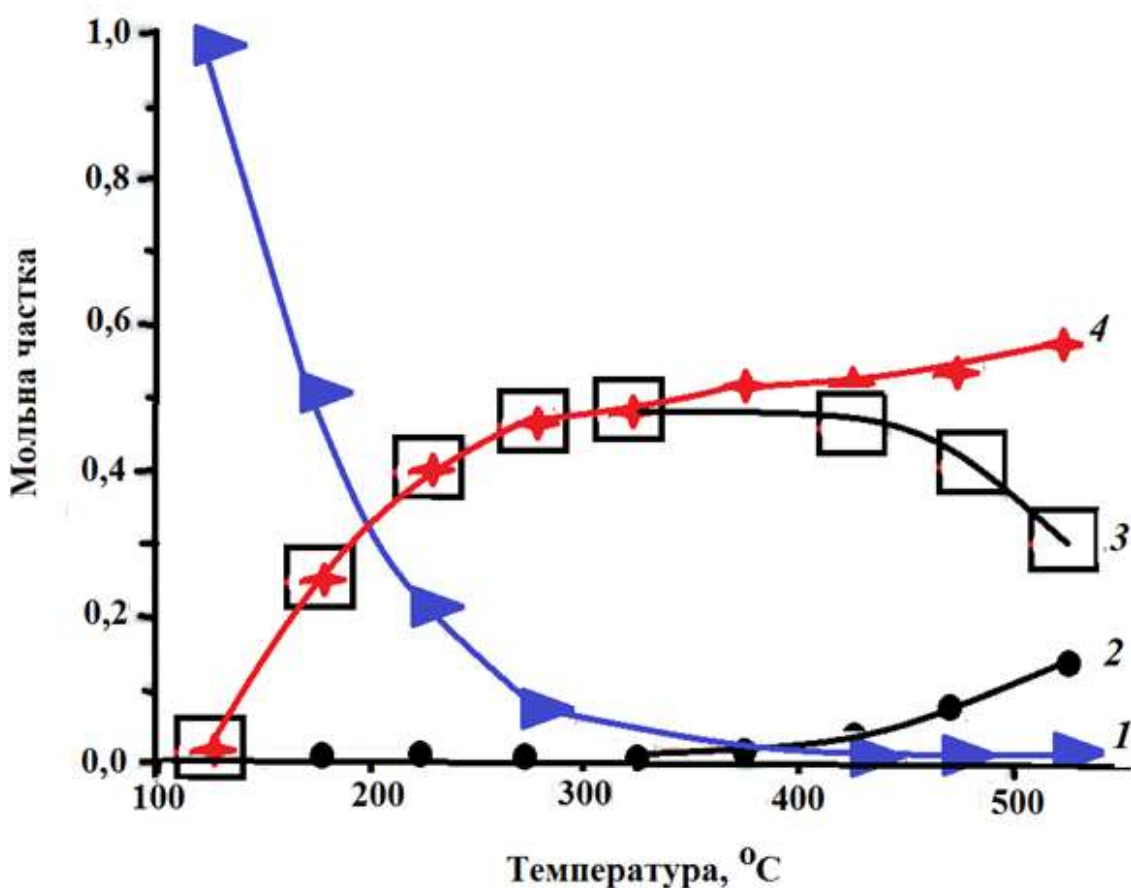


Рис. 2.9. Температурна залежність мольної частки речовин в реакції гідрування 2-етил-2-гексеналю за термодинамічної рівноваги (реакція (R5); 1- 2-етил-1-гексанол; 2- 2-етил-2-гексеналь; 3- 2-етилгексеналь; 4 -H<sub>2</sub>O

2-Етилгексанол є основною сполукою лише при температурі нижче 200 °C. При більш високих температурах рівновага зміщується до альдегідної функції, а при температурах вище 400 °C також гідрування зв'язку C=C стає неповним. Відновлення, при якому зв'язаний альдегід гідрується безпосереднім перенесенням молекули водню, отриманої з н-бутанолу, також розраховували для 2-етилгексеналю та н-бутанолу. Результати показані на рис. 2.9.

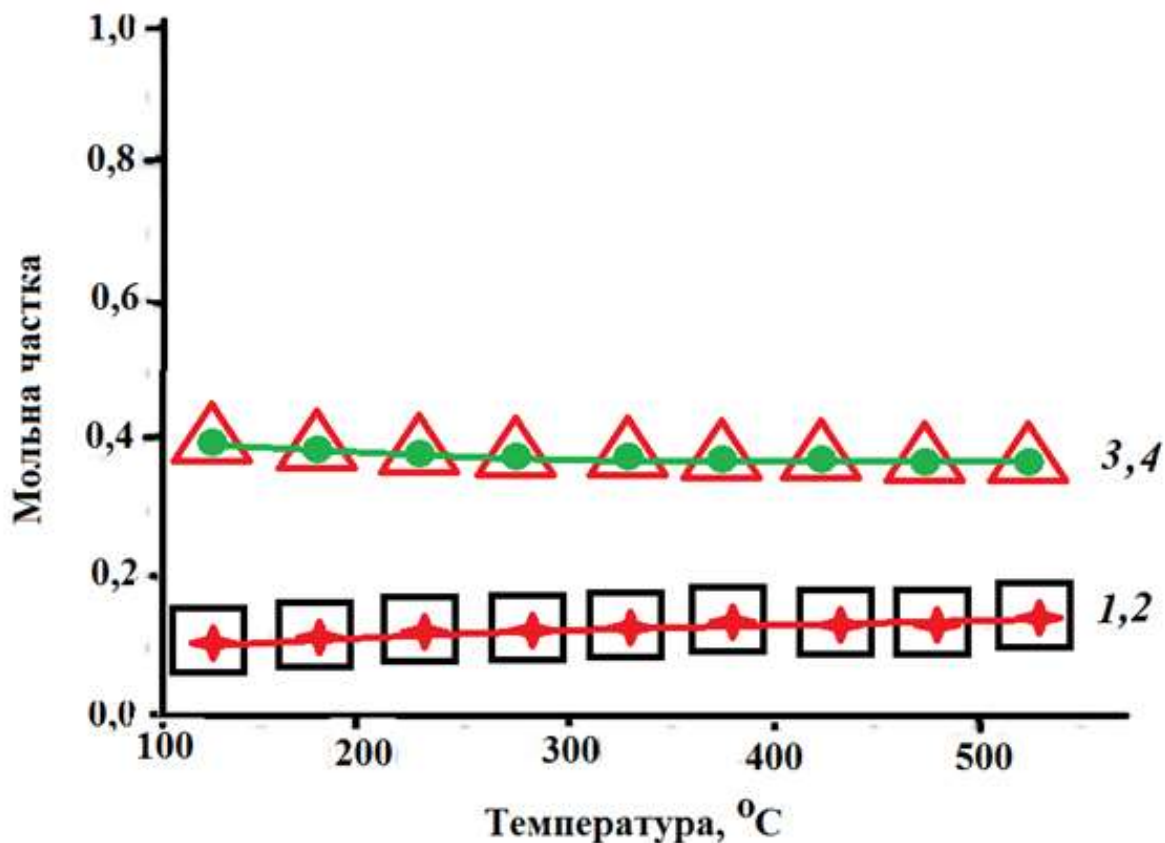


Рис. 2.10. Температурна залежність мольної частки речовин в реакції Меервейна – Пондорфа – Верлі (MPV) н-бутанолу з 2-етилгексаналем до бутиральдегіду і 2-етил-1-гексанолу з молярним співвідношенням 1: 1. 1- бутиральдегід; 2- 2-етил-1-гексанол; 3- 2-етилгексаналь; 4 - н-бутанол

Хоча рівноважна конверсія реакції MPV є низькою (конверсія близько 13%), кінетично реакція може відігравати важливу роль у загальній мережі. Поєднавши всі ці проміжні етапи одночасно в розрахунку (схема 2, R2–5), були отримані рівноважні композиції, що показані на рис. 2.6. При температурах до 350 °C досягається повне перетворення у зв'язані оксигенати. Для температур вище 350 °C термодинамічна рівновага включає невеликі фракції бутиральдегіду. Примітно, що коли етапи реакції дегідрування та гідрування проводять при 1 атм, парціальний тиск  $H_2$  є недостатнім для загального відновлення альдольних продуктів.

## ВИСНОВОК ДО РОЗДІЛУ 2

Проведено детальний термодинамічний аналіз рівноваги реакцій перетворення н-бутанолу за різних температур.

На основі отриманих даних було обрано температурний діапазон 200-450°C для проведення досліджень

Термодинамічний розрахунок на основі вільних енергій утворення бутан-1-олу, бут-1-ену, бут-2-ену, 2-метилпроп-1-ену та 2-етил-1-гексанолу показав можливість їх синтезу шляхом дегідратації бутан-1-олу практично зі 100% перетворенням.

## РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 3.1. Реактиви

**Бутанол-1.** В дослідях використовували продажний реактив – бутанол-1, який мав характеристики згідно ГОСТу -5208-81, що наведено в табл.3.1. Перед роботою його дистилювали з відбором середньої фракції при 117 °С. .

Таблиця 3.1.

Специфікація на бутанол, згідно ГОСТ 5208-81:

Властивість	Значення
Колір бутанолу за платиново-кобальтовою шкалою, одиниць .Хазена	не більше 10
Густина бутилового спирту при 20 ° С, $г / см^3$	0,809 - 0,811
Масова частка бутилового спирту, %,	не менше 99,4
Масова частка кислоти в перерахунку на оцтову кислоту, %,	не більше 0,003
Масова частка карбонільних сполук у перерахунку на масляний альдегід,%,	не більше 0,06
Масова частка нелеткого залишку,%,	не більше 0,0025
Масова частка води в бутиловому спирті,%,	не більше 0,1
Бромне число (г Br на 100 г. спирту),%,	не більше 0,02
<b>Основні фізичні властивості бутанолу:</b>	
Молярна маса бутанолу, $г / моль$	74,12
Густина при 20 °С, $г / м л$	0,928-0,930
Температура кипіння, ° С	117
Температура плавлення, °С	-90,2
Температура розпилення при закритому тиглі, ° С	34
Показник заломлення	1,399 1,399

Для промисловості вихідною сировиною є вирощування рослини *Camelina*, яку сьогодні здійснюють в досить великих масштабах, щоб досягти значного виробництва сирової біомаси, яка потім буде перетворена на парафінове біопаливо (HEFA). Камеліна - це дуже перспективна культура, яка, як очікується, пропонує високий рівень стійкості, яку можна вирощувати в ЄС та

деінде на маргінальних землях, де звичайне сільське господарство недостатньо продуктивне для ведення господарства фермерами.

Пряме перетворення цукрів на вуглеводневе паливо, що розроблене фірмою Amytis, полягає в зброджуванні цукрів до фарнезену, котрий потім перетворюється в ряд продуктів таких, як пом'якшувальні речовини, поверхнево-активні речовини, промислові мастила та біопаливо, включаючи авіаційні. Інший можливий спосіб - вирощувати накопичувальні ліпіди мікроорганізми на цукри, а потім добувати та обробляти ліпіди, як описано раніше. Технологія, розроблена компанією Solazyme [20], заснована на власних гетеротрофних мікроводоростях, модифікованих для накопичення понад 80% вугеводів, є гарним прикладом промислового розвитку в цьому напрямку. Спирти, особливо вищі спирти, також можуть бути вихідною сировиною для виробництва біопалива шляхом зневоднення, олігомеризації та гідропереробки.

**2-Етилгексанол (ЕН)** є розгалуженим хіральним спиртом з вісьмома атомами вуглецю. Це безбарвна рідина, що погано розчинна у воді, але розчинна в більшості органічних розчинників. **ЕН** виробляється в великих масштабах ( $> 2\,000\,000$  т/рік) для використання в багатьох областях, таких як розчинники, ароматизатори і ароматизатори, і особливо як прекурсор для виробництва інших хімікатів, таких як пом'якшувальні і пластифікуючі речовини. Він зустрічається в натуральних рослинних ароматах, і запах описується як «важкий, землистий і злегка квітковий» для R-енантіомеру і «легкий солодкий квітковий аромат» для S-енантіомеру.

Розгалуження в 2-етилгексанолу перешкоджає його кристалізації через порушення упаковки; це призводить до дуже низької температури замерзання. Естери 2-етилгексанолу схильні до аналогічного впливу, тому він знаходить застосування як сировина при виробництві пластифікаторів і мастил, де його присутність допомагає знизити в'язкість і температуру замерзання.

Майже весь вироблений 2-етилгексанол використовується як прекурсор для синтезу складного діестеру біс(2-етилгексил)фталату (ДЕГФ),

пластифікатора. Оскільки це жирний спирт, його естери, як правило, мають пом'якшуючі властивості.

Він також зазвичай використовується як розчинник з низькою леткістю. 2-етилгексанол також може використовуватися як підсилювач октанового числа при взаємодії з азотною кислотою.

Таблиця 3.2.

Фізичні властивості 2-етилгексанолу [100]

<b>Властивість</b>	<b>Значення</b>
В'язкість при 20 °С	9,8 мПа с
Тиск пари при 20 °С.	0,03 кПа
Тепло випаровування при 184,8°С	50,66 кДж / моль
Розчинність у воді при 20°С	0,07 мас. %
Розчинність води у 2-етилгексанолі при 20°С	2,7 мас. %
Поверхневий натяг при 20С	0,25103 Н / см
Діелектрична проникність при 20°С	7,7
Температура кипіння при 101,3 кПа	184,6 °С
Критична температура	339,8 °С
Критичний тиск	2,76 МПа
Критична густина	0,2636 г/см <sup>3</sup>
Критична стисливість	0,2670
Питомий опір потоку при 20 °С	5,8103 МВт см
Азеотроп з водою при 101,3 кПа, 20% 2-етилгексанолу / 80% води	183,5 °С

2-етилгексанол отримують промислово за допомогою альдольної конденсації з н - бутиральдегіду, з подальшим гідруванням отриманого оксиальдегіду. У 2010 році світове виробництво 2-етилгексанолу склало 2 млн 869 тис. тон.



### 3.2. Каталізатор

В роботі використовували як каталізатор продажний  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , марки ALO-B15\_глинозем (Компанія Unikon, Україна, м. Ужгород), технічні характеристики якого наведено в таб.3.3

Таблиця 3.3

Технічні характеристики  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , марки ALO-B15\_глинозем

Властивість	Значення
Вміст:	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	мін. 91%
SiO <sub>2</sub>	макс.0,03%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	макс.0,03%
Na <sub>2</sub> O	макс.0,4%
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	макс.5,3%
Насипна щільність	900-1100 кг/м <sup>3</sup>
Питома поверхня (БЕТ)	130-180 м <sup>2</sup> /г

### 3.3. Методика проведення дослідів з визначення кислотно-основних властивостей поверхні каталізатора

Хемосорбція та термодесорбція NH<sub>3</sub> і CO<sub>2</sub> досліджувалась на установці, яка була сконструйована на базі серійних хроматографів ЛХМ-8МД. Схема установки приведена на рис. 3.1.

Установка складалася з трьох основних частин: системи подачі, дозування та очистки газів; апаратури для адсорбції та термодесорбції; апаратури для аналізу газу, що десорбується. Всі комунікації та крани установки були виконані з нержавіючої сталі.

Газом-носієм була суміш He та Ar (10 %), щоб мати можливість вимірювати на цій же установці величину питомої поверхні каталізаторів, що досліджувалися.

Редуктором тиску (схема, позиція 4) регулювалася швидкість потоку газу–носія

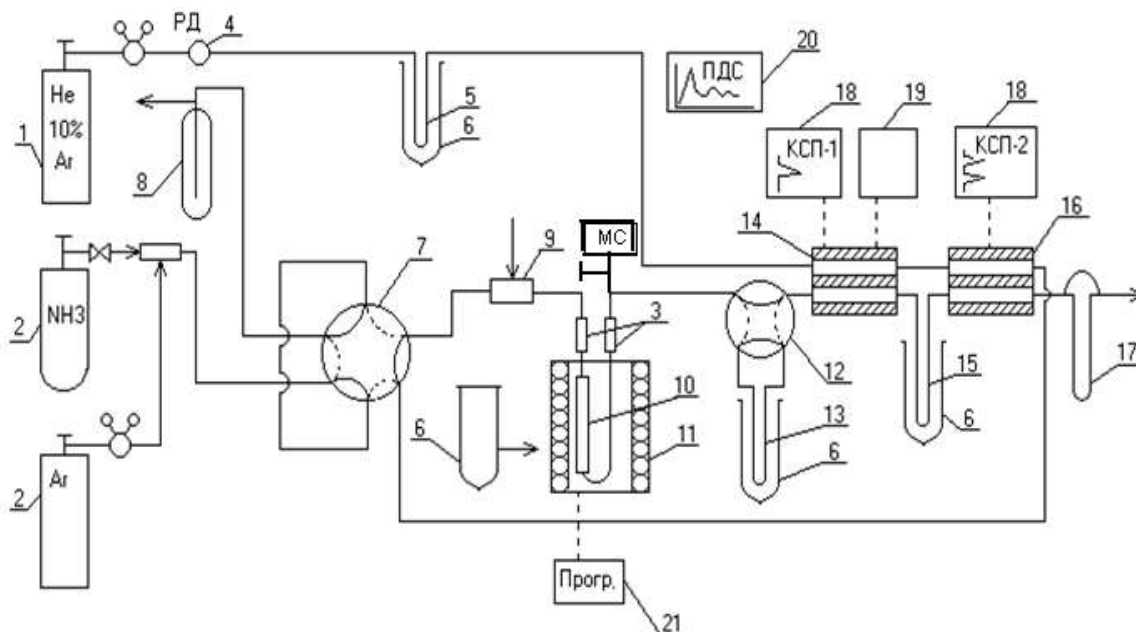


Рис. 3.1. Схема установки для визначення кислотно-основних властивостей та величини поверхні каталізатора:

1, 2 – суміш з гелію з аргоном в балоні, 3- штуцери; 4 – регулятор тиску, 5 – пастка для вловлювання води, 6 – посуд Д'юара з рідким азотом, 7– шестиходовий кран-дозатор, 8 – маностат з вазеліновим маслом, 9 – пробовідбірник, 10 – комірка з каталізатором, 11 – термостат, 12 – чотириходовий кран, 13, 15 – пастки для вловлювання  $\text{CO}_2$  (або аміаку), 14, 16 – детектори-катарометри, 17 – реометр, 18 – записуючий пристрій, 19 – обчислювач площі, 20 – двохкоординатний потенціометр, 21 – регулятор програмованої температури.

Газ, який очищували від слідів води виморожуванням її в пастці (5), що занурена в судину Д'юара (6) з рідким азотом, проходив спочатку через порівняльні камери катарометрів (14), (16) та шестиходовий кран (7) і поступав в реактор (10) з каталізатором, а потім в аналітичні камери катарометрів (14) та (16) через чотириходовий кран (12) і, нарешті, виходив в атмосферу через реометр (17). Таким чином, в порівняльній та аналітичній камерах катарометрів використовувався один і той же потік газу-носія.

Наважки каталізатора поміщали в реактор (10), який при цьому від'єднувався від системи за допомогою штуцерів (3). Аналогічні штуцери використовувались при приєднанні до системи балонів з  $\text{CO}_2$  (або аміаком) чи аргоном. Порції  $\text{CO}_2$  ( $\text{NH}_3$ ) (при дослідженні їх адсорбції) або  $\text{Ar}$  (при вимірюванні поверхні каталізаторів) подавалися в потік газу-носія трубчатим об'ємом, що під'єднаний до шестиходового крану (7). При прокручуванні крану в положення, яке означене пунктирною лінією, порція  $\text{CO}_2$  ( $\text{NH}_3$ ), яка проходить через каталізатор, частково адсорбувалася, а неадсорбований  $\text{CO}_2$  (аміак) заморожувався в пастці (13) чотириходового крану (12), який на час адсорбції повертався в положення, що означене пунктирною лінією (це положення під'єднувало пастку до системи). На катарометрі (14) проводився аналіз вмісту пастки (13) після її розморожування. Сигнал  $\text{NH}_3$  ( $\text{CO}_2$ ) у вигляді піку, що виходив записувався потенціометром (18), а величина його площині обчислювалася інтегратором (19). Повне насичення  $\text{CO}_2$  (аміаком) поверхні каталізатора (кінець адсорбції) вважалось досягнутим тоді, коли площі піків  $\text{CO}_2$  ( $\text{NH}_3$ ) при подаванні порцій газів-адсорбатів, були однаковими.

Після закінчення адсорбції фізично адсорбований аміак (або  $\text{CO}_2$ ) видаляли продувкою каталізатора в потоці газу-носія при заданій температурі адсорбції.

Температуру печі реактора (11) підтримували постійною за допомогою регулюючого блоку (21). Фізично адсорбований аміак (або  $\text{CO}_2$ ), що зв'язаний з поверхнею силами фізичної природи і які мають низьку енергією активації десорбції, і кислотні (або основні) центри, на яких адсорбовані такі молекули, не беруть участі в хімічній взаємодії. Фізично адсорбований аміак (або  $\text{CO}_2$ ) збирався в пастці (13) та аналізується.

Після закінчення такого продування кран (12) повертають у положення, що позначене суцільною лінією. Пустий об'єм пастки (13) при цьому відсікався від шляхів, що ведуть до катарометра (14). Це робиться для того, щоб виключити можливість десорбції  $\text{NH}_3$  ( $\text{CO}_2$ ) в пустих об'ємах, а отже, запобігти внесенню похибки в результати дослідів з термодесорбції.

Запис термодесорбційного спектра здійснювали на двокоординатному потенціометрі (20), причому на координату “Х” подавалися показники термометри печі реактора, а на координату “У” – сигнал катарометра (14).

Програматором (21) проводилося підвищення температури печі (11) зі швидкістю 8 градусів на хвилину.

В пастці (15), яка була заглиблена в рідкий азот, збиралися продукти термодесорбції, і аналізувалися після закінчення досліду з термодесорбції за допомогою катарометра (16), записуючи його покази на потенціометрі (18).

Каталізатор прогрівали в газі-носії при 823 К протягом 1 години перед адсорбцією аміаку ( $\text{CO}_2$ ), а потім охолоджували до температури адсорбції.

Результати досліджень кислотно основних властивостей зразку  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  та величини його поверхні наведено на рис. 3.2-3.3 і табл.3.3

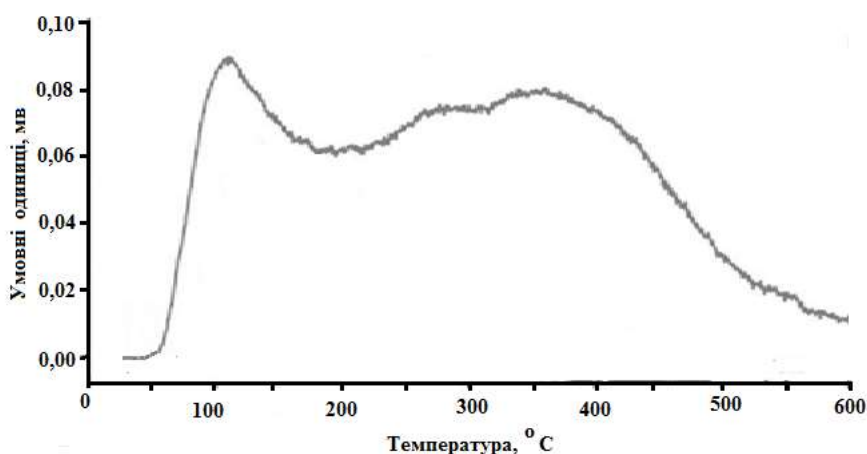


Рис.3.2. Термодесорбційний профіль аміаку, що видалявся з поверхні  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

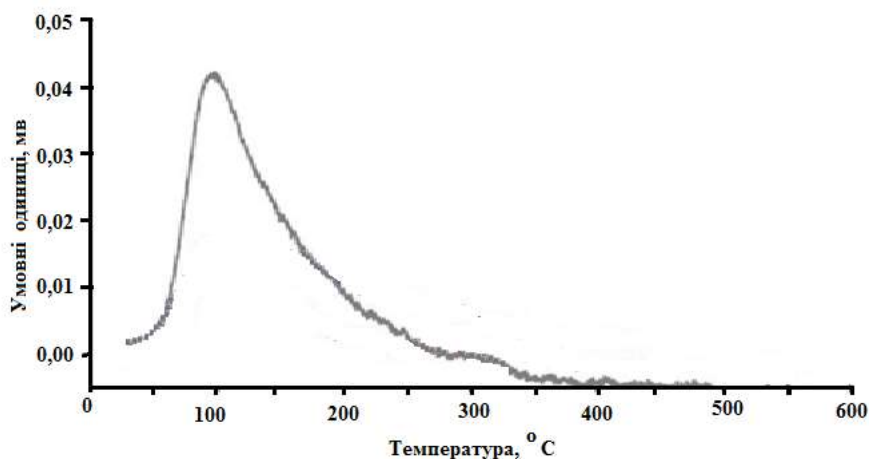


Рис.3.3. Термодесорбційний профіль  $\text{CO}_2$ , що видалявся з поверхні  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

### 3.4. Визначення величини питомої поверхні каталізатора

Визначення питомої поверхні можна розділити на наступні два газохроматографічні методи:

- визначення питомої поверхні адсорбентів, що засновані на використанні абсолютних величин (тобто віднесених до одиниці маси зразка) утримуваних об'ємів, які заздалегідь визначено для адсорбентів тієї ж природи з відомою питомою поверхнею;
- метод теплової десорбції аргону або азоту.

Визначення поверхні каталізатора проводили в установці, яку використовували для визначення кислотно-основних властивостей поверхні каталізатора (див. рис.3.1).

Наважку каталізатора, яку розміщували в реакторі (10), занурювали в судину Д'юара (6) з рідким азотом. Коли після адсорбції виходив пік аргону повністю, посуд знімався та на діаграмі самописця реєстрували пік десорбції, а за допомогою інтегратора (19) визначалася його площа –  $S_{Ar}$ . Площа цього піка потім порівнювалася з величиною площі піка чистого аргону –  $S$ , об'єм –  $V$ , який посилали на аналіз в катарометр (14) петлею з відомим об'ємом, що під'єднаний до крана – дозатора (6).

Об'єм поглиненого аргону в мл ( $V_{Ar}$ ) розраховувався за формулою:

$$V_{Ar} = S_{Ar} \cdot \frac{V}{S}, (\text{мл}) \quad (3.1)$$

де  $S_{Ar}$  - площа піка десорбції аргону, який поглинувся поверхнею зразка із суміші гелію та аргону при температурі рідкого азоту;

$V$  – об'єм чистого аргону (об'єм вічки), мл;

$S$  – величина площі піка аргону, мм<sup>2</sup>.

Поверхня наважки каталізатора визначалась як:

$$S_{\text{заг}} = V_{\text{Ar}} \cdot a_m, \quad (\text{м}^2) \quad (3.2)$$

де  $S_{\text{заг}}$  – загальна поверхня наважки каталізатора,  $\text{м}^2$ ;

$a_m$  – площа поверхні, яку займає при адсорбції один  $\text{мл}$  аргону.

$$a_m = S^0 \cdot \frac{N_A}{V_M}, \quad (\text{м}^2 / \text{мл}) \quad (3.3)$$

де  $S^0$  – площа однієї молекули аргону, яку вона займає при адсорбції:

$$S^0 = 17,6 \text{ \AA}^2 = 17,6 \times 10^{-20} \text{ м}^2;$$

$N_A$  – число Авогадро –  $6,023 \cdot 10^{23}$  молекул;

$V_M$  – мольний об'єм –  $22,4 \cdot 10^3$   $\text{мл}$  ;

( $a_m = 4,73 \text{ м}^2/\text{мл}$ ).

Питому поверхню зразка каталізатора  $g$  ( $\text{г}$ ) визначають як:

$$S_{\text{пит}} = \frac{S_{\text{заг}}}{g}, \quad (\text{м}^2 / \text{г}), \quad (3.4)$$

де  $S_{\text{пит}}$  – питома поверхня зразка каталізатора,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;

$S_{\text{заг}}$  – загальна поверхня зразка наважки каталізатора,  $\text{м}^2$ .

Результати вимірювань величин питомої поверхні, кислотних та основних властивостей  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом програмованої термодесорбції (ПТД) наведено в табл.3.3.

Результати досліджень величин площі поверхні  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а також кількість  $\text{CO}_2$  і  $\text{NH}_3$ , що десорбовано з поверхні  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в експериментах ТПД

Питома площа поверхні	ТПД $\text{CO}_2$		ТПД $\text{NH}_3$	
	$\text{м}^2/\text{г}$	$\text{ммоль}/\text{г}$	$\mu\text{моль}$	$\text{ммоль}/\text{г}$
140	0,076	0,54	0,73	5,2

### 3.5. Дослідження процесів каталітичних перетворень бутанолу-1

Принципову схему установки для дослідження процесу перетворення бутанолу-1 наведено на рис.3.4.

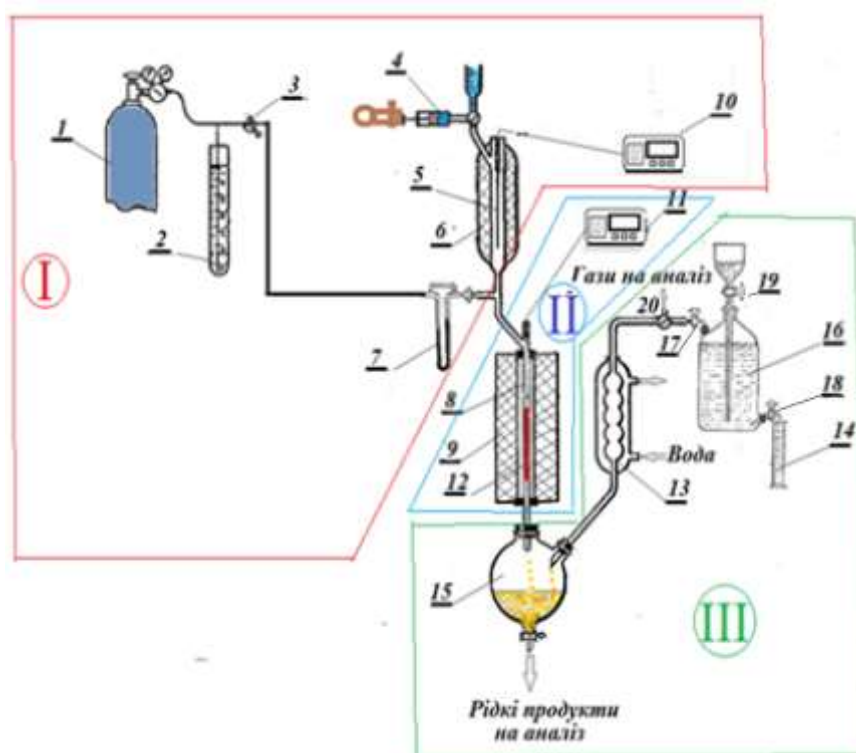


Рис.3.4. Принципова схема експериментальної установки для вивчення процесів перетворення бутанолу-1.

1 – балон з аргонем; 2 – маностат; 3– регулятор потоку газу; 4-дозатор бутанолу-1; 5 – термопара; 6 – випарник; 7 –реометр; 8 – реактор; 9 – піч реактора; 10 – регулятор температури випарника; 11 - регулятор температури

реактора; 12 – каталізатор; 13 – холодильник; 14 – мірний циліндр; 15 – приймач рідких продуктів; 16 – газометр; 17-19 – крани; 20 – триходовий кран.

В реактор, є що трубкою з нержавіючої сталі з внутрішнім діаметром 14 мм і довжиною 50 см завантажують спочатку подрібнене скло зернами 0,5-1 мм, потім  $20 \text{ см}^3$  каталізатора ( $59,2 \text{ г}$ )  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , що є зернами 100-200 мкм, а поверх них ще подрібнене скло так, щоб шар каталізатора знаходився посередині довжини реактора, де температура є постійною по його довжині.

Перевіряють установку на герметичність. Для цього закривають всі крани, що з'єднують установку з атмосферою і відкривають нижній кран газометра: спочатку розсіл почне вилитися з газометра, але через короткий час перестане, що буде свідчити про герметичність установки. У випадку постійного вилу розсолу потрібно знайти місце, яке спричиняє негерметичність і ліквідувати його.

Заповнюють бюретку дозатора (4) бутанолом-1.

Заповнюють газометр (16) повністю розсолем, відкриваючи крани 17 та 19. Після повного заповнення газометра (16), закривають кран 19. і відкривають кран 18.

Приєднують чистий приймач (15) для конденсату, поміщають його в баню з охолоджувальною сумішшю. Включають подачу води в холодильник (13).

Включають обігрів печі реактора (9) і випарника (6).

Спочатку проводять активацію каталізатора і видалення повітря із системи. Встановлюють температуру печі реактора  $823 \text{ K}$ , а у випарнику —  $673 \text{ K}$ . Подальше нагрівання реактора ведуть у струмені аргону (через лінії регенерації і випускання (20); газометр відключений краном (17) від установки).

Після підготовки реактора і встановлення заданої температури реактора (від  $200$  до  $450^\circ\text{C}$ ) на газометрі (16) відкривають крани (17 та 18) і починають подачу бутанолу-1 зі швидкістю  $0,022 \text{ г/хвил.}$



На виході з реактора (8) контактні гази конденсуються в холодильнику (13) і конденсат збирають у приймач (15) (занурений в охолоджуючу суміш). Несконденсований контактний газ збирають у газометрі (16), який заповнений розсолем (насиченим розчином хлориду натрію).

У дослідах, коли потрібно було подавати зменшену концентрацію бутанолу-1, його насичену пару розбавляли аргоном, кількість якого регулювали краном (1) і маностатом (2), а контролювали реометром (3)

Каталітичну реакцію проводили в скляному реакторі з нерухомим шаром каталізатора. Реактор поміщали в камеру з контролем температури. Реальну температуру реакції вимірювали термopарою, яка розташована в середній частині каталізатора в реакторі. Щоб запобігти конденсації продукту, всі з'єднання від сатуратора до газового хроматографа нагрівались. Аналіз потоку газу проводили за допомогою хроматографа, використовуючи детектор за теплопровідністю, з 2,5-метровою колоною Porapak Q. Кількісний аналіз був проведений із застосуванням калібрувального методу.

Спостерігались лінійні взаємозв'язки між кількістю компонентів та площами їх піків на самопишучому пристрої. Каталізатор нагрівали під потоком аргону при фіксованій температурі реакції (від 250 до 450 °C) і витримували в потоці аргону 30 см<sup>3</sup>/хв протягом 2 годин. Після цього безперервний потік реагенту проходив через каталітичний шар і продукти аналізували на газовому хроматографі.

Зразки каталізатора представляли собою фракцію 100-200 мкм, що отримана просіюванням через сито.

Продукти перетворення бутанолу-1 аналізували хроматографічно.

Газоподібні продукти подавали шестиходовим краном-дозатором в хроматографічну колонку, рідкі продукти - мікрошприцем.

Конверсію (X) розраховували за формулою

$$X = \frac{N_{A,0} - N_A}{N_{A,0}}, \quad (4.5)$$

де  $N_{A,0}$  –початкова концентрація бутанолу-1,  $N_A$  – концентрація бутанолу-1 в продуктах реакції.

Селективність реакції за продуктами ( $S$ ) розраховували за формулою:

$$S = \frac{N_{\text{пр}}}{N_{A,0} \times X}, \quad (4.6)$$

де  $N_{A,0}$  –початкова концентрація бутанолу-1;  $N_{\text{пр}}$  - концентрація певного продукту реакції;  $X$ - степінь перетворення бутанолу-1.

### 3.5.1. Вимірювання залежності швидкості утворення продуктів реакції газової фази від температури

Дослідження проводились в реакторі проточного типу, який описано вище, за температурного діапазону 200-450°C.

Об'єм утворених продуктів співвідносили до об'єму витісненої води з газометра за певний проміжок часу. Дослід повторювали 5 разів для кожної температурної точки. З отриманих даних вираховували швидкість утворення продуктів газової фази в *мл/год*.

Результати дослідження наведені на рис. 3.5.

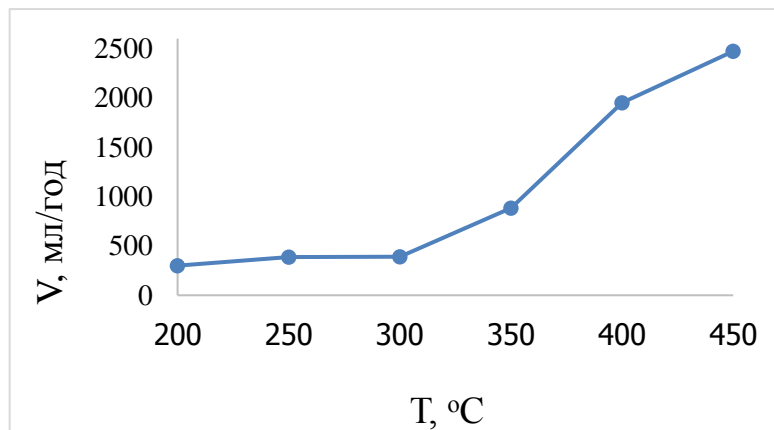


Рис. 3.5. Температурна залежність утворення продуктів газової фази.

Видно, що за температури від температури 200 до 300°C практично не змінюється швидкість утворення газоподібних продуктів, а вище 300°C спостерігається різке зростання швидкості утворення газових продуктів реакції. Це можна пояснити тим, що вода, яка утворюється в реакції дегідратації залишається в порах каталізатора і блокує активні центри, а при температурах вищих за 300°C починається десорбція води і активні центри звільнюються, що призводить до різкого збільшення швидкості реакції. Крім газоподібних продуктів, фіксували утворення рідких продуктів, які аналізували на газорідинному хроматографі.

#### 4.5.2. Хроматографічний аналіз продуктів реакції

Аналіз продуктів реакції проводили на хроматографічній колонці, наповненій  $\text{plot-Al}_2\text{O}_3$  з 15% сквалану з реєстрацією на полум'яно-іонізаційному детекторі (ПІД). При подачі в реактор 100 % об. бутанолу-1 за температури 200°C утворення бут-1-ену, 2-метилпропену та транс-бут-2-ену (рис. 3.6).

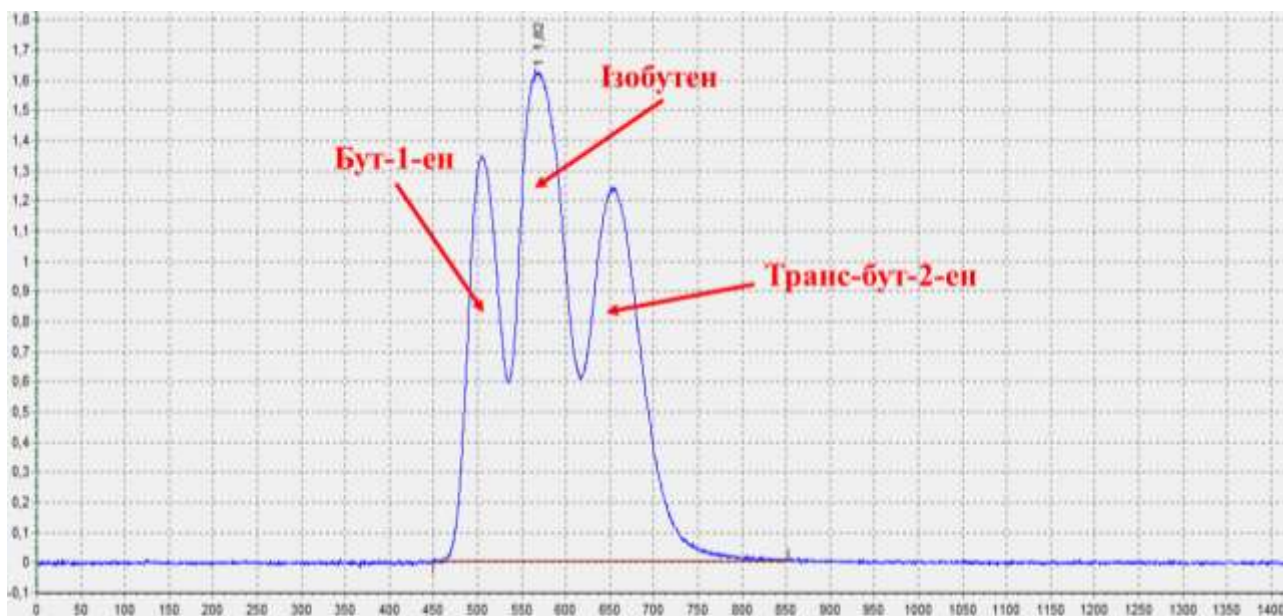


Рис. 3.6. Хроматограма продуктів реакції за 200 °C.

За температури 300°C фіксуємо утворення продуктів крекінгу бутан-1-олу, з утворенням продуктів фракцій  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_6$  (рис. 4.7). Це й пояснює зростання швидкості утворення продуктів газової фракції, оскільки збільшився об'єм газової фази. Утворення продуктів фракції  $C_6$  є можливим за рахунок конденсації бутанолу, який утворюється при дегідруванні бутан-1-олу. Можливість даного процесу підтверджена термодинамічними розрахунками.

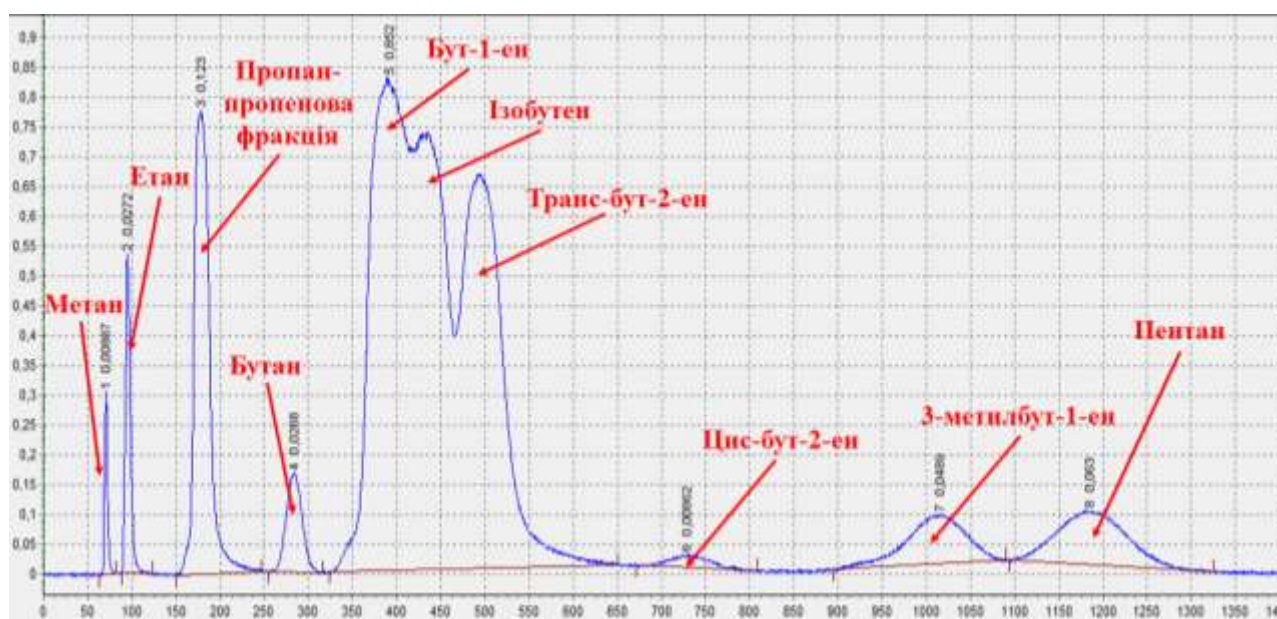


Рис. 3.7. Хроматограма продуктів реакції перетворення бутанолу-1 за 300 °С.

Дослідження за температури 400°C характеризувались зміщенням селективності у бік виходу продуктів конденсації та утворенням рідкої фази (рис. 3.8).

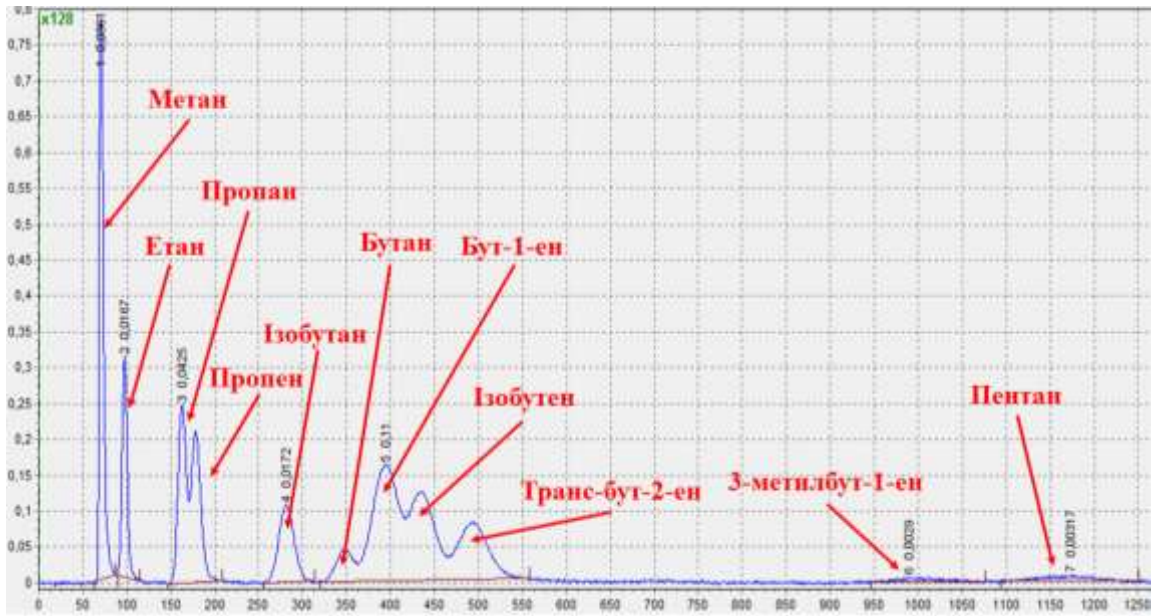
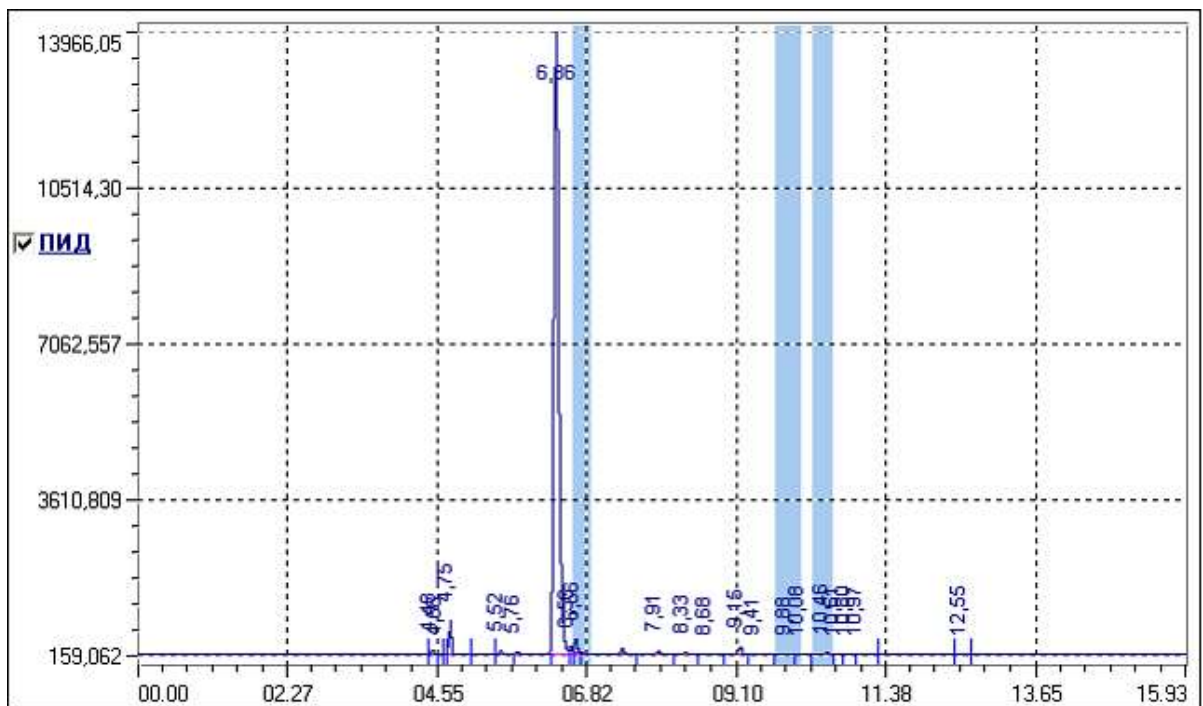


Рис. 3.8 Хроматограма продуктів реакції за 400°C



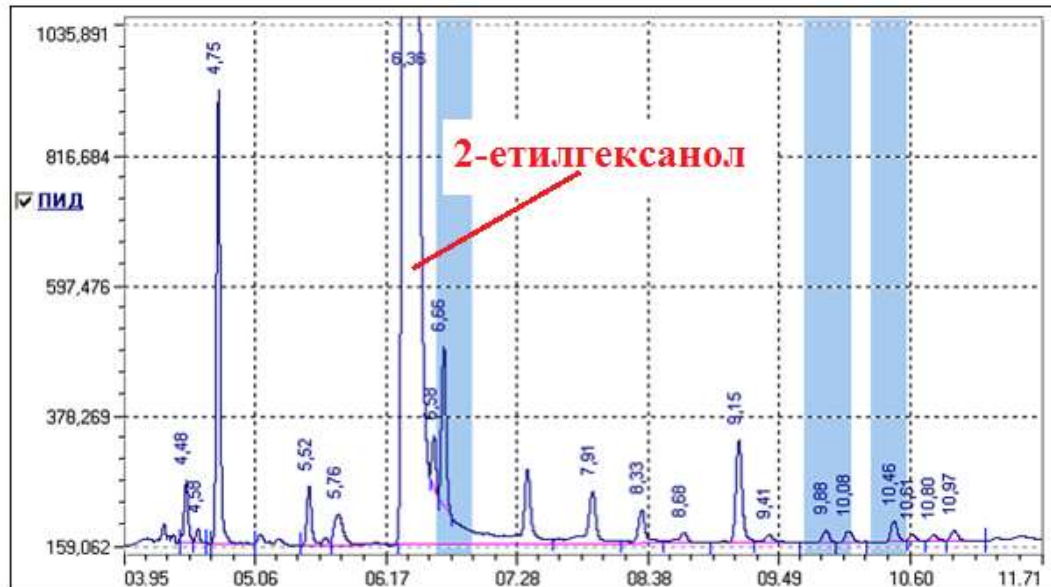


Рис. 3.9. Хроматограма продуктів рідкої фази

Таблиця 4.2

Аналіз продуктів рідкої фази

№	Час,хв.	Детектор	Компонент	Висота,мв	Площа,мв*хв.	Висота,%	Площа,%	Ширина,сек
1	4,48	ПІД		103,527	3,4863	0,6607	0,3136	3,56
2	4,58	ПІД		22,139	0,6089	0,1413	0,0548	2,64
3	4,75	ПІД	1-butanol	762,274	23,4801	4,8650	2,1122	3,90
4	5,52	ПІД		99,408	4,4128	0,6344	0,3970	5,08
5	5,76	ПІД		52,651	4,7571	0,3360	0,4279	3,76
6	6,36	ПІД	2-ethylhexanol	13804,255	1030,1679	88,1011	92,6694	5,54
7	6,58	ПІД		87,379	2,7938	0,5577	0,2513	1,96
8	6,66	ПІД		266,732	9,9875	1,7023	0,8984	2,54
9	7,91	ПІД		87,135	8,4492	0,5561	0,7601	20,42
10	8,33	ПІД		57,011	4,0796	0,3639	0,3670	10,92
11	8,68	ПІД		17,379	1,5916	0,1109	0,1432	10,22
12	9,15	ПІД		172,188	9,6449	1,0989	0,8676	14,34
13	9,41	ПІД		12,685	1,1583	0,0810	0,1042	7,78
14	9,88	ПІД		19,171	0,9296	0,1224	0,0836	13,38
15	10,08	ПІД		18,421	1,0925	0,1176	0,0983	6,46
16	10,46	ПІД		34,690	1,7429	0,2214	0,1568	13,62
17	10,61	ПІД		11,899	0,7450	0,0759	0,0670	2,58
18	10,80	ПІД		10,944	0,7766	0,0698	0,0699	4,88
19	10,97	ПІД		17,578	1,1063	0,1122	0,0995	3,54
20	12,55	ПІД		11,190	0,6479	0,0714	0,0583	9,56
				15668,657	1111,6589	100,0000	100,0000	

Хроматографічний аналіз рідкої фази проводили на хроматографічній установці «Кристаллюкс-4000М» з капілярною колонкою НР-FFAP 50 м/0,32 мм та реєстрацією на ПІД.

Аналіз встановив серед продуктів реакції утворення 2-етилгексан-1-олу з селективністю 92,6%. Утворення даного спирту можливе за рахунок кротонової конденсації альдегідів на кислих активних центрах каталізатора.

Результати досліджень перетворення бутанолу-1 (100 %об) при різних температурах наведено на рис.3.10.

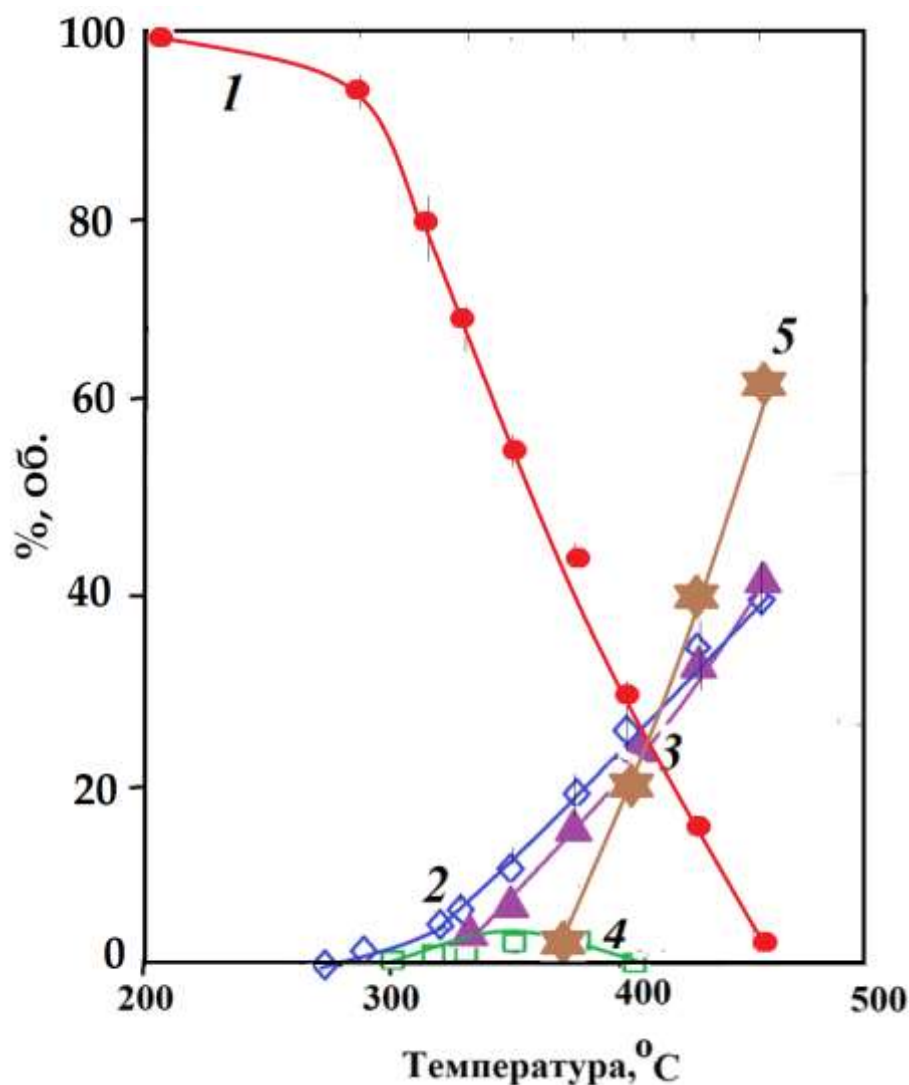


Рис. 3. 10. Розподіл продуктів при дегідратації I-бутанолу без розведення його аргонном на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в залежності від температури реакції .

1- бутанол-1; 2 - вода; 3 - бутен; 4 - дибутиловий етер (ДБЕ);  
5 – 2-етилгексанол.

На рис. 3.10 показано концентрацію бутанолу-1 та продуктів дегідратації 1-бутанолу як функції температури реакції на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , між 250 і 450 °С. Реакція починається приблизно при 275°С. де спостерігаються бутени та дибутиловий етер (ДБЕ). Розподіл продукту змінюється залежно від температури реакції. Нижче 310°С ДБЕ утворюється у більших кількостях, ніж бутени. Утворення ДБЕ збільшується до 375°С, де він досягає максимуму, а потім прагне до нуля вище 400°С. Утворення бутанів збільшується із збільшенням температури у всьому діапазоні температур. Після 400°С в продуктах реакції з'являється 2-етилгксанол.

Для перевірки впливу низьких концентрації бутанолу-1 на перебіг реакцій процес проводили при температурі проведено 250 °С та зміни концентрації бутанолу-1 в аргоні від 0,9 до 13,0 об.%. Результати дослідів показано на рис. 3.11 та 3.12.

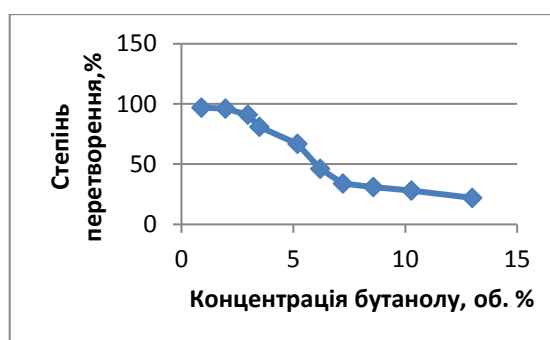


Рис.3.11.Залежність степені перетворення бутанолу-1 від його концентрації при температурі 250°С

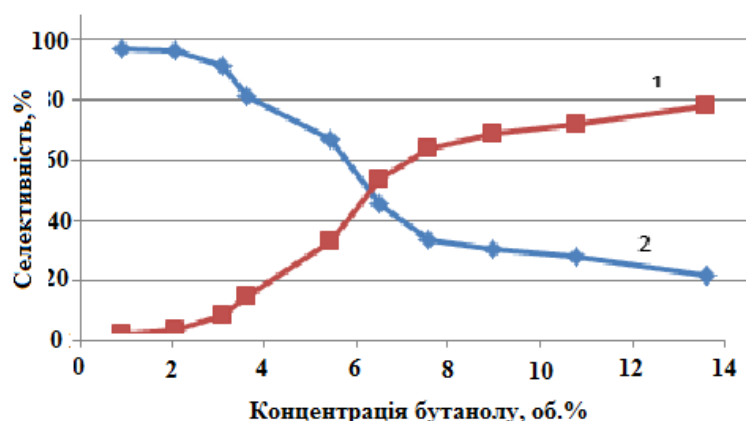


Рис.3.12.Залежність селективності за вуглеводнями  $C_4$  (2) та дибутиловим етером (1) при перетворення бутанолу-1 від його концентрації при температурі 250°С



### Висновок до розділу 3

1. На основі термодинамічних розрахунків встановлено, що дегідратація бутан-1-олу можлива за досить низьких температур з практично повним перетворенням вихідної сировини, а продукти дегідрування можна отримати за значно вищих температур.
2. Хроматографічний аналіз продуктів реакції за температури 200°C становив 99,98% конверсію бутан-1-олу з утворенням бут-1-ену, 2-метилпропену, та транс-бут-2-ену.
3. За температури 300°C спостерігаємо різке зростання швидкості утворення газових продуктів реакції, що пояснюється крекінгом вихідної сировини.
4. За температури 300°C фіксуємо утворення продуктів крекінгу бутан-1-олу, з утворенням продуктів фракцій C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>.
5. Дослідження за температури 400°C характеризувались зміщенням селективності у бік виходу продуктів крекінгу та утворенням неполярної рідкої фази, яка було ідентифіковано 2-етилгексан-1-олом.
6. Аналіз рідкої фази продуктів реакції встановив утворення 2-етилгексан-1-олу з селективністю 92,6%.

## РОЗДІЛ 4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Термодинамічний розрахунок на основі вільних енергій утворення бутан-1-олу, бут-1-ену, бут-2-ену, 2-метилпроп-1-ену та 2-етил-1-гексанолу показав можливість їх синтезу шляхом дегідратації бутан-1-олу практично зі 100% перетворенням (розділ 2).

В той же час кількість тих чи інших продуктів перетворення бутанолу-1 буде залежати від каталітичних властивостей поверхні, на якій будуть здійснюватися перетворення.

### 4.1. Кислотно-основні властивості каталізатора

Коли газова основа – аміак адсорбуються на кислотних центрах, то основа, яка адсорбована на сильному кислотному центрі, є більш стабільною, ніж адсорбована на слабкому кислотному центрі, і важче десорбується. Оскільки підвищені температури стимулюють видалення адсорбованого аміаку з кислотних центрів причому, ті молекули  $\text{NH}_3$ , що знаходяться на більш слабких центрах, будуть десорбуватися першими. Таким чином, частка адсорбованого  $\text{NH}_3$ , що десорбується при різних температурах, може дати міру сили кислоти. Кількість  $\text{NH}_3$ , яку кислотні центри поверхні можуть хімічно адсорбувати з газової фази, є мірою кількості кислоти на її поверхні.

Тобто, температурно - програмована десорбція (ТПД) молекул аміаку використовується для характеристики сили кислоти, а також кількості кислоти на твердій поверхні каталізатора.

Метод ТПД, в якому використовують адсорбцію та десорбцію газоподібних основ або кислот, мають ту перевагу, що може бути визначена кількість кислотних/основних центрів (у випадку визначення кислотності поверхні адсорбують  $\text{CO}_2$ ) каталізатора при його реальних робочих умовах при

високих температурах (кілька сотень градусів за Цельсієм). Нажаль, метод ПТД не дає можливості розрізнити хімічну та фізичну адсорбцію, а також розрізнити, яким є вид кислотності Бренстедовською чи Льюїсовською.

Це ж стосується також і основності. Міцність основи твердої поверхні визначається як здатність поверхні перетворювати адсорбовану електрично нейтральну кислоту в її кон'юговану основу, тобто здатність поверхні віддавати електронну пару адсорбованій кислоті. Кількість основи (основних центрів) на твердому тілі зазвичай виражається як кількістю (або ммоль) основних центрів на одиницю маси або на одиницю площі поверхні твердої речовини. Це також іноді більш вільно називають "основністю". Існує два основних методи вимірювання сили та кількості основних центрів: метод титрування бензойною кислотою з використанням індикаторів та метод адсорбції CO<sub>2</sub>.

Дослідження властивостей  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (розділ 3) показав, що на його поверхні присутні як кислотні, так і основні центри. Потрібно відзначити, що вказані центри є енергетично неоднорідними.

Так, адсорбований аміак десорбується, даючи максимуми піків десорбції при температурах 120, 275°C та широкий максимум при 375 °C (рис.3.3).


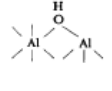

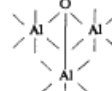
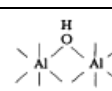
Адсорбований діоксид вуглецю при температурно-програмованій десорбції виділяється з поверхні в двох температурних областях, утворюючи максимуми в спектрі десорбції при температурах 100 та 300 °C (рис.3.4).

Однак, використовуючи дані, що одержані Пері [102] методом інфрачервоної спектроскопії можна припустити, що піки десорбції NH<sub>3</sub> та CO<sub>2</sub>, які одержані нами методом ПТД (рис.3.2 та 3.3) можна віднести до різних структур гідроксилів та електронних вакансій на поверхні оксиду алюмінію, як наведено в табл. 4.1 та 4.2.

Таблиця 4.1

Структура кислотних центрів на поверхні  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [102]



Структура	Назва	Смуга поглинання в ІЧ спектрі, см <sup>-1</sup>	Заряд

1		Термінал OH, координований до Al	3760-3780	-0,25
2		ОН - з'єднаний до тетраедричного Td та октаедричного Oh Al	3730-3735	Чистий заряд при OH +0,25
3		ОН координується до октаедричного Al	3785-3800	-0,5
4		ОН, під'єднаний до 3-х октаедричних Al	3700-3710	+0,5
5		ОН, під'єднаний до 2-х октаедричних Oh Al	3740-3745	

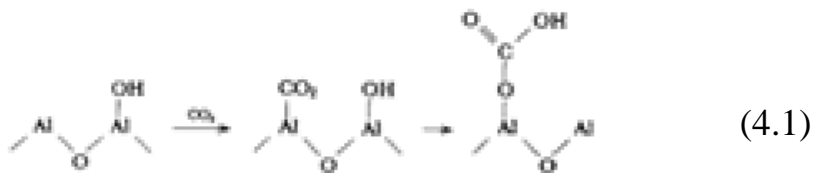
Що стосується адсорбції CO<sub>2</sub>, то в роботі [103] були вказані наступні шість типів, яким відповідають для певні смуги поглинання в ІЧ спектрі ( табл.4.2).

Таблиця 4.2

Структура основних центрів на поверхні  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [104,105].

№	Структура	Назва	Смуги поглинання в ІЧ спектрі
1		бікарбонат	1290-1410 та 1620-1660 см-1
2		«органічне місткування»	(1750-1870 та 1150-1280)
3			(1820 and 1780)
4		однодентатний карбонат	1300- 1370 та 1470-1530
5		бідентатний карбонат	1590-1630 та 1260-1270
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	карбонат	1020-1090 та 1420-1470

Наявність основних груп OH (3800 см-1) було показано в роботі [106] шляхом утворення іона бікарбонату при адсорбції CO<sub>2</sub> на поверхні  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рівн. 4.1)



Поверхнева активність  $\text{Al}_2\text{O}_3$  пояснюється частковим дегідроксилуванням поверхні. Для частково дегідроксилуваної поверхні  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Peri [102] запропонував модель, що добре пояснила п'ять ІЧ-смуг поглинання поверхневих груп  $\text{OH}$  та зміну їх інтенсивності при термічній обробці. Він припустив повністю гідроксилувану (100) площину  $\gamma$ -оксиду алюмінію з іонами  $\text{Al}$  в октаедричних центрах, розташованих нижче площини гідроксилуваної поверхні.

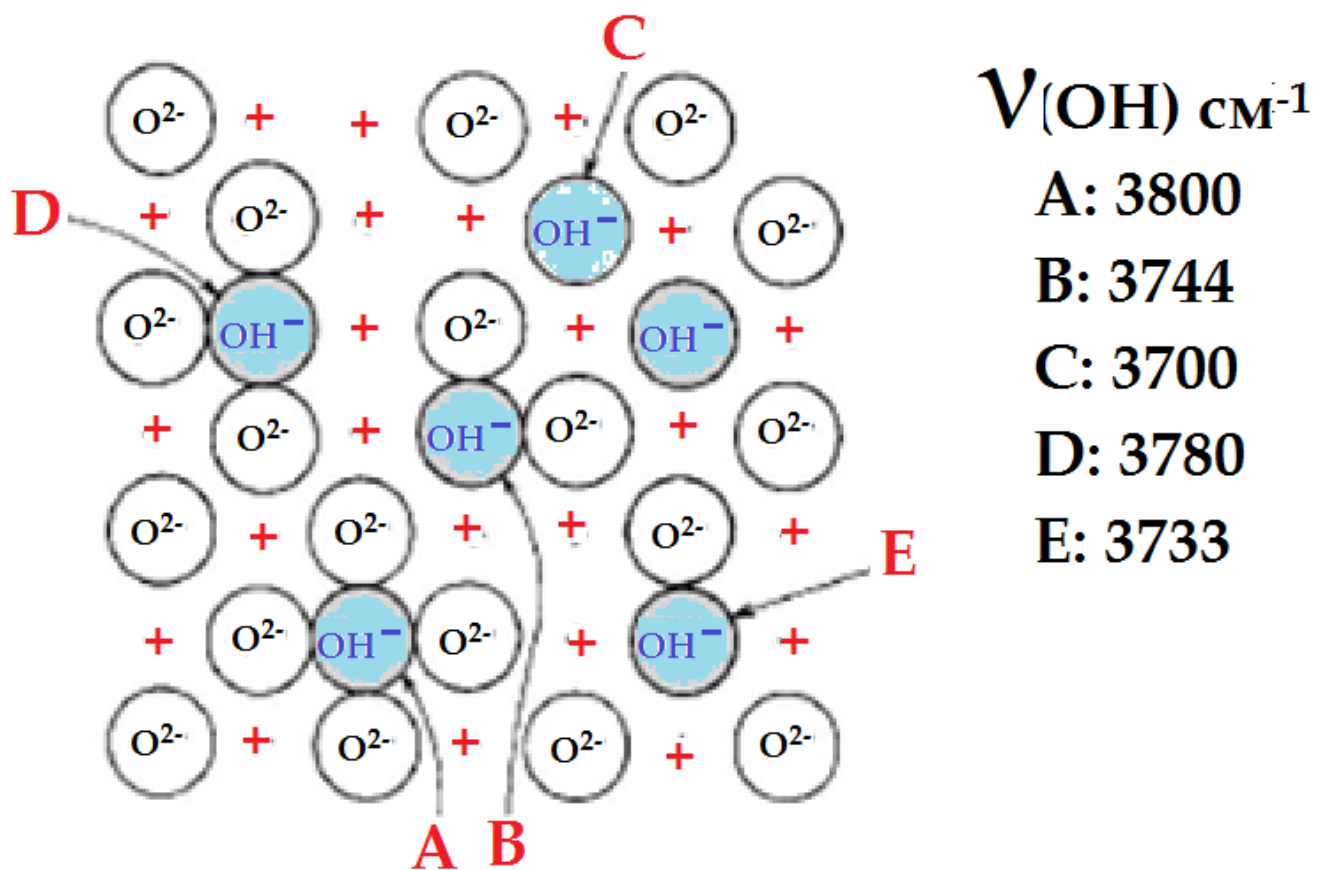
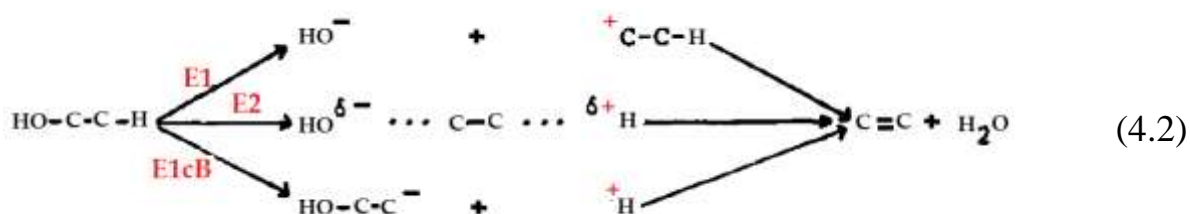


Рис. 4.1 Запропонована схема для кислотних та основних центрів на  $\gamma$ -оксиді алюмінію. Букви А-Е ідентифікують різні типи ізольованих гідроксильних іонів, а "+" позначає іон  $\text{Al}^{3+}$  на шарі під поверхнею

## 4.2. Утворення олефінів

Для дегідратації етанолу автори роботи [107] запропонували різні схеми реакцій дегідратація алкоголю до олефіну Вони проводяться на основі кислотно-лужних механізмів, як показано нижче (4.2).



Як бачимо, дегідратація алкоголю до олефінів полягає у реакції елімінації [108] Механізм E заснований на схемі іонів карбонію (6). Ініціювання реакції відбувається шляхом перетворення протонів з поверхневої гідроксильної групи до адсорбованих молекул спирту. Можна постулювати, що ці центри встановлюються як центри ініціації [109] Розрив зв'язку C-OH відбувається з утворенням іонів карбонію, який здатний до позиційної та геометричної ізомеризації, утворюючи всі можливі алкани (2).

Зовсім інший механізм запропонований Пайнсом та Манарсеном (3). Як висновок з відомого про механізм дегідратації первинних спиртів у розчині, реакція елімінації повинна мати узгоджений характер і не може відбуватися через іон карбонію в розведених розчинах кислоти (3). Так само Блан та співавт. показали, що дегідратація глинозему більше нагадує елімінацію E2, а не цис-реакцію E2 або реакцію E1 (7). Механізм E2 складається як одномоментна узгоджена реакція, яка повинна відбуватися при втручанні як кислоти, так і основних центрів на глиноземі [110].

Автори припускають, що алкогольна гідроксильна група видаляється кислотним центром, а протон - основним [111]. Неповнокоординовані на поверхні іони алюмінію, які є сильними кислотними центрами Льюїса,

відповідають за ізомеризацію і не повинні брати участь у формуванні олефінів зі спиртів. Гідроксильна група та іони кисню можна розглядати як активні центри дегідратації [8].

Слабкі кислотні центри Бренстеда були визначені як поверхневі гідроксильні групи. Деякі роботи показали, що глинозем має деякі основні центри, коли не нагрівається вище 550 °С, і їх участь у дегідратації також встановлена [112].

Механізм E2 також був підтверджений дослідженнями, такими як отруєння кислотних центрів піридином або модифікація твердої речовини іонами натрію. Третій механізм був продемонстрований над торієм і складався як механізм типу E1cB, при цьому роль основних центрів була переважною [113].

Це передбачає утворення поверхневого алкоголяту, що можна трактувати як адсорбцію молекули спирту на поверхневій гідроксильній групі з виведенням води. Наявність сильного основного іона O<sup>2-</sup> з кристалічної структури дозволяє атакувати водень адсорбованої молекули, і шляхом перебудови цього проміжного продукту можна отримати олефін.

Вищезазначені категорії (E1, E2, E1cB) рідко є чітко визначеними, і досить часто може виникнути проміжна ситуація, особливо з шляхами E1 та E2 (2).

### 4.3. Утворення етеру

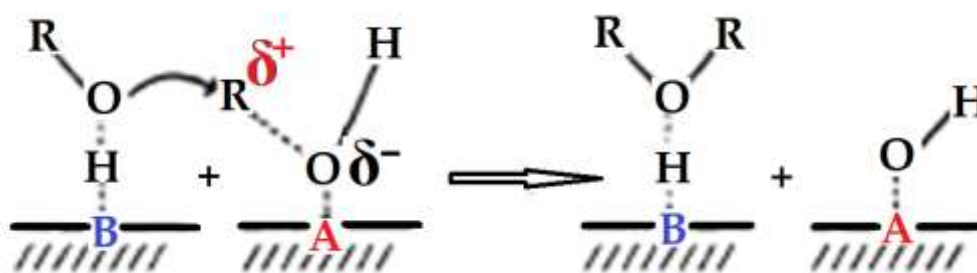
Jagdish Rai Jain and Pillai [114], визнавши існування основних або нуклеофільних (B) та кислотних або електрофільних (A) центрів на поверхні глинозему, запропонували механізм утворення етеру за участю двох типів адсорбованих молекул спирту.

Хемосорбція молекули спирту на кислотному центрі A поляризує зв'язок C-O, і це призводить до позитивного заряду на алкільному залишку, як іон карбонію, і гідроксильна група стає кращою відхідною групою.

Хемосорбція другої молекули спирту на основних центрах, представлена у вигляді водневого зв'язку з поверхнею, збільшує нуклеофільність

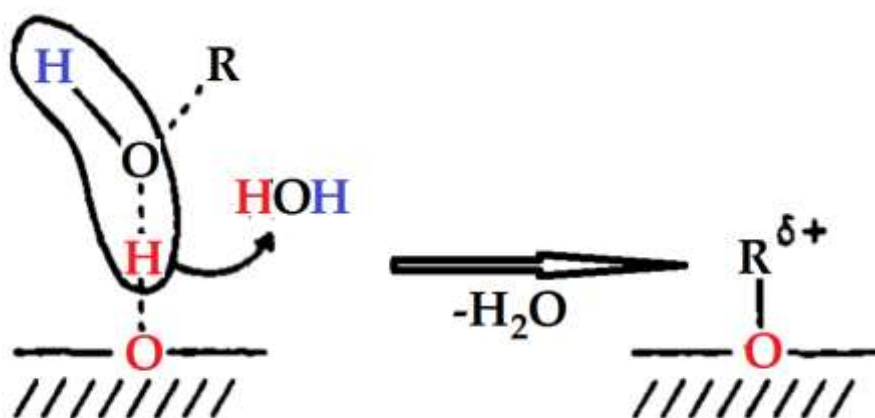
гідроксильного кисню. Такі молекули спирту може розглядатися як алкоксид-подібні комплекси.

Утворення етеру полягає у нуклеофільній атаці комплексів алкоксиду на позитивно поляризованому вуглецю іону карбонію, подібно до реакції  $S_N2$  (11). Цей механізм проілюстровано на схемі, що представлена нижче.



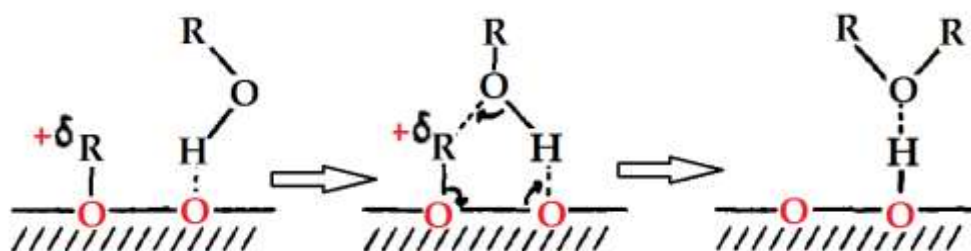
Можна помітити, що альтернативною можливістю реакції молекули спирту, адсорбованого на центрі А, є втрата  $\beta$ -протона з утворенням олефіну. Таким чином, адсорбований шар подібний до полярного середовища, де реакції елімінації олефіноутворюючих та етероутворюючих реакцій заміщення відбуваються одночасно і конкурують між собою [114].

Передбачається, що другий шлях реакції утворення етерів зі спиртів є результатом реакції поверхневих алкоксидних груп з молекулярно адсорбованими молекулами спирту. Поверхнева алкоксидна група утворюється взаємодією між однією молекулою спирту та однією поверхневою гідроксильною групою, як показано нижче.





Атом  $\alpha$ -С алкоксидної групи є позитивно зарядженим через притягуючу електрон дію алюмінію в решітці (центри Льюїса). Притягнення гідроксильного протону молекули спирту основним центром збільшує нуклеофільність гідроксильного кисню. Як електрофіл, атом  $\alpha$ -С алкоксидної групи може атакувати гідроксильний кисень молекулярно адсорбованого спирту. Структура перебудовується і веде до адсорбованої молекули етеру, як показано нижче [114].



Видно, що для утворення етеру необхідні три типи центрів (8). Іони кисню та, на відміну від утворення олефінів, не повністю скоординовані іони алюмінію (центри Льюїса) поверхні каталізатора працюють як активні центри за механізмом, що запропонований Джагдишем Рай Джайном та Піллаєм [114].

Гідроксильні групи беруть участь у механізмі алкоксидної групи. Усі ці механістичні припущення вказують на те, що взаємодія спирту та глинозему не є простою, і пропонується багато відхилень щодо природи та ролі активних центрів [115]. Такі ж типові приклади наводяться в роботах Маатмена та Ванде Гренд (18). Jagdish Rai Jain і Pillai [114] припустили, що олефіни та етер и утворюються на різних центрах. Брамар та ін. (111) дійшов висновку, що кожний центр Бренстеда та Льюїса діє синергетично з певними поверхневими гідроксильними групами. Кнозінкер та його колега виявили, що реакція є бімолекулярною, з однією молекулою, адсорбованою у вигляді поверхневого алкоксиду [111].

Результати дослідів вивчення залежності степені перетворення бутанолу-1 в дибутіловий етер від його концентрації при температурі 250°C, що приведені на рис.3.11 та 3.12 показують, що при відносно високому тиску бутанолу міжмолекулярна дегідратація двох молекул бутанолу до ДБЕ є практично єдиним активним процесом.

#### 4.4. Вплив концентрації 1-бутанолу на перебіг реакцій

Для перевірки впливу низьких концентрації бутанолу-1 на перебіг реакцій процес проводили при температурі проведено 250 °С та зміни концентрації бутанолу-1 в аргоні від 0,9 до 13,0 об.%. Результати дослідів показано на рис. 3.11 та 3.12.

При температурі 250°С при відносно високій концентрації бутанолу-1 міжмолекулярна дегідратація двох молекул бутанолу до дибутилового етеру є практично єдиним активним процесом. При температурі вище 400 °С або при низькій концентрації бутанолу-1 відбувається лише внутрішньомолекулярна дегідратація бутанолу до бутенів. У цьому діапазоні низьких концентрації зайняті активні центри віддалені, і виробництво дибутилового етеру має бути неможливим.

При приблизно 350 ° і концентрації бутанолу-1 6 об.% всі ці реакції можуть відбуватися одночасно.

На поверхні, що наближається до насичення бутанолом, молекули бутанолу повинні знаходитись у безпосередній близькості одна від одної: логічно думати, що реакція між двома молекулами тоді сильно сприяє і утворюється ДБЕ (рис.). Це також означає, що доступ ДБЕ до поверхні повинен бути ускладнений. Таким чином, ми можемо пояснити велику кількість спостережуваних ДБЕ

ДБЕ, що утворений з двох сусідніх молекул бутанолу, адсорбованих на сусідніх центрах, не може надалі реагувати на цих же центрах.. Він буде видалений через сильну конкуренцію з більш сильно адсорбованими молекулами бутанолу. Утворення 1-бутену потребуватиме реасорбції ДБЕ, можливо, на окремих центрах.

Ця сильна конкуренція між бутанолом та ДБЕ пояснювала б зменшення швидкості виробництва 1-бутену із збільшенням тиску бутанолу (рис.).

Підвищення температури реакції сприяє десорбції газоподібних продуктів і звільненню сильних кислотних центрів від води. При збільшенні концентрації бутанолу-1 до 100 об.% і температури до 400°C в продуктах реакції з'являється 2-етилгексанол, який утворюється завдяки реакції кротонової конденсації бутанолу з подальшим гіруванням проміжного продукту. (рис.3.10).

#### **Висновок до розділу 4.**

Наші результати дозволяють запропонувати шляхи перебігу реакції. Ми показали, що два каталітичні процеси функціонують як функція температури реакції та швидкості простору (комбінація парціального тиску бутанолу, потоку газу-носія та кількості каталізатора). При температурах нижче 300°C або при відносно високому тиску бутанолу міжмолекулярна дегідратація двох молекул бутанолу до ДБЕ є практично єдиним активним процесом. При температурі вище 400 °C або при тиску бутанолу нижче 4 об.% відбувається лише внутрішньомолекулярна дегідратація бутанолу до бутенів. При приблизно 330 ° C або від 4 до 13 об.% бутанолу всі ці реакції можуть відбуватися одночасно. Утворення бутену з бутанолу може відбуватися кількома шляхами, з проміжним етером або без нього, причому останній є переважним при низькій температурі. Нами знайдено два дуже важливі факти. Перший - це насичення поверхні оксиду алюмінію хемосорбованими молекулами бутанолу. Це сприяє реакції бімолекул до ДБЕ і призводить до легкого видалення молекул ДБЕ в газову фазу, що підтверджується великою кількістю виявлених ДБЕ. Другий - інгібування бутанолом дегідратації ДБЕ до 1-бутену через сильну конкурентну адсорбцію між бутанолом і ДБЕ на поверхні каталізатора.

## ЗАКЛЮЧЕННЯ

Джерелами на біологічній основі можуть бути суміші, отримані в результаті ферментації або екстракції рослинних олій. Реакція Гербе перебігає через послідовність реакцій, а саме: дегідрування, конденсація альдолю, дегідратація та гідрування. У нашій роботі були розраховані рівноважні склади реакції Гербе та проміжні стадії при різних температурах для модельної бази з н-бутанолом при атмосферному тиску. Реакція Гербе може супроводжуватися складною низкою побічних реакцій, що утворюють побічні продукти, такі як олефіни, етери, естери, кислоти, альдегіди та кетони, а також важчі побічні продукти. Також були визначені найважливіші продукти для модельної реакції з н-бутанолом при атмосферному тиску. Це вирішальний фактор у розробці селективного та міцного каталізатора конденсації Гербе для пошуку оптимального балансу кислотно-основних властивостей та придушення утворення побічних продуктів, які отруюють каталітичну систему. Необхідно звернути увагу на видалення води, як тільки вона утворюється.

Пошук оптимальних умов реакції в газовій або рідкій фазі відіграє ключову роль в оптимізації процесу Гербе.

Дегідратація 1-бутанолу до бутенів та 2-етилгексанолу є важливим етапом у процесі перетворення 1-бутанолу в реактивне паливо і становить значну частину загальних витрат. У цьому дослідженні був розроблений ефективний та економічний процес каталітичного перетворення 1-бутанолу з використанням промислового глинозему ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Як вихідну сировину використовували 1-бутанол з високою концентрацією, що більше відповідало концентрації бутанолу при бродінні.

Рухаючись збільшенням доступності спиртів на біологічній основі, хімія Гербе сьогодні переживає поживлення. Короткі біоспирти та їх комерційні суміші надходять на ринок за розумною ціною. Реакція Гербе передбачає доступ до біопохідних спиртів, що представляють промисловий інтерес. Змішана реакція Гербе утворює ширший базис розгалужених спиртів.

## РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

### 5.1 Вплив викидів CO<sub>2</sub> на навколишнє середовище.

Глобальна зміна клімату це екологічна проблема, яка була визнана однією з невідкладних проблем світового співтовариства. Зміна клімату впливає на багато аспектів навколишнього середовища та суспільства, включаючи людське здоров'я, екосистеми, сільське господарство і водопостачання, місцеву та глобальну економіку, рівень моря та аномально екстремальні погодні явища.

Спалення викопних видів палива призводить до 80% всіх викидів CO<sub>2</sub> у світі. І хоча концентрація інших парникових газів також значно зросла за останнє століття, індустріальні викиди вуглекислого газу мають найбільший результуючий вплив, що спричиняє антропогенне глобальне потепління.

Широкий спектр досліджень та моделювань у цій сфері переконливо доводить, що для того, щоб зменшити темпи глобального потепління до прийнятної величини, потрібні масштабні зменшення викидів в атмосферу. Якщо необхідно досягти стабілізації концентрації CO<sub>2</sub> на рівні 450 часток на мільйон (ppm), глобальні викиди CO<sub>2</sub> мали б бути знижені приблизно на 60% до 2050р. відносно рівня 1990р.

Багато хто з ядерників у зміні клімату вбачає «важіль», який відновить розквіт ядерної енергетики. Представники ядерної промисловості намагаються довести, що саме атомна енергетика спроможна вирішити проблему зміни клімату. Атомні електростанції дійсно викидають менше парникових газів ніж електростанції на викопному паливі, АЛЕ весь ядерний цикл не є більш ошадливіший до клімату ніж вугілля, газ чи нафта.

Зіставлення оцінки атомної енергетики та інших варіантів знешкодження викидів має брати до уваги структуру швидких і значних знижень викидів CO<sub>2</sub>, в рамках якої пік викидів для індустріалізованих країн буде досягнуто протягом

наступних двадцяти років: глобальні викиди CO<sub>2</sub> повинні бути знижені на 30-60% до 2050р., а для індустріалізованих країн цей показник має скласти 60-90% до 2050р. Але і цей діапазон представляє великий ступінь невпевненості щодо того, чи можливо утримати потепління в межах 2°C. Досягнення порогу в 2°C можна вважати «ймовірним», якщо траєкторії викидів є ближчими до нижньої межі вищезазначених діапазонів.

За прогнозами Міжнародного енергетичного агентства, половина прогнозованого росту викидів вуглекислого газу у період з 2002 до 2030рр. походить з енергетичного сектора, а ще одна третина – з виробництва електроенергії на основі вугілля. Другий ключовий сектор – це транспорт, який спричиняє близько 26% росту викидів.

Хоча всі сектори повинні підлягати заходам зі зниження викидів, виробництво електроенергії та транспортний сектор мають відігравати виключно важливу роль в будь-якій стратегії скорочення викидів. Згідно з поглядами прихильників ядерної промисловості, найкращим способом зменшити викиди парникових газів є збільшення числа ядерних реакторів. Вони стверджують, що ядерна енергетика не сприяє викидам парникових газів і дуже дешева.

Прямі та непрямі викиди CO<sub>2</sub> (г/Квт\*год) для різних джерел енергії складають:

вугілля–924

газ – 800

природний газ – 448

газ (для обігріву і енергії) – 150

уран – 73-230

Кількість викидів CO<sub>2</sub>, спричинених атомною промисловістю, в майбутньому зросте, головним чином через збіднення родовищ урану. Воно призведе до поступового росту суми використаної енергії необхідної для виробництва такої ж кількості корисного урану.

Кількість багатой на уран руди обмежена.

Забруднене повітря не лише спричиняє глобальне потепління, а й провокує різноманітні захворювання у людей

Концентрація вуглекислого газу у атмосфері планети вперше за останні 800 тисяч років перевищила позначку 415 мільйонних часток. Таке забруднення є нечуваним.

Про це свідчать дані спостережень океанографічного інституту Скріппс (Scripps Institution), який щоденно вимірює рівень вуглекислого газу на горі Мауна Лоа спільно з ученими з Національного управління з питань океану і атмосфери.

Безпервні вимірювання кількості вуглекислого газу на горі розпочалися 1958 року. Тоді концентрація CO<sub>2</sub> не перевищувала 333 ppm (мільйонних часток).

## **5.2 Вплив на здоров'я людини**

Проте зростання кількості сполук-забруднювачів у повітрі спричиняє загрозу не лише екології, а й здоров'ю людей. До прикладу, в результаті неповного згоряння корисних копалин виділяється також монооксид вуглецю CO – токсичний газ, який шкідливо впливає на серцево-судинну систему людини.

Його згубний для екології родич – CO<sub>2</sub> – для здоров'я людей шкідливий лише у великих кількостях і може викликати запаморочення, нудоту та інші симптоми браку кисню.

Натомість такі сполуки як ртуть та свинець призводять до отруєння органів і можуть викликати пошкодження мозку і смерть.

За даними Всесвітньої організації здоров'я, забруднене повітря щороку вбиває 7 мільйонів людей. А за статистикою, дев'ять із 10 людей дихають ним у небезпечній для здоров'я кількості.

Одна третина від усіх смертей від інсульту, раку легень або серцево-судинних захворювань трапляється через те, що люди дихали забрудненим

повітрям. А близько 14% дітей віком від 5 до 18 років страждають через це на астму. Щороку від спричинених забрудненим повітрям респіраторних захворювань гинуть 543 тисячі дітей, молодших за 5 років

Як зазначається у ВОЗ, брудне повітря підвищує ризик того, що дитина під час народження матиме низьку вагу або народиться передчасно. Вдихання матір'ю забрудненого повітря може призвести також до затримки розвитку мозку зародка.

Існують також докази того, що воно також здатне негативно вплинути на здоров'я людей, які нездужають на діабет.

Однак негативний вплив забрудненого повітря не обмежується фізичним здоров'ям людей. Воно завдає шкоди також моральному.

Вплив на когнітивні здібності та психіку

Низка досліджень довела, що у людей, які дихають сповненим хімічними сполуками повітрям, зростає ризик проблем із психікою. Вони також частіше отримують погані оцінки у школі та навіть із більшою ймовірністю вдаються до злочинів.

Так, 2011 року Сефі Рот, учений із Лондонської школи економіки, вирішив дізнатися, як саме забруднене повітря впливає на когнітивні здібності.

Він аналізував результати, отримані учнями однакового рівня освіти за іспит у різні дні. Місце проведення іспиту не змінювалося. Щодня науковці вимірювали забруднення повітря у регіоні – пізніше вони зіставили його з результатами дітей.

### **5.3. Економічне та інноваційне вирішення проблеми**

На сьогодні існуючі технології, які поглинають викиди вуглекислого газу відносно дорогі, але в 2009 році двома індійськими студентами було знайдено вирішення цієї проблеми більш економічним способом. Їх ідея полягала у значному зниженні витрат на вилучення CO<sub>2</sub>.



Вилучення CO<sub>2</sub> з атмосфери - складний процес, в якому хімікати використовуються для створення реакції, яка ініціює абсорбцію. Зазвичай використовують розчини і аміни, які особливо дорогі. Інноваційний розчинник, так само ефективний у поглинанні CO<sub>2</sub>, але значно дешевший. Використовуючи це рішення, поглинання метричної тонни CO<sub>2</sub> коштує 30 доларів США, порівняно з 100 доларами за допомогою звичайних методів.

У березні 2017 р. Carbon Clean Solutions Limited (CCSL) підписали партнерство з компанією Веолія.

Протягом останніх декількох років їх технологія була протестована та затверджена на багатьох підприємствах у Сполученому Королівстві Великої Британії, Сполучених Штатах Америки, Німеччині, Норвегії та Нідерландах.

Компанія Веолія розробляє та впроваджує суттєві проекти для значного зменшення викидів вуглецю у навколишнє середовище, а також піклується про відновлення природного балансу.

За обсягами викидів вуглецю перше місце посідають США, за ними слідує країни Європейського Економічного Співтовариства, а потім - країни СНД, на які припадає більше половини викидів. На частку США припадає дещо менше 30% загальної маси вуглецю, що викидається в атмосферу, на частку країн ЄЕС - приблизно 20%, на частку Китаю - більше 7%.

**Боротьба з виробництвом викидів CO<sub>2</sub> стає більш організованою та масштабною.**

Глобальна проблема екологічного забруднення все таки буде існувати до тих пір, поки все людство не об'єднається для її вирішення, тому що від цього залежить майбутнє наступних поколінь.

Як говорить древня індійська сентенція: " Природа - це не те, що ми отримали у спадщину від пращурів, а те що ми взяли у позику від нащадків " .

#### **6.4. Висновки до розділу 6**

З кожним роком по всій території України в повітр'я надходить близько 20 млн тонн шкідливих речовин. На сьогоднішній день стан атмосфери на території нашої держави є вкрай не задовільним що викликає тривогу в екологів та працівників медицини. Згідно з даними Всесвітньої Організації Охорони Здоров'я, забруднення атмосфери є головною причиною великої кількості захворювань і смертей по всьому світові. Україна займає провідні місця по викиду діоксиду вуглецю в повітр'я, що призводить до великої кількості смертельних хвороб.

Основними викидами діоксиду вуглецю в атмосферу в Україні є заводи кольорової металургії, енергетики, вугілля, хімічної та нафтохімічної промисловості. Крім того значні викиди мають з ТЕЦ , автомобільного транспорту та авіа транспорту. Значно знизити викид діоксиду вуглецю в атмосферу допоможить його переробка в цінні хімічні продукти.

## РОЗДІЛ 6.

### ОХОРОНА ПРАЦІ І ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ.

Кожне підприємство, а особливо ті, які працюють зі шкідливими речовинами повинні забезпечити безпечні умови праці для своїх співробітників.

Норми безпечного робочого місця прописані Законом України «Про охорону праці». Також роботодавці повинні забезпечити, а працівники чітко дотримуватися інструкції з техніки безпеки в роботі.

Аналіз умов праці:

Робоче місце – це частина виробничого простору одного або групи працівників, оснащена основним і допоміжним технологічним обладнанням, інвентарем, інструментом, робочими меблями, необхідними для виробництва певного виду робіт. В середині робочого місця виділяють робочу зону - частину простору, в межах якого здійснюються трудові дії працівника. Вимоги до організації робочого місця розробляються такою галуззю науки, як ергономіка. Основними завданнями останньої є вивчення функціональних можливостей людини в трудових процесах і розробка рекомендацій щодо створення оптимальних умов праці.

Роботи даного дипломного проекту проводились в лабораторії Національного авіаційного університету, що представляє собою кімнату розміром 30 м<sup>2</sup> (довжина становить 6 м, ширина – 5 м). Висота хімічної лабораторії становить 3 м, отже об'єм приміщення – 90 м<sup>3</sup>, кількість робочих місць складає два. Відповідно до норм, площа одного робочого місця повинна складати не менше 4,5 м<sup>2</sup>, а об'єм – не менше 15 м<sup>3</sup>, фактично ж площа, відведена для одного працівника в цій лабораторії складає 12 м<sup>2</sup> та 36 м<sup>3</sup>. Згідно норм, значення площі та об'єму, що приходяться на одного працівника становлять 7,5 м<sup>2</sup> та 24 м<sup>3</sup> відповідно, отже можна зробити висновки, що робоче приміщення відповідає вимогам.

Мікроклімат виробничого приміщення:

Мікроклімат виробничих приміщень – це сукупність параметрів повітря у виробничому приміщенні, які діють на людину у процесі праці, на його робочому місці, у роб зоні.

Параметри мікроклімату:

- 1) температура повітря  $T$ , °С;
- 2) відносна вологість  $Y$ , %;
- 3) швидкість руху повітря  $V$ , м/с.

Нормування параметрів мікроклімату здійснюється згідно ДСТ 12.1.005-88, ГОСТ 12.1.005-88 та ДСН 3.3.6.042-99.

Встановлені оптимальні та допустимі параметри мікроклімату.

Оптимальні - найбільш сприятливі (комфортні) забезпечують роботу системи терморегуляції без напруги.

Допустимі - допускають напругу реакції терморегуляції організму у межах її пристосування без шкоди для здоров'я.

Таблиця 6.1

Оптимальні і припустимі норми температури, відносної вологості повітря і швидкості руху повітря в робочій зоні виробничих приміщень для категорії робіт Іб

Період року	Температура повітря, °С		Відносна вологість повітря, %		Швидкість руху повітря, м/с	
	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима
Холодний	21-23	20-24	60-40	Не більше 75	0,1	не більше 0,1

Продовження таблиці 6.1

Теплий	22-24	21-28	60-40	60 - при 27 <sup>0</sup> С	0,1	0,3-0,1
Існуючі умови на робочому місці	21-22		49		0,1	

Параметри мікроклімату нормуються залежно від наступних факторів:

- 1) періоду року;
- 2) категорії важкості робіт по фізичному навантаженню;
- 3) виду робочого місця.

Згідно норм виконувана мною робота належить до категорії Іб, оскільки більшість часу необхідно проводити в сидячому положенні, іноді в стоячому або ходити, при одержанні незначних фізичних навантажень. В табл. 6.1 наведені оптимальні, допустимі та існуючі умови праці.

Шкідливі речовини в повітрі робочої зони:

За ступенем впливу на організм людини шкідливі речовини поділяються на чотири класи небезпеки:

- 1) надзвичайно небезпечні;
- 2) особливо небезпечні;
- 3) помірно небезпечні;
- 4) малонебезпечні.

Освітлення:

Хімічна лабораторія Національного авіаційного університету в якій проводилися роботи має комбіноване освітлення, що складає близько 320 лк. Освітлення забезпечується вікнами в кількості 2 шт. та 10 світильниками (40 шт. люміноцентних ламп типу T8 TL-DStandardColours 18W/54-765 G13 Philips), що знаходяться на стелі. Також присутнє додаткове освітлення у

витяжних шафах (2 лампи типу T8 TL-DStandardColours 18W/54-765 G13 Philips)

Освітлення застосовується для створення оптимальних рівнів освітленості на робочих поверхнях завдяки одночасному використанню системи загального і місцевого освітлення.

Шум:

Основним джерелом виробничого шуму в лабораторії є витяжна шафа та компресор. Рівень звукового тиску в джерелі становить 80 та 100 дБА відповідно.

Допустимі рівні звукового тиску на робочих місцях в лабораторії згідно ДСН.3.3.6.037-99 (для наукової діяльності) - 50 дБа.

Зниження шуму досягається використанням таких заходів:

- зниження шуму в джерелі створення (малощумні механічні передачі, розроблення способів зниження шуму у вентиляторах);
- раціональне планування роботи працівників лабораторії;
- раціоналізація режимів праці та відпочинку;
- застосування індивідуальних засобів захисту (навушники, заглушки).

Допустимі рівні звукового тиску і рівню звуку на робочих місцях в лабораторії відповідає ДСН.3.3.6.037-99.

Небезпека ураження електричним струмом:

Електричне обладнання, що встановлене на виробничих підприємствах, є потенційно небезпечним для працюючих, оскільки органи відчуття людини не можуть на віддалі виявити електричну напругу.

Під час роботи з електроприладами можливе ураження електричним струмом. Ступінь ураження залежить від умов і характеру дотику. Значення струму, що протікає через людину, залежить від напруги мережі, стану ізоляції струмоведучих частин, режиму нейтралі, ємності проводів щодо землі, шляху протікання струму при дотику та інших факторах.

Електрична мережа в хімічній лабораторії НАУ має наступні характеристики: кількість фаз – 1, вид струму – змінний, напруга – 380/220 В, частота струму – 50 Гц. Електроприймачі відносяться до 3 категорії за класифікацією ПУБ.

При виконанні дослідної частини дипломної роботи електромережі та електроприлади знаходилися у справному стані.

Пожежна безпека:

Пожежна безпека — стан об'єкта, при якому з регламентованою ймовірністю відкидається можливість виникнення та розвиток пожежі, і впливу на людей її небезпечних факторів, а також забезпечується захист матеріальних цінностей.

Існує 5 класів пожеж:

- клас А – пожежі твердих речовин, переважно органічного походження, горіння яких супроводжується тлінням (деревина, текстиль, папір);

- клас В – пожежі горючих рідин або твердих речовин;

- клас С – пожежі газів;

- клас Д – пожежі металів та їх сплавів;

- клас (Е) – пожежі, пов'язані з горінням електроустановок.

Крім перерахованих параметрів, також береться до уваги категорія приміщень за вибухопожежною та пожежною безпекою.

Причини пожеж дуже різноманітні, а процеси горіння дуже складні і не зовсім ще вивчені, тому описаними вище заходами не завжди вдається забезпечити повну пожежну безпеку, потрібні пошуки нових та ефективних науково-технічних рішень.

У хімічних лабораторіях зберігається велика кількість горючих вибухонебезпечних речовин, то вони відносяться до категорії В – пожежонебезпечних виробництв. За правилами розміщення електроустановок приміщення хімічних лабораторій відносяться до класу В-1б, оскільки роботи з горючими і вибухонебезпечними речовинами проводяться у витяжних шафах без застосування відкритого вогню і відкритих нагрівальних пристроїв.

Для запобігання пожежам розробляють:

організаційні заходи – правильний добір режиму технологічного процесу, нагляд і контроль, навчання і т. ін..

технічні заходи – відповідний монтаж електрообладнання, режим, що виключає іскроутворення або контакт горючих матеріалів з нагрітими поверхнями і т. ін..

режимні заходи – заборона куріння, запалювання вогню, контроль за зберіганням мастильних матеріалів, промаслених ганчірок і т. ін..

тактико-профілактичні заходи – швидка дія пожежних команд, забезпечення засобами пожежогасіння і т. ін.

У приміщенні лабораторії знаходяться:

вогнегасник ВП-5(3) (ДСТУ 3675-98) – 1шт.;

вогнегасник ВВК–1.4 (ДСТУ 3675-98) – 1шт.

Така кількість вогнегасників відповідає вимогам ISO3941-87, якими передбачене обов'язкова наявність двох вогнегасників на 100 м<sup>2</sup> площі підлоги для приміщень.

Розрахунок вибуху паливоповітряної суміші у приміщенні:

Надлишковий тиск вибуху  $\Delta P$  для індивідуальних горючих речовин, які складаються з атомів С, Н, О, N, Cl, Br, I, F визначається за формулою:

$$\Delta P = (P_{\max} - P_0) \frac{mz}{V_{\text{вопг,л}}} \cdot \frac{100}{C_{\text{ст}}} \cdot \frac{1}{K_H}, \quad (6.1)$$

де  $P_{\max}$  – максимальний тиск вибуху стехіометричної паливоповітряної або пароповітряної суміші у замкнутому об'ємі, визначається експериментально або за довідниковими даними. Якщо дані відсутні, то приймають  $P_{\max} = 900$  кПа;

$P_0$  – початковий тиск у приміщенні, кПа (приймають  $P_0 = 101$  кПа);

$m$  – маса паливоповітряної суміші, що потрапила у приміщення внаслідок аварії, кг;

$z$  – коефіцієнт участі пальної речовини у вибуху в приміщенні, дорівнює: 0,5 – для горючих газів, промислового пилу; 0,3 – для легко займистої речовини і горючих рідин, нагрітих до температури спалаху і вище, та при температурі нижче температури спалаху при утворенні аерозолі;



$V_{\text{во}}$  – вільний об'єм приміщення;  $\rho_{\text{г,п}}$  – густина газу (пари) при  $P_0$ , кг/м<sup>3</sup>;

$C_{\text{ст}}$  – стехіометрична концентрація горючих газів або парів легкозаймистих речовин і горючих рідин, % (об.);

$K_{\text{н}}$  – коефіцієнт, який враховує негерметичність приміщення і неадіабатичність процесу горіння. Допускається приймати  $K_{\text{н}}$  рівним 3.

Густина природного газу, при  $P_0$ , становить 0,7 кг/м<sup>3</sup>.

Вільний об'єм приміщення складає 160 м<sup>3</sup> від загального.

Стехіометрична концентрації газів розраховується за формулою:

$$C_{\text{ст}} = \frac{100}{1+4,84\beta}, \quad (6.2)$$

де  $\beta = n_{\text{C}} + \frac{n_{\text{H}} - n_{\text{x}}}{4} - \frac{n_{\text{O}}}{2}$  – стехіометричний коефіцієнт кисню в реакції горіння;  $n_{\text{C}}$ ,  $n_{\text{H}}$ ,  $n_{\text{O}}$ ,  $n_{\text{x}}$  – кількість атомів С, Н, О і галоїдів у молекулі горючої речовини.

Стехіометричний коефіцієнт кисню в рівнянні реакції горіння, дорівнює:

$$\beta = 1 + \frac{4}{4} = 2 \quad (6.3)$$

Стехіометрична концентрація газів, дорівнює:

$$C_{\text{ст}} = \frac{100}{1+4,84 \cdot 2} = 9,36 \quad (6.4)$$

Маса паливоповітряної суміші, що потрапила в приміщення, дорівнює:

$$m = (V_{\text{АП}} + V_{\text{ТР}}) = 30000 \quad (6.5)$$

Вільний об'єм складає 80%

$$V_{\text{во}} = 17 * 145 * 0.8 = 27608 \quad (6.6)$$

$$P_{\text{п(г)}} = \frac{12,15 \cdot 16}{20+273} = \frac{194,4}{293} = 0,633 \text{ (кг/м}^3 \text{)} \quad (6.7)$$

Отже, надлишковий тиск вибуху паливоповітряної суміші становить:

$$\Delta P = (706 - 101) \frac{100 \cdot 0,5 \cdot 30 \cdot 10^3}{9,36 \cdot 27608 \cdot 0,633 \cdot 3} = 1,849 \text{ кПа} \quad (6.8)$$

Отже, за розрахованою величиною надмірного тиску в 1,849 кПа приміщення не буде зруйноване. Ураження людей ударною хвилею – легкі

## **5.1 Висновки до розділу 6**

Отже, після проведення розрахунків було визначено, що за розрахованою величиною надмірного тиску в 1,849 кПа приміщення не буде зруйноване.

Ураження людей ударною хвилею – легкі.

## ВИСНОВКИ

1. Показано можливість одержання хімічних сполук для виробництва пластифікаторів, доданків до мастил та реактивних палив з 1-бутанолу.

2. За методом мінімізації вільної енергії Гіббса було розраховано термодинамічну рівновагу реакцій перетворення н-бутанолу. Розрахунки проводили в програмному забезпеченні Aspen HYSYS V8.02. Показано, що оптимальне утворення проміжних продуктів в реакції Гербе відбувається за різних температур, але чиста реакція н-бутанолу до 2-етилгексанолу є сприятливою при всіх досліджуваних температурах.

3. Методом програмованої термодесорбції аміаку та діоксиду вуглецю досліджено кислотно-основні властивості поверхні глинозему марки ALO-B15\_(Компанія Unikon, Україна) і показано, що активні центри каталізатора є енергетично неоднорідними, а також різними за природою (центри Бренстеда та Льюїса).

4. При температурі 250°C при відносно високій концентрації бутанолу-1 міжмолекулярна дегідратація двох молекул бутанолу до дибутилового етеру є практично єдиним активним процесом. При температурі вище 400 °C або при низькій концентрації бутанолу-1 відбувається лише внутрішньомолекулярна дегідратація бутанолу до бутенів.

5. Підвищення температури реакції сприяє десорбції газоподібних продуктів і звільненню сильних кислотних центрів від води. При збільшенні концентрації бутанолу-1 до 100 об.% і температури до 400°C в продуктах реакції з'являється 2-етилгексанол, який утворюється завдяки реакції кротонової конденсації бутанолу з подальшим гіруванням проміжного продукту.

## Список бібліографічних посилань використаних джерел.

1. Napoli, F.; Olivieri, G.; Russo, M. E.; Marzocchella, A.; Salatino, P. Butanol Production by *Clostridium Acetobutylicum* in a Continuous Packed Bed Reactor. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 2010, 37, 603–608.
2. Lee, S. Y.; Park, J. H.; Jang, S. H.; Nielsen, L. K.; Kim, J.; Jung, K. S. Fermentative Butanol Production by Clostridia. *Biotechnology and Bioengineering* 2008, 101, 209–228.
3. Zverlov, V. V.; Berezina, O.; Velikodvorskaya, G. A. Bacterial Acetone and Butanol Production by Industrial Fermentation in the Soviet Union: Use of Hydrolyzed Agricultural Waste for Biorefinery./ *Appl Microbiol Biotechnol* 2006, 71, 587–597.)
4. Hasenberg, D. M.; Refvik, M. D.; Matson, M. S. Process to Isomerize 1-butene to 2-butene/ U.S. Patent No.: U.S. 6,852,901 B2, 2005.
5. F.A. Litt, T.R. Czernicki/US 4508630, 1985 Oil soluble sulfur free oxymolybdenum organic compounds having friction reducing antwear properties in lubricant compositions, process of manufacture, and lubricant compositions// Elco Corp.,
6. Ciba-Geigy, EP 96806, 1983 (R. Defago, R. Baeuerle); National Distillers and Chem. Corp., US. 4540511, 1985 (E.F. McCaffrey, A.J. Dieterman, L. Knazko).
7. S.Vitolo, G. Quattroni.Rheology of coal-water mixtures containing petroleum coke/*Fuel.*- 1996.-V.75, №3.- P.259-261.
- 8.Petrofina S.A., CA 1083062, 1980 (P.E.A. Mortier
- 9.Chisso Corp., JP 60192710, 1985 (M. Harada, M. Iijima, N. Saito).
10. General Electric Corp., US 4547596, 1985 (A.K. Mendiratta, J.J. Talley)
11. G. R. C. Market, Marketsand Markets Research, Wilmington, USA, 2013.
12. S. Kim and B. E. Dale. Soil Quality and Biofuel Production/ *J. Ind. Ecol.*- 2003- V.7.-P. 147–162.

13. C. A. Cardona and Y. J. Sanchez. Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities//*Bioresour. Technol.*- 2007.- V.98.- P. 2415–2457.

14. A. Singh, P. S. Nigam and J. D. Murphy/ Renewable fuels from algae: an answer to debatable land based fuels// *Bioresour. Technol.*- 2011.- V.102.- P.10–16.

15. A. D. Patel, S. Telalović, J. H. Bitter, E. Worrell and M. K. Patel V./Analysis of sustainability metrics and application to the catalytic production of higher alcohols from ethanol// *Catal. Today*/- 2015.- V. 239.- P.56–79.

16. S. Atsumi, T. Hanai and J. C. Liao/ Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels//*Nature*.- 2008.- V.451.- P.86–89.

17. T. C. Ezeji, N. Qureshi and H. P. Blaschek/ Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors// *Curr. Opin. Biotechnol.*- 2007.- V.18.- P. 220–227..

18. S. Van de Vyver, J. Thomas, J. Geboers, S. Keyzer, M. Smet, W. Dehaen, P. A. Jacobs and B. F. Sels/ Catalytic production of levulinic acid from cellulose and other biomass-derived carbohydrates with sulfonated hyperbranched poly(arylene oxindole)s// *Energy Environ. Sci.*- 2011.- V.4. P. 3601–3610

19. G. Knothe, J. Van Gerpen and J. Krahl, *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, Champaign, Illinois, 2005.

20. P. Handke, S. A. Lynch and R. T. Gill./ Application and engineering of fatty acid biosynthesis in *Escherichia coli* for advanced fuels and chemicals// *Metab. Eng.*- 2011.- V.13.- P. 28–37.

21. M. Holtzaple, R. Davison, M. K. Ross, S. Aldrett-Lee, M. Nagwani, C.-M. Lee, C. Lee, S. Adelson, W. Kaar, D. Gaskin, H. Shirage, N.-S. Chang, V. Chang and M. Loescher, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 1999, 79, 609–631.

22. Guangli Cao, Yachun Sheng, Liang Zhang, Jinzhu Song, Hua Cong and Junzheng Zhang/ Biobutanol Production from Lignocellulosic Biomass: Prospective and Challenges//*J. Bioremediation and Biodegradation*.- 2017.- V.7.-P.363-371.

23. Chiaramonti D.; Prussi M.; Buffi M.; Tacconi D./ Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels// Appl. Energy – 2014 – pp. 136, 767–774.

24.. Jing Wu; Hong-Juan Liu; Xiang Yan; Yu-Jie Zhou; Zhang-Nan Lin; Shuo Mi; Ke-Ke Cheng and Jian-An Zhang. Efficient Catalytic Dehydration of High-Concentration 1-Butanol with Zn-Mn-Co Modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Jet Fuel Production. – Appl. Catalysts – 2019 – Vol. 9, № 1 – pp. 1-13.

25. Черних В.П., Зіменковський Б.С., Гриценко І.С. Органічна хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закл. / За заг. ред. проф. В.П. Черних. — 3-тє вид. випр. і доп. — Х.: Вид-во. НФаУ; Оригінал, 2017. — 752 с. іл.

26. H.A. Al-Megren; G. Barbieri; I. Mirabelli; A. Brunetti; E. Drioli; M.C. Al-Kinany./ Direct Conversion of *n*-Butane to Isobutene in a Membrane Reactor: Thermodynamic Analysis// Appl. Ind. Eng. Chem. Res. – 2013 – V.52, N31.- P.10380–10386

27. Толмачова В.С., Ковтун О.М., Дубовик О.А, Фіцайло С.С. Номенклатура органічних сполук: Навчальний посібник. – Тернопіль: Мандрівець – 2011 – 12 с. – с. 8.

28. A. J. O'Lenick, /Guerbet chemistry//J. Surfactants Deterg., 2001, 4, 311–315

29. G. R. M. Dowson, M. F. Haddow, J. Lee, R. L. Wingad and D. F. Wass/ Catalytic conversion of ethanol into an advanced biofuel: unprecedented selectivity for *n*-butanol// Angew. Chem., Int. Ed., 2013, 52, 9005–9008.

30. C. Carlini, A. Macinai, M. Marchionna, M. Noviello, A. M. R. Galletti and G. Sbrana/ Higher-alcohols biorefinery// J. Mol. Catal. A: Chem.- 2003.- V.206.- P/409–418.

31. D. Seddon/ Reformulated gasoline, opportunities for new catalyst technology// Catal. Today – 1992.- V/15.- P.1–21.

32. E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degreve, P. A. Jacobs and B. F./ Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene// Sels, Chem. Soc. Rev.- 2014.- V.43,N.22.- P.7917–7953.

33. M. Henry, M. Bulut, W. Vermandel, B. Sels, P. Jacobs, D. Minoux, N. Nesterenko, S. Van Donk and J. P. Dath/ Low temperature conversion of linear C<sub>4</sub> olefins with acid ZSM-5 zeolites of homogeneous composition/ *Appl. Catal., A*, 2012.- V.413–414.-P.62–77.
34. S. M. Sen, E. I. Gurbuz, S. G. Wettstein, D. M. Alonso, J. A. Dumesic and C. T. Maravelias/ Production of butene oligomers as transportation fuels using butene for esterification of levulinic acid from lignocellulosic biomass: process synthesis and techno-economic evaluation// *Green Chem.*, 2012, 14, 3289–3294.
35. D. F. Cadogan and C. J. Howick, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
36. K. Rettinger, C. Burschka, P. Scheeben, H. Fuchs and A. Mosandl/ Chiral 2-alkylbranched acids, esters and alcohols. Preparation and stereospecific flavour evaluation// *Tetrahedron: Asymmetry*.- 1991.- V.-P. 965–968.
37. C. Carlini, A. Macinai, A. M. Raspolli Galletti and G. Sbrana,/ New iron-based bis(imino)pyridine and acetylaminopyridine complexes as single-site catalysts for the oligomerization of ethylene// *J. Mol. Catal. A: Chem.*- 2004.- V.212.- P.65–70.
- 38.K. Breitkreuz, A. Menne and A. Kraft/ Breitkreuz Et Al-2014-Biofuels, Bioproducts and Biorefining Biofuels// *Bioprod. Biorefin.*- 2014.- V.8,- P.504–515.
39. M. Holtzapfle, R. Davison, M. K. Ross, S. Aldrett-Lee, M. Nagwani, C.-M. Lee, C. Lee, S. Adelson, W. Kaar, D. Gaskin, H. Shirage, N.-S. Chang, V. Chang and M. Loescher/ Techno-economic analysis of biomass to fuel conversion via the MixAlco process// *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 1999, 79, 609–631.
40. L. E. Gast, E. D. Bitner, J. C. Cowan and H. M. Teeter/ Guerbet Compounds// *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1958, 35, 703–707.
41. R. L. Poe, US3328470, 1967.
42. G. E. Bennett and R. E. Miller, US2762847, 1956.
43. D. A. Young, J. A. Jung and M. L. McLaughlin, US5068469, 1991]
44. C. Waykole, D. Bhowmick and A. Pratap/ Synthetic Base Stock Based on Guerbet Alcohols// *J. Am. Oil Chem. Soc.*- 2014.- V. 91.- P. 1407–1416.

45. N. L. Cull and J. K. Mertzweiller, US2829177, 1958.
46. J. E. Yates, US3864407, 1975.
47. J. E. Yates, US3916015, 1975.
48. C. Francesco, G. Guglielmo and P. Gianfranco, US3479412, 1969.
49. G. Mueller, B. Gutsche, L. Jeromin, U. Steinberner, R. Sedelies, R. Bohlander, R. Ridinger, D. Springer, F. Buettgen and F. Bartschik, US5777183, 1998.
46. J. E. Yates, US3979466, 1976.
47. D. F. Wass and G. R. M. Dowson, US20130116481, 2013.
48. Y. Tanaka and M. Utsunomiya, US20100298613, 2010.
49. G. Gregorio, G. F. Pregaglia and R. Ugo/ Condensation of alcohols catalysed by tertiary phosphine transition metal complexes// J. Organomet. Chem., 1972, 37, 385–387.
50. K. Koda, T. Matsu-Ura, Y. Obora and Y. Ishii/ Guerbet Reaction of Ethanol to *n*-Butanol Catalyzed by Iridium Complexes// Chem. Lett.-2009.- V.38.-P. 838–839.
51. P. L. Burk, R. L. Pruett and K. S. Campo/ Synthesis, mass spectrometry, and nuclear magnetic resonance characterization of Di-guerbet esters/ J. Mol. Catal., 1985, 33,15–21.
52. G. Xu, T. Lammens, Q. Liu, X. Wang, L. Dong, A. Caiazzo, N. Ashraf/ Phosphine-free pincer-ruthenium catalyzed biofuel production: high rates, yields and turnovers of solventless alcohol alkylation//J. Guan and X. Mu, Green Chem.- 2014.- V.16.- O. 3971–3977.
53. K. Fujita, C. Asai, T. Yamaguchi, F. Hanasaka and R. Yamaguchi/ Direct  $\beta$ -Alkylation of Secondary Alcohols with Primary Alcohols Catalyzed by a Cp\*Ir Complex// Org. Lett.- 2005/- V.7- P. 4017–4019.
54. K. Fujita, C. Kitatsuji, S. Furukawa and R. Yamaguchi/ Synthesis of Five-, Six-, and Seven-Membered Ring Lactams by Cp\*Rh Complex-Catalyzed Oxidative N-Heterocyclization of Amino Alcohols// Tetrahedron Lett.- 2004 – V.45.- P.3215–3217.



55. T. Miura, O. Kose, F. Li, S. Kai and S. Saito/ Cu<sup>I</sup>/H<sub>2</sub>/NaOH-Catalyzed Cross-Coupling of Two Different Alcohols for Carbon–Carbon Bond Formation: “Borrowing Hydrogen”? //Chem. – Eur. J.- 2011.- V. 17.- P.11146–11151.

56. G. D. Mueller, B. D. Gutsche, L. D. Jeromin, U. D. Steinberner, R. D. Sedelies, R. D. Bohlander, R. Ridinger, D. D. Springer, F. Buettgen and F. Bartschick, DE19524245C1, 1996.

57. R. D. Bohlander, R. Reisberg, H. Kienast, T. Kwiatkowski, R. Ridinger and E. D. Reuter, DE19531714A1, 1996.

58. A. Wick and E. U. Mahnke, US20120220806, 2012.]

59. W. Liu, C. Sun, Y. Liang and P. Gao, CN102020533A, 2011.

60. R. Cano, M. Yus and D. J. Ramon/ Multicomponent azide–alkyne cycloaddition catalyzed by impregnated bimetallic nickel and copper on magnetite// Chem. Commun.-

2012.- V.48.- P. 7628–7630.

61. M. W. Farrar, US2971033, 1961.]

62. G. E. Bennett and R. E. Miller, US2862013, 1958.

63. V. Dwarakanath and R. Shong, WO/2014/149419, 2014.

64. J. A. Miller and M. Virnig, WO1991004242, 1991.

65. F. Engelhardt and W. Schritt, US3558716, 1971.

66. E. D. Scherf, H. J. Letsch, C. D. Schroeder and A. T. D. Herrmann, DE19734673A1, 1999.

67. K. Reinhold, DE4014736A1, 1991.

68. W. Ueda, T. Ohshida, T. Kuwabara and Y. Morikawa/ Condensation of alcohol over solid-base catalyst to form higher alcohols// Catal. Lett., 1992, 12,97–104.

69 A. S. Ndou and N. J. Coville/ Self-condensation of propanol over solid-base catalysts// Appl. Catal. A - 2004 – V.275.- P. 103–110.

70. J. T. Kozlowski and R. J. Davis, ACS Catal., 2013, 3, 1588–1600.

71. F. Otto and Q. Wilhelm, US1992480, 1935.].

72. O. Fuchs and W. Querfurth, US2092450, 1937. ].

73. B. F. Sels, D. E. De Vos and P. A. Jacobs/ Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions// *Catal. Rev.: Sci. Eng.*- 2001.- V.43.- P. 443–488..
74. S. Ordonez, E. Diaz, M. Leon and L. Faba/ Utilisation of biomass for fuels and chemicals:The road to sustainability// *Catal. Today.*- 2011.- V. 167.- P.71–76.
75. J. I. Di Cosimo, V. K. Dhez, M. Xu, E. Iglesia and C. R. Apestegua/ Layered double hydroxides derived Nix(MgyAlzOn) catalysts: Enhanced ammonia decomposition by hydrogen spillover effect// *J. Catal.*- 1998.- V.178.- P. 499–510.
76. M. Leyn, E. Dhaz, A. Vega, S. Ordycyz and A. Auroux/Consequences of the iron–aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation// *Appl. Catal., B*, 2011, 102, 590–599.
77. M. Leyn, E. Dhaz and S. Ordycyz/ Catalytic and Adsorption Reactions in chemical Processes // *Catal. Today*, 2011, 164, 436–442.
78. J. J. Bravo-Suñrez, B. Subramaniam and R. V. Chaudhari, *Appl. Catal., A*, 2013, 455, 234–246.
79. I.-C. Marcu, D. Tichit, F. Fajula and N. Tanchoux, *Catal. Today*, 2009, 147, 231–238.
80. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Catal.*, 2008, 259, 183–189.
81. S. Hanspal, Z. D. Young, H. Shou and R. J. Davis, *ACS Catal.*, 2015, 5, 1737–1746.
82. L. Silvester, J.-F. Lamonier, J. Faye, M. Capron, R.-N. Vannier, C. Lamonier, J.-L. Dubois, J.-L. Couturier, C. Calais and F. Dumeignil, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, DOI: 10.1039/C5CY90023A.
83. A. Onda, S. Ogo and K. Yanagisawa, US8232433, 2012.
84. P. J. Fagan, T. G. Calvarese, R. J. Davis and R. Ozer, US20120165577, 2012.
85. J. Kubo, S. Sakuma, T. Tsuchida and T. Yoshioka, WO2012035772A1, 2012.

86. K. Gotoh, S. Nakamura, T. Mori and Y. Morikawa, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, ed. F. V. M. S. M. Avelino Corma and G. F. José Luis, Elsevier, 2000, vol. 130, pp. 2669–2674.

87. M. J. L. Gines and E. Iglesia, *J. Catal.*, 1998, 176, 155–172.

88. K. Kourtakis and R. Ozer, US20100160692, 2010.

89. R. T. Clark, US3972952, 1976.

90. T. Riittonen, K. Er nen, P. M ki-Arvela, A. Shchukarev, A.-R. Rautio, K. Kordas, N. Kumar, T. Salmi and J.-P. Mikkola, *Renewable Energy*, 2015, 74, 369–378.

91. J. W. Van Hal and J. H. Grisel, WO/2014/137212, 2014.

92. K. Shimura, K. Kon, S. M. A. Hakim Siddiki and K.-I. Shimizu, *Appl. Catal., A*, 2013, 462–463, 137–142.

93. Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry-2013 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a10\_137.pub3]

94. A. Gangadharan, M. Shen, T. Sooknoi, D. E. Resasco and R. G. Mallinson, *Appl. Catal., A*, 2010, 385, 80–91.

95. W. Shen, G. A. Tompsett, R. Xing, W. Curtis Conner Jr and G. W. Huber, *J. Catal.*, 2012, 286, 248–259.

96. M. E. Sad, M. Neurock and E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 20384–20398.

97. I.-C. Marcu, D. Tichit, F. Fajula and N. Tanchoux, *Catal. Today*, 2009, 147, 231–238.

98. P. L. Burk, R. L. Pruett and K. S. Campo, *J. Mol. Catal.*, 1985, 33, 1–14.

99. S. Ogo, A. Onda and K. Yanagisawa, *Appl. Catal., A*, 2011, 402, 188–195.

100. J. Falbe, B. Cornils, *Fortschr. Chem. Forsch.* 11 (1968) no. 1, 101.

102. J. B. Peri. A Model for the Surface of  $\gamma$ -Alumina/ *The Journal of Physical Chemistry*// 1966.-V.e 6,9, N1.-P.220 – 230.

103. H. Knozinger, *Advan. Catal. Relat. Subj.*, 25, 184 (1976).

104. T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi, H. Takahashi/ *Acid and Base Centers: Structure and Acid-Base Property*// *Jap. J. Petrol. Inf.*, 22, 67, (1969).

105.K. Tanabe M.Misono, Yoshio Ono. Studies in Surface Science and Catalysis.

New solid acids and bases their catalytic properties Elsevier science publishing company, Inc.- N.Y1989.-V.51.

106. N. D. Parkins/ The surface properties of metal oxides. Part II. An infrared study of the adsorption of carbon dioxide on  $\gamma$ -alumina// J.Chem. Soc., 1969, 410.

107. Winterbottom, J.M., Catalysis (London), 4, 1981, 141-174.).

108. Bremer, H., Steinberg, K.-H. and Wendlandt, K.-D., 2. Anorg. Allg. Chem., 366, 1969, 130-138.) •

109. Gates, B.C., Wienouskas, 5.8. and Heath, H.W./ Reaction pathways in i-butanol dehydration on  $\gamma$ -alumina // J. Catal.- 1972- V.24 – P. 320-327.

110. Knozinger, H., Buhl, H. and Kochloefl, K., J. Catal., 24, 1972, 57-68.

111. Knozinger, H., in The Chemistry of the Hydroxyl Groups, S. Patai (Ed.) New-York, Wiley - Interscience, 1971, 641-718.]

112. Figueras, F., Nohl, A., Do Mourgues, L. and Trambouze, Y., Trans. Faraday Soc., 67, 1971, 1155-1163).]

113. Jiratova, K. and Beranek, L., Appl. Catal., 2, 1982, 125-138.

114. Jagdish Rai Jain and Pillai, C.N., J. Catal., 9, 1967, 322-330.].

115. Da Mourgues, L., Peyron, F., Trambouze, Y. and Prettre, H., J. Catal., 7, 1967, 117-125.