

Термоконверсия этанола на оксидах Al_2O_3 и SiO_2

М.М. Мамбетова^{1,2*}, Г.Е. Ергазиева¹,
К. Досумов¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследований и анализа, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

*E-mail: mambetova_manshuk@list.ru

Данная работа посвящена изучению каталитических свойств Al_2O_3 и SiO_2 в процессе термоконверсии этанола, а также определению кислотных характеристик указанных оксидов. Каталитические свойства оксидов изучены в проточном режиме при температуре реакции 250°C и объемной скорости 0,5 ч⁻¹. Кислотные характеристики Al_2O_3 и SiO_2 определены методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃).

Установлено, что процесс термоконверсии этанола включает в себя реакции дегидратации, дегидрирования и димеризации. При термической конверсии этанола на оксидах алюминия и кремния идет реакция дегидратации с образованием диэтилового эфира, с концентрациями 24,5 об. % на Al_2O_3 и 19,6 об. % на SiO_2 . Определено, что параллельно с реакцией дегидратации этанола имеет место его дегидрирование с образованием ацетальдегида, но с меньшей селективностью по сравнению с дегидратацией. Установлено, что на Al_2O_3 , обладающего меньшей кислотностью в сравнении с SiO_2 , происходит деформация ацетальдегида с образованием бутанола.

Ключевые слова: этанол; оксид алюминия; оксид кремния; термоконверсия; носитель; ацетальдегид; диэтиловый эфир; метод приготовления.

Al_2O_3 және SiO_2 оксидтеріндегі этанолдың термоконверсиясы

М.М. Мамбетова^{1,2*}, Г.Е. Ергазиева¹,
К. Досумов¹

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, Алматы, Қазақстан

²Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: mambetova_manshuk@list.ru

Бұл жұмыс этанолды термиялық конверсиялауда Al_2O_3 және SiO_2 оксидтерінің каталитикалық қасиеттерін зерттеуге, сондай-ақ осы оксидтердің қышқылдық сипаттамаларын анықтауға арналған. Оксидтердің каталитикалық қасиеттері ағындық режимде реакция температурасы 250°C және көлемдік жылдамдығы 0,5 сағ⁻¹ кезінде зерттелген. Al_2O_3 және SiO_2 оксидтерінің қышқылдық сипаттамалары аммиактың температуралық бағдарламаланатын десорбция (ТБД-NH₃) әдісімен анықталды.

Этанолды термиялық конверсиялау процесіне дегидратация, дегидрлеу және димеризация реакциялары кіретіндігі анықталды. Этанолдың термиялық конверсиясы кезінде Al_2O_3 оксидінде концентрациясы 24,5 көл. % және SiO_2 оксидінде концентрациясы 19,6 көл. % диэтил эфирінің түзілуімен дегидратация реакциясы жүреді. Этанолдың дегидратация реакциясымен қатар оның дегидрленуі ацетальдегидтің түзілуімен этанолдың дегидрлену реакциясы жүретіндігі анықталды, бірақ дегидратация реакциясымен салыстырғанда селективтілігі төмен болып келеді. SiO_2 оксидімен салыстырғанда қышқылдығы төмен болып келетін Al_2O_3 оксидінде ацетальдегидтің деформациясы бутанол түзілуімен жүретіні анықталды.

Түйін сөздер: этанол; алюминий оксиді; кремний оксиді; термоконверсия; тасымалдағыш; ацетальдегид; диэтил эфири; дайындау әдісі.

Thermoconversion of ethanol on Al_2O_3 and SiO_2 oxides

М.М. Mambetova^{1,2*}, G.E. Yergazyeva¹,
K. Dossumov¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan

²Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: mambetova_manshuk@list.ru

This work is devoted to the study of the catalytic properties of Al_2O_3 and SiO_2 in the process of thermal conversion of ethanol, as well as to the determination of the acid characteristics of these oxides. The catalytic properties of oxides in the thermal conversion of ethanol were studied in a flow-through mode at a reaction temperature of 250°C and a space velocity of 0,5 h⁻¹. The acidic characteristics of the Al_2O_3 and SiO_2 oxides were determined by the method temperature-programmed desorption of ammonia (TPD-NH₃).

It has been established that the process of thermal conversion of ethanol includes the reactions of dehydration, dehydrogenation and dimerization. During the thermal conversion of ethanol on aluminum and silicon oxides, a dehydration reaction occurs with the formation of diethyl ether, with concentrations of 24,5 vol. % on Al_2O_3 and 19,6 vol. % on SiO_2 . It was determined that in parallel with the reaction of ethanol dehydration, its dehydrogenation with the formation of acetaldehyde takes place, but with a lower selectivity compared to dehydration. It was found that on Al_2O_3 , which has a lower acidity in comparison with SiO_2 , the deformation of acetaldehyde occurs with the formation of butanol.

Keywords: ethanol; aluminum oxide; silicon oxide; thermoconversion; carrier; acetaldehyde; diethyl ether; preparation method.



Термоконверсия этанола на оксидах Al_2O_3 и SiO_2

М.М. Мамбетова^{1,2*} , Г.Е. Ергазиева¹ , К. Досумов¹ 

¹Казакский национальный университет им. аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследований и анализа, пр. аль-Фараби 71, 050040 Алматы, Казахстан

²Казакский национальный женский педагогический университет, ул. Айтеке Би 99, Алматы 050000, Казахстан

*E-mail: mambetova_manshuk@list.ru

1. Введение

Неуклонное снижение запасов нефтяного сырья во всем мире приводит к росту цен на основные продукты нефтепереработки. Вместе с тем, в мировой химической промышленности все большее значение приобретают экологические проблемы. Одним из путей их решения является создание экологически малоопасных технологий, основанных на возобновляемых источниках сырья [1]. Вследствие этого, в настоящее время ведется активный поиск нового и дешевого базового сырья, которое может заменить нефть в химической промышленности. Одним из наиболее перспективных кандидатов на эту роль может рассматриваться этанол, полученный переработкой биомассы [2].

Каталитическое превращение этанола в продукты с высокой добавленной стоимостью, такие, как ароматические углеводороды, водород, ацетальдегид, этилен и др., широко распространено в мировой практике [3]. Однако вопросы повышения эффективности каталитических реакций с участием этанола все еще остаются открытыми. Активность катализаторов в конверсии этанола зависит от многих факторов, таких, как природа носителя, модифицирующих добавок, состав активной фазы, технологические режимы процесса и др.

Исследования [4-8] показывают, что природа носителя оказывает существенное влияние на каталитическую активность и стабильность катализатора и обеспечивает соответствующую дисперсию активной фазы. В качестве потенциальных носителей для получения жидких продуктов конверсии этанола чаще всего используют оксид алюминия, цеолиты, оксид кремния, мезопорный углерод, карбид кремния и углеродный слой с покрытием SiO_2 [9-11].

Термоконверсию этанола в сверхкритических условиях на катализаторах ZrO_2 и $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследовали в работе [12]. Эксперименты проводились в автоклаве при температуре реакции 300-400°C и давлении 11,6-17 МПа. В результате исследований установлено, что степень конверсии этанола при температуре реакции 400°C составляла 60-92 мас.%. Авторами обнаружено, что термоконверсия этанола происходит путем ступенчатого дегидрирования ацетальдегида в 1,1-диэтоксипропан при температуре реакции 300°C, а также образования диметилового эфира путем дегидратации этанола.

В работе [13] исследованы носители гидрокальцит, Al_2O_3 и TiO_2 . В качестве активной фазы использовали оксид ванадия. В области низких температур наиболее активным катализатором был V/TiO_2 , в высокотемпературной области $\text{V/Al}_2\text{O}_3$. V/TiO_2 катализатор обеспечил высокую конверсию этанола 60,4 мас.% и с селективностью по ацетальдегиду 76,2%.

Оксиды кремния и алюминия также широко используются в качестве носителя для катализаторов при окислительном дегидрировании и паровом риформинге этанола [14,15]. В работе [16] изучали эффективность Co -содержащих катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 , SiO_2 и MgO в дегидрировании этанола при 400°C. Авторы обнаружили, что все эти катализаторы подвергаются дезактивации из-за образования углерода на поверхности. Образовавшийся CO реагировал с H_2O в результате реакции конверсии воды и газа. Образец, нанесенный на оксид алюминия ($\text{Co/Al}_2\text{O}_3$) был наиболее активным для удаления CO .

Авторами [17] были исследованы различные методы получения для разработки высокоактивных кобальт-содержащих катализаторов, нанесенных на SiO_2 и Al_2O_3 для парового риформинга этанола. Было обнаружено, что

селективность по водороду и распределение продуктов зависят от процедуры приготовления и от природы используемого носителя. Высокая селективность по водороду 67% была получена на катализаторе $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Из анализа литературы следует, что оксиды алюминия (Al_2O_3) и кремния (SiO_2) в настоящее время рассматриваются лишь как носители катализаторов окислительного дегидрирования этанола [18,19]. Между тем, возможное использование указанных оксидов как самостоятельных катализаторов в процессах термоконверсии этанола позволило бы повысить экономическую эффективность соответствующей технологии.

В настоящей работе нами впервые исследованы каталитические свойства оксидов алюминия и кремния в процессах термоконверсии этанола при относительно низкой (250°C) температуре, а также определены их кислотные характеристики. Полученные результаты могут повысить привлекательность термоконверсии этанола в сравнении с его окислительным дегидрированием, где используется взрывоопасная смесь этанола и кислорода [20].

2. Эксперимент

Методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3) на установке УСГА-101 были определены кислотные характеристики оксидов алюминия и кремния. Относительное количество слабых и сильных кислотных центров на оксидах определялось методом, предложенным Берто и Делмоном [21].

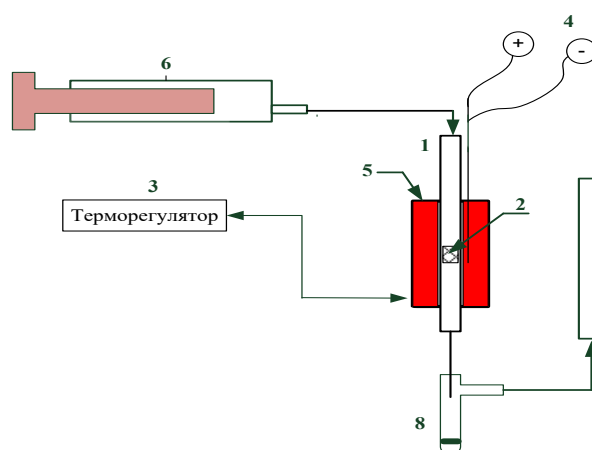
Навеска образца массой 0,1 г (фракция 0,30-0,50 мм) помещалась в кварцевый реактор, прокаливалась при 512°C в токе гелия (139 мин, 20 мл/мин), а затем охлаждалась. Адсорбция аммиака (7 об.% NH_3 в N_2 , скорость 40 мл/мин) проводилась при 102°C в течении 1 ч. Профиль ТПД-пиков регистрировали при следующих условиях: поток гелия 8 мл/мин от 60 до 600°C , со скоростью нагрева $8^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Определение текстурных свойств оксидов кремния и алюминия проводили методом низкотемпературной адсорбции азота при -196°C на автоматической установке BELSORP-mini II. Перед началом испытаний образца производится его дегазация, заключающаяся в прогреве образца в стационарном потоке газа при заданной температуре с целью удаления с поверхности исследуемого материала поглощенных им газов и паров. Датчик давления - 0,666 Па/мин, масса катализатора 2,92 г, давление насыщенного пара 102,19 кПа. $V_m = 30,563 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ g}^{-1}$. Площадь поверхности рассчитывают по уравнению БЭТ.

Термокаталитическая конверсия этанола была исследована на проточной лабораторной установке (рисунок 1).

Термоконверсия этанола проводилась путем пропускания парообразного этанола через реактор (1) с твердым образцом (Al_2O_3 или SiO_2) (2). Температура

реактора устанавливалась терморегулятором (3) с помощью термопары (4), расположенной в печи (5). Этанол подавался в реактор с помощью насоса дозатора жидкости (6). Скорость подачи этанола регулировалась через дозатор жидкости и контролировалась реометром (7). Концентрация газовых продуктов определялась на хроматографе ГХ ХРОМОС - 1000 (Россия), на насадочной колонке с сорбентом СаА (длина колонки – 3 м, $d = 2$ мм), температура 350°C , скорость газа-носителя (Ar) – 20 мл/мин. Для определения оксидов углерода (CO , CO_2) и метана применялась колонка с АГ-3, скорость газа-носителя составляло (H_2) – 20 мл/мин, температура 250°C . Анализ жидких продуктов проводился на хромато-масс-спектрометре Agilent 7890/5975 ГХ-МС (США) оснащенный капиллярным инжектором с обратной продувкой, методом ионизации электронного удара с квадрупольным детектором.



Обозначения: 1 – реактор, 2 – катализатор, 3 – терморегулятор, 4 – термопара реактора, 5 – печь, 6 – дозатор биоэтанола, 7 – реометр, 8 – сборник жидкой фракции.

Рисунок 1 – Лабораторная проточно-каталитическая установка

3. Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены текстурные характеристики оксидов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 .

Таблица 1 – Текстурные характеристики оксидов

Образцы	Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	Удельный объем пор, $\text{cm}^3/\text{г}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	180,0	0,084
SiO_2	260,0	0,108

Оксид алюминия имеет удельную поверхность $S_{уд} = 180,0 \text{ м}^2/\text{г}$ и удельный объем пор $0,084 \text{ см}^3/\text{г}$. Удельная поверхность оксида кремния составляет $260,0 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,108 \text{ см}^3/\text{г}$. Оксид кремния имеет более развитую поверхность по сравнению с оксидом алюминия.

Кислотные характеристики оксидов были изучены методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД-аммиака). Профили ТПД-аммиака на образцах оксидов Al_2O_3 и SiO_2 приведены на рисунке 2. Общая площадь под каждой кривой соответствует общей доле десорбированного аммиака в образце.

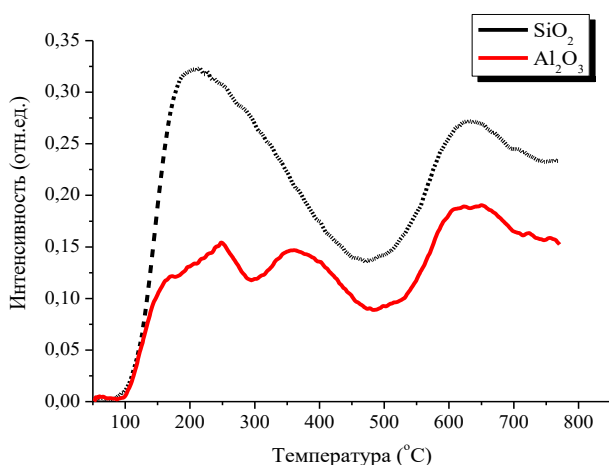


Рисунок 2 – NH_3 -ТПД-профили образцов

Кислотные характеристики оксидов оказывают значительное влияние на их каталитическую способность; вследствие этого, мы определили количество кислотных центров в исследуемых оксидах (таблица 2).

Кислотные свойства катализаторов являются одной из важнейших характеристик при определении их активности и селективности. Известно, что при определении количества и силы кислотных центров катализаторов используется метод термoprogramмируемой десорбции аммиака. По размеру десорбционных пиков и их положению можно получить информацию о количестве и силе кислотных центров на поверхности твердых образцов.

Сила кислотных центров классифицируется как слабая ($100\text{-}250^\circ\text{C}$), средняя ($230\text{-}500^\circ\text{C}$) и сильная ($500\text{-}700^\circ\text{C}$) в

соответствии с другими шкалами, имеющимися в литературе с Al_2O_3 в качестве носителя [3].

Из ТПД профиля оксида алюминия (рисунок 2) видно наличие трех пиков с максимумами при $100\text{-}196$, $196\text{-}460$ и $460\text{-}700^\circ\text{C}$. Первый пик в интервале $100\text{-}196^\circ\text{C}$, можно отнести к слабым кислотным центрам [22]. Второй десорбционный пик имеет широкий максимум в интервале температур $196\text{-}460^\circ\text{C}$, наличие пика в данной области свидетельствует о присутствии средних кислотных центров. Присутствие сильных кислотных центров на оксиде алюминия подтверждается пиком в интервале $460\text{-}700^\circ\text{C}$.

Оксид кремния (SiO_2) имеет как слабые, так и сильные кислотные центры. Количество слабых кислотных центров больше чем у оксида алюминия, однако отсутствуют средние кислотные центры. Общее количество кислотных центров на оксиде кремния почти в два раза больше, чем на оксиде алюминия.

Согласно литературным данным [23], низкотемпературный пик отнесен к слабо адсорбированному NH_3 на слабых кислотных центрах Льюиса, среднетемпературный пик – к NH_3 , адсорбированному на сильных кислотных центрах Льюиса, и высокотемпературный пик десорбции выше 400°C из-за десорбции NH_3 из кислотного центра Бренстеда. Известно [24], что дегидрирование включает в себя сначала адсорбцию этанола на сильном кислотном центре, на котором разрывается связь O-H , образуя поверхностный этокси-интермидиат. Затем, водород в этокси-группе присоединяется к другому сильному основному центру. Следовательно, увеличение сильных кислотных центров благоприятно для адсорбции этанола и его активации.

Каталитические свойства оксидов алюминия и кремния были изучены в процессе термokonверсии этанола. Результаты термokonверсии этанола на оксидах алюминия и кремния представлены в таблицах 3 и 4.

На обоих оксидах основным продуктом реакции является диэтиловый эфир, который может образоваться путем дегидратации этанола по реакции 1. Известно [25], что при высоких температурах дегидратация этанола идет в сторону образования этилена (2), а при относительно низких температурах – в сторону образования диэтилового эфира (1):

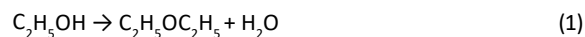


Таблица 2 – Количество кислотных центров оксидов

Образец	Слабые КЦ, мкмоль/г	Средние КЦ, мкмоль/г	Сильные КЦ, мкмоль/г	Общее количество, мкмоль/г
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	36	162	49	247
SiO_2	400	-	82	482

Традиционным методом получения ацетальдегида является окислительное дегидрирование этанола кислородом [26]. В нашем случае ацетальдегид образуется из этанола в отсутствие кислорода по реакции:



Согласно данным литературы [27], в указанных процессах должно образовываться эквимолярное количество ацетальдегида и водорода. Однако количество ацетальдегида, образовавшегося в нашем случае, меньше количества водорода. Ацетальдегид может расходоваться на образование диэтоксиэтана и этилацетата. В нашем случае в продуктах реакции не образуется этилацетат. Меньшее количество ацетальдегида по сравнению с водородом, указывает на дальнейшее реагирование ацетальдегида с молекулой этанола с образованием диэтоксиэтана [28], согласно уравнению 4:

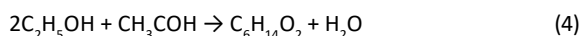


Таблица 3 – Состав жидких и газообразных продуктов, образующихся при температуре реакции 250°C, объемной скорости 0,5 ч⁻¹ на носителе Al_2O_3

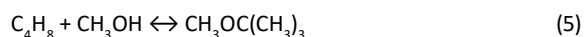
Продукты	Объемное содержание, %
Диэтиловый эфир	24,5
Метанол	следы
Ацетальдегид	3,1
2-метокси-2-метилпропан (метил трет-бутиловый эфир) МТБЭ	1,4
Этилацетат	0,5
Диэтоксиэтан	0,2
Бутанол-1	2,1
Бутилен	1,1
Водород	4,0

Таблица 4 – Состав жидких и газообразных продуктов, образующихся при температуре реакции 250°C, объемной скорости 0,5 ч⁻¹ на носителе SiO_2

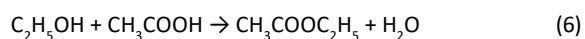
Продукты	Объемное содержание, %
Ацетальдегид	0,8
Диэтиловый эфир	19,6
Этилацетат	0,1
Диэтоксиэтан	0,3
Водород	2,0

Диэтоксиэтан является оксигенатной топливной добавкой к дизельным топливам и бензинам, улучшающей их качество [29].

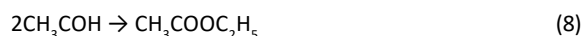
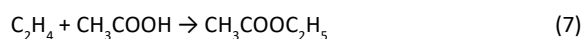
На оксиде алюминия также образуется метилтретбутиловый эфир (МТБЭ), который является кислородсодержащим октаноповышающей добавкой для автобензинов [30]. Наличие в продуктах реакции бутилена и следов метанола дает основание для предположения, что МТБЭ может образоваться в катализаторе по реакции:



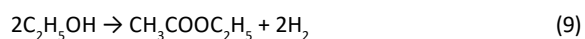
Этилацетат образуется на обоих оксидах. Традиционный метод получения этилацетата – этерификация этанола уксусной кислотой (этерификация Фишера) [31]:



Кроме того, этилацетат может быть получен взаимодействием этилена с уксусной кислотой (реакция 7) и димеризацией ацетальдегида по реакции Тищенко (реакция 8) [32, 33]:



Этилацетат также может быть получен дегидрированием этанола, конкурентным способом по сравнению с вышеупомянутыми процессами. В частности, этот процесс стал очень привлекательным с учетом растущего производства биоэтанола для топливного рынка. Прямое превращение этанола в этилацетат происходит по следующей реакции:



Мы предполагаем, что в нашем случае при термоконверсии этанола при 250°C этилацетат образуется димеризацией этанола, так в работе [34] этилацетат образуется преимущественно в температурном интервале 200-260°C на оксидном катализаторе, носителем которого является оксид алюминия.

На оксиде алюминия по сравнению с оксидом кремния в продуктах реакции наблюдается образование бутанола-1. Известно [35], что композиты, содержащие большое количество основных центров, способствуют, преимущественно, деформации ацетальдегида и его дальнейшей реакции с образованием бутанола. Этот спирт образуется преимущественно на композитах, содержащих основные центры; тогда как композиты, содержащие большее количество кислотных центров, катализируют процесс в сторону образования ацетальдегида.

4. Заключение

Таким образом, были проведены исследования по тестированию каталитических свойств оксидов кремния и алюминия в термоконверсии этанола и по изучению их кислотных свойств. Определено, что в термоконверсии этанола оксид алюминия более активен, чем оксид кремния. При термоконверсии этанола при относительно низких температурах на данных оксидах протекала преимущественно реакция дегидратации этанола с образованием диэтилового эфира. Наибольшая концентрация диэтилового эфира (24,5 об. %) имела место на оксиде алюминия. На названных оксидах, параллельно с дегидратацией этанола протекала реакция дегидри-

рования этанола до ацетальдегида и водорода, но с меньшей селективностью по сравнению с дегидратацией. На оксиде с меньшей кислотностью (Al_2O_3) происходила деформация ацетальдегида и его дальнейшее превращение с образованием бутанола. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования оксидов алюминия и кремния в процессах каталитической термоконверсии этанола.

Благодарности

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP08855936).

Литература

- 1 Santacesaria E., Carotenuto G., Tesser R., Di Serio M. Ethanol dehydrogenation to ethyl acetate by using copper and copper chromite catalysts // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – Vol.179. – P.209-220.
- 2 Rass-Hansen J., Falsig H., Jorgensen B., Christensen C.H. Bioethanol: fuel or feedstock? // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2007. – Vol.82. – P.329-333.
- 3 Dossumov K., Ergazieva G.E., Ermagambet B.T., Telbayeva M.M., Mambetova M.M., Myltykbayeva L.K., Kassenova Z.M. Role of ceria in several energy-related catalytic transformations // *Chemical Papers*. – 2020. – Vol.74. – P.373-388.
- 4 Skinner M.J., Michor E.L., Fan W., Tsapatsis M., Bhan A., Schmidt L.D. Ethanol Dehydration to Ethylene in a Stratified Autothermal Millisecond Reactor // *ChemSusChem*. – 2011. – Vol.4. – P.1151-1156.
- 5 Tu Y.J., Chen Y.W. Effects of alkaline-earth oxide additives on silica-supported copper catalysts in ethanol dehydrogenation. *Industrial Engineering Chemistry Research*. – 1998. – Vol.37. – P.2618-2622.
- 6 Tu Y.J., Chen Y.W. Effects of alkali metal oxide additives on Cu/SiO₂ catalyst in the dehydrogenation of ethanol // *Industrial Engineering Chemistry Research*. – 2001. – Vol.40. – P.5889-5893.
- 7 Wang Q.N., Shi L., Lu A.H. Highly Selective Copper Catalyst Supported on Mesoporous Carbon for the Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde // *ChemCatChem*. – 2015. – Vol. 7(18). – P. 2846-2852.
- 8 Li M.Y., Lu W.D., He L., Schüth F., Lu A.H. Tailoring the surface structure of silicon carbide support for copper catalyzed ethanol dehydrogenation // *ChemCatChem*. – 2018. – Vol.11. – P.481-487.
- 9 Wang Q.N., Shi L., Li W., Li W.C., Si R., Schüth F., Lu A.H. Cu supported on thin carbon layer-coated porous SiO₂ for efficient ethanol dehydrogenation // *Catalysis Science Technology*. – 2018. – Vol.8. – P.472-479.
- 10 Sethuraman R., Bakshi N.N., Katikaneni S.P., Idem R.O. Production of C₄ hydrocarbons from Fisher-Tropsch synthesis in a follow bed reactor consisting of Co-Ni-ZrO₂ and sulfated- ZrO₂ catalyst beds // *Fuel Processing Technology*. – 2001. – Vol.73. – P.197-222.
- 11 Klinthongchai Y., Prichanont S., Praserttham P., Jongsomjit B. Synthesis, characteristics and application of mesocellular foam carbon (MCF-C) as catalyst for dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2020. – Vol.8, Is.3. – P.103752.
- 12 Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышникова С.В., Гришечко Л.И., Барышников С.В., Лавренов А.В., Кузнецова Б.Н. Превращения сверхкритического этанола в присутствии катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2013. – Т.4. – С.344-351.
- 13 Hidalgo J.M., Tisler Z., Kubicka D., Raabova K., Bulanek R. (V)/Hydrotalcite, (V)/Al₂O₃, (V)/TiO₂ and (V)/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of ethanol to acetaldehyde // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2016. – Vol.420. – P.178-189.
- 14 Gines M.J.L., Iglesia E. Bifunctional condensation reactions of alcohols on basic oxides modified by copper and potassium // *Journal of Catalysis*. – 1998. – Vol.176, Is.1. – P.155-172.
- 15 Di Cosimo J.I., Diez V.K., Xu M., Iglesia E., Apesteguia C.R. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides // *Journal of Catalysis*. – 1998. – Vol.178, Is.2. – P.499-510.
- 16 Batista M.S., Santos R.K.S., Assaf E.M., Assaf J.M., Ticianelli E.A. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol // *Journal of Power Sources*. – 2003. – Vol.124. – P.99-103.
- 17 Kaddouri A., Mazzocchia C. A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming // *Catalysis Communications*. – 2004. – Vol.5. – P.339-345.

- 18 Pampararo G., Garbarino G., Riani P., Garcia M.V., Escibano V.S., Busca G. A study of ethanol dehydrogenation to acetaldehyde over supported copper catalysts: catalytic activity, deactivation and regeneration // *Applied Catalysis A: General*. – 2020. – Vol.602. – P.117710.
- 19 Zhang H., Hui-RuTan., Stephan Jaenicke., Gaik-Khuan Chuah. Highly efficient and robust Cu catalyst for non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen // *Journal of Catalysis*. – 2020. – Vol.389. – P.19-28.
- 20 Sushkevich V.L., Ivanova I.I., Taarning E. Mechanistic study of ethanol dehydrogenation over silica-supported silver // *ChemCatChem*. – 2013. – Vol.5. – P.2367-2373.
- 21 Berteau P., Delmon B. Modified Aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH_3 TPD // *Catalysis Today*. – 1989. – Vol.5, Is.2. – P.121-137.
- 22 Marcu I.C., Tichit D., Fajula F., Tanchoux N. Catalytic valorization of bioethanol over Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts // *Catalysis Today*. – 2009. – Vol.147. – P.231-238.
- 23 Kamyar N., Khani Y., Amini M.M., Bahadoran F., Safari N. Copper-based catalysts over A520-MOF derived aluminum spinels for hydrogen production by methanol steam reforming: The role of spinal support on the performance // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol.45. – P.21341-21353.
- 24 De Wilde J.F., Czopinski C.J., Bhan A. Ethanol dehydration and dehydrogenation on $\gamma-Al_2O_3$: Mechanism of acetaldehyde formation // *ACS Catalysis*. – 2014. – Vol.4, Is.12. – P.4425-4433.
- 25 Ling Chong S., Chee Soh J., Cheng C.K. Production of ethylene from ethanol dehydration over H_3PO_4 -modified cerium oxide catalysts // *Malaysian Journal of Analytical Sciences*. – 2017. – Vol.21, Is.4. – P.839-848.
- 26 Finger P.H., Osmari T.A., Costa M.S., Bueno J.M.C., Gallo J.M.R. The role of the interface between Cu and metal oxides in the ethanol dehydrogenation // *Applied Catalysis A, General*. – 2019. – P.117236.
- 27 Shan J., Janvelyan N., Li H., Liu J., Egle T.M., Ye J., Biener M.M., Biener J., Friend C.M., Stephanopoulos M.F. Selective non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen on highly dilute NiCu alloys // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol.205. – P.541-550.
- 28 Береговцова Н.Г., Шарыпова В.И., Барышникова С.В., Гришечко Л.И., Восмериков А.В., Кузнецова Б.Н. Конверсия этанола при 350 и 400°C в присутствии цеолитных катализаторов с различным силикатным модулем // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2014. – №7 (2). – С.242-251.
- 29 Хуснутдинов И.Ш., Ахметзянов А.М., Гаврилов В.И., Заббаров Р.Р., Ханова А.Г. Исследование 1,1-диэтоксиэтана как компонента дизельного топлива // *Химия и химическая технология*. – 2009. – №11(52). – С.119-122.
- 30 Ozbay N., Oktar N. Thermodynamic study of liquid phase synthesis of ethyl-tert-butyl ether using tert-butyl alcohol and ethanol // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2009. – Vol.54, Is.12. – P.3208-3214.
- 31 Wojciech Piotrowski., Robert Kubica. Integration of the process for production of ethyl acetate by an enhanced extraction process // *Processes*. – 2021. – Vol.9. – P.1425.
- 32 Wang D., Han Z. Production Method of Ethyl Acetate by Means of Condensation of Acetaldehyde. CN. Patent CN1245794A, 21 August 1998.
- 33 A Feasibility Study Analysing Various Process Routes of the Production of Ethyl Acetate. Available online: <https://ukdiss.com/examples/production-ethyl-acetate-routes.php?vref=1> (accessed on 20 July 2021).
- 34 Wu R., Sun K., Chen Y., Zhang M., Wang L. Ethanol dimerization to Ethyl acetate and hydrogen on the multifaceted copper catalysts // *Surface Science*. – 2021. – Vol.703. – P.121742.
- 35 Sun Zh.H., Vasconcelos A.C., Bottari G., Stuart M.C.A., Bonura G., Cannilla C., Frusteri F., Barta K. efficient catalytic conversion of ethanol to 1-butanol via the Guerbet reaction over copper- and nickel-doped porous // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2016. – Vol.5. – P.1738-1746.

References

- 1 Santacesaria E, Carotenuto G, Tesser R, et al (2012) *Chem Eng J* 179:209-220. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.043>
- 2 Rass-Hansen. J, Falsig H, Jorgensen B, et al (2007) *JCTB* 82:329-333. <https://doi.org/10.1002/jctb.1665>
- 3 Dossumov K, Ergazieva GE, Ermagambet BT, et al (2020) *Chem Pap* 74:373-388. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00921-8>
- 4 Skinner MJ, Michor EL, Fan W, et al (2011) *ChemSusChem* 4:1151-1156. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100026>
- 5 Tu YJ, Chen YW (1998) *Ind Eng Chem Res* 37:2618-2622. <https://doi.org/10.1021/ie9708135>
- 6 Tu YJ, Chen YW (2001) *Ind Eng Chem Res* 40:5889-5893. <https://doi.org/10.1021/ie010272q>
- 7 Wang QN, Shi L, Lu AH (2015) *ChemCatChem* 7:2846-2852. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500501>
- 8 Li MY, Lu WD, He L, Schüth F, Lu AH (2018) *ChemCatChem* 11:481-487. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801742>
- 9 Wang QN, Shi L, Li W, Li WC, Si R, Schüth F, Lu AH (2018) *Catal Sci Technol* 8:472-479. <https://doi.org/10.1039/c7cy02057k>
- 10 Sethuraman R, Bakshi NN, Katikaneni SP, Idem RO (2001) *Fuel Process Technol* 73:197-222. [https://doi.org/10.1016/s0378-3820\(01\)00199-0](https://doi.org/10.1016/s0378-3820(01)00199-0)

- 11 Klinthongchai Y, Prichanont S, Praserttham P, Jongsomjit B (2020) *J Environ Chem Eng* 8 (3):103752. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103752>
- 12 Sharipov VI, Beregovsova NG, Baryshnikova SV (2013) *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 4:344-351 (In Russian)
- 13 Hidalgo JM, Tisler Z, Kubicka D, Raabova K, Bulanek R (2016) *J Molecular Catal A: Chem* 420:178-189. <https://doi.org/10.1021/ie050952j>
- 14 Gines MJL, Iglesia E (1998) *J Catal* 176 (1):155-172. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2009>
- 15 Cosimo JI, Diez VK, Xu M, Iglesia E, Apesteguia CR (1998) *J Catal* 178 (2):499-510. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2161>
- 16 Batista MS, Santos RKS, Assaf EM, Assaf JM, Ticianelli EA *J Power Sources* 124:99-103. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00599-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00599-8)
- 17 Kaddouri A, Mazzocchia C (2004) *Catal Commun* 5:339-345. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.03.008>
- 18 Pampararo G, Garbarino G, et al (2020) *Appl Catal A-Gen* 602:117710. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117710>
- 19 Zhang H, Hui-RuTan, et al (2020) *J Catal* 389:19-28. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.05.018>
- 20 Sushkevich VL, Ivanova II, et al (2013) *ChemCatChem* 5:2367-2373. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300033>
- 21 Berteau P, Delmon B. (1989) *Catal Today* 5:121-137. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(89\)80020-3](https://doi.org/10.1016/0920-5861(89)80020-3)
- 22 Marcu IC, Tichit D (2009) *Catal Today* 147:231-238. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.04.004>
- 23 Kamyar N, Khani Y, Amini MM, Bahadoran F, Safari N (2020) *Int J Hydrog Energy* 45:21341-21353. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.184>
- 24 De Wilde JF, Czopinski CJ, Bhan A (2014) *ACS Catalysis* 4 (12):4425-4433. <https://doi.org/10.1021/cs501239x>
- 25 Ling Chong S, Chee S.J, Cheng CK (2017) *MJAS* 21:839-848. <https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2104-10>
- 26 Finger P. H, Osmari TA, et al *Appl Catal A-Gen* 117236. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117236>
- 27 Shan J, Janvelyan N, et al (2017) *Appl Catal B*:541-550. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.045>
- 28 Beregovsova NG, Sharipova VI (2014) *J Sib Fed Univ Chem* 7:242-251. (In Russian)
- 29 Husnitdinov IW, Ahmetzyanov AM, et al (2009) *ChemchemTech* 52:119-122. (In Russian)
- 30 Ozbay N, Oktar N (2009) *J Chem Eng Data* 54:3208-3214. <https://doi.org/10.1021/je900208n>
- 31 Wojciech Piotrowski, Robert Kubica (2021) *Process* 9:1425. <https://doi.org/10.3390/pr9081425>
- 32 Wang D, Han Z. Production Method of Ethyl Acetate by Means of Condensation of Acetaldehyde. CN. Patent CN1245794A, 21 August 1998.
- 33 A Feasibility Study Analysing Various Process Routes of the Production of Ethyl Acetate. Available online: <https://ukdiss.com/examples/production-ethyl-acetate-routes.php?vref=1> (accessed on 20 July 2021)
- 34 Wu R, Sun K, Chen Y, et al (2021) *Surf Sci* 703:121742. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2020.121742>
- 35 Sun ZhH, Vasconcelos AC, Bottari G, et al (2016) *ACS Sustain Chem Eng* 5:1738-1746. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02494>