

УДК 547.266

КОНДЕНСАЦИЯ НИЗШИХ СПИРТОВ**CONDENSATION OF LOWER ALCOHOLS**

©Сулман А. М.

*Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, alinka-alex@rambler.ru*

©Sulman A.

*Tver State Technical University
Tver, Russia, alinka-alex@rambler.ru*

©Матвеева В. Г.

*д-р хим. наук
Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, valen-matveeva@yandex.ru*

©Matveeva V.

*Dr. habil., Tver State Technical University
Tver, Russia, valen-matveeva@yandex.ru*

©Сулман М. Г.

*д-р хим. наук
Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, sulman@online.tver.ru*

©Sulman M.

*Dr. habil., Tver State Technical University
Tver, Russia, sulman@online.tver.ru*

Аннотация. Конденсацией низших спиртов можно получить те же товарные продукты, что и конденсацией соответствующих альдегидов и кетонов. В ряде случаев, однако, промышленность не располагает необходимыми карбонильными соединениями, а имеет только низкомолекулярные спирты. В этом случае реакция конденсации может служить главным техническим методом переработки этих спиртов. Получаемые спирты с удвоенным или утроенным числом углеродных атомов используют для производства пластификаторов, поверхностно-активных веществ, флотореагентов, растворителей и др.

Abstract. The same markets products can be obtained by condensing both lower alcohols and the corresponding aldehydes and ketones. However, in some cases the industry lacking in necessary carbonyl compounds has only low molecular alcohols. In this case condensation reaction, can be the main technical method for these alcohols processing. The obtained alcohols with double and triple carbon number are used for the production of plasticizers, superficially active substances, flotation agents, solvents and others.

Ключевые слова: Реакция Гербе, *n*-бутанол, 2-этил-1-гексанол, альдольная конденсация, этанол.

Keywords: Guerbet reaction, *n*-Butanol, 2-Ethyl-1-hexanol, aldol condensation, ethanol.

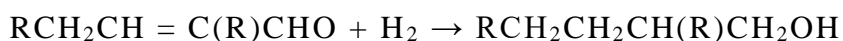
В последнее время конденсация био-спиртов вызывает большой научный интерес у промышленников и ученых химиков, которая имеет перспективное применение в производстве химических веществ с высокой стоимостью из регенеративных ресурсов [1–5]. Конденсация спирта, также известная как реакция Гербе, является важным промышленным

процессом, для увеличения цепи спиртов [6]. Ранее, эту реакцию всегда проводили в газовой фазе или в органических растворителях [7, 8]. С экономической и экологической точек зрения, вода, несомненно, имеет больше преимуществ по сравнению с другими растворителями. В частности, неочищенные био-спирты, как правило, получают путем ферментации в водных растворах [8]. Желательно, преобразовать био-спирт в дорогостоящие химические вещества непосредственно в растворе после ферментации [9].

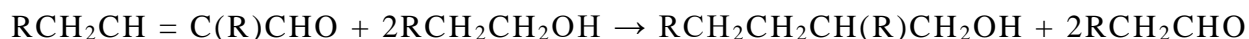
Этанол может быть конвертирован в высшие спирты, так называемые спирты Гербе [10–12]. Реакция Гербе представляет собой высокотемпературный (200 °С, давление 5МПа) процесс каталитической конденсации первичных алифатических спиртов, не имеющих разветвления в α -положении, по следующей схеме:



В качестве катализаторов используют сложную смесь на основе никеля Ренея, меди, солей железа и других компонентов. Предполагаемый условный механизм реакции:



или



Реакция имеет ограниченное применение как из-за жестких условий ее проведения и относительно низкого выхода (как правило, до 70%), так и образования кислоты и альдегида в качестве побочного продукта.

Традиционный (частично однородный) синтез бутанола из этанола по реакции Гербе осуществляется с помощью нескольких последовательных шагов [13, 14]. Осуществляется дегидрогидрирование этанола в ацетальдегид, с последующим гидрированием до бутанола. Однородная основа отвечает за превращение ацетальдегида в 3-гидроксibuтил альдегид, который затем дегидратируют до кротонового альдегида. Кротоновое гидрирование в конечном итоге приводит до бутанола. На Рисунке 1 показана схема конверсии этанола в бутанол и возможные промежуточные продукты.

Формирование ацетальдегида представляет особый интерес, так как это соединение было предположено как решающий промежуточный продукт реакции, через его собственную альдольную конденсацию с этанолом. Бутадиен и этилен также образовывались, последний вероятно дегидратацией этанола. Наблюдались также незначительные концентрации бутенола, бутанала и кротоноальдегида. Селективность по бутанолу была высокая при температуре около 400 °С [10].

Основные оксиды металлов, показали активность и селективность при более высоких температурах, обычно между 300 и 450 °С [15–18]. Механизм реакции в отсутствие соединений металлов широко обсуждался и альтернативные механизмы были предложены. Yang и Meng [15] предложили прямой маршрут без каких-либо идентифицируемых реакций и частично прямой путь с участием превращения этанола до ацетальдегида, путем гидрирования этанола (Рисунок 2.)

Совмещая схемы на Рисунках 1 и 2 можно представить процесс конверсии этанола в бутанол, следующим образом (Рисунок 3).

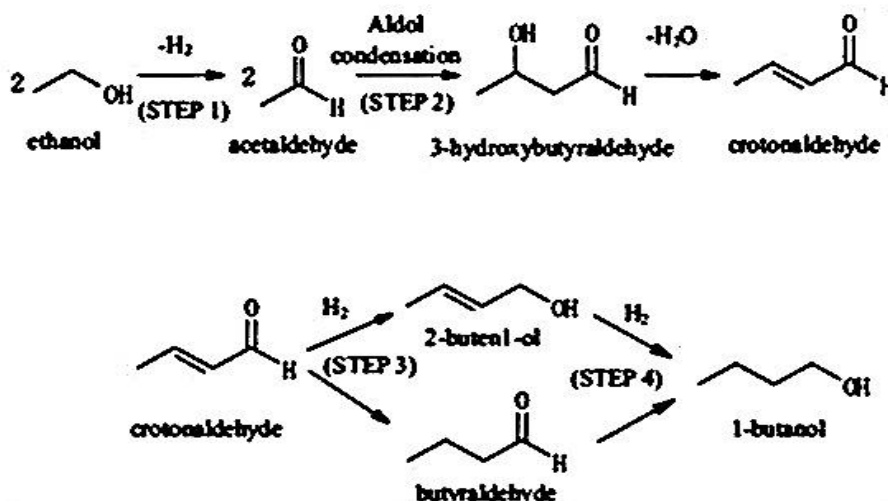


Рисунок 1. Схема конденсации этанола через альдольную конденсацию [10].

При низких температурах важно присутствие металлосодержащих систем и взаимодействие идет через альдольную самоконденсацию. Металлическая фаза имеет решающее значение для низкотемпературных систем, включающих (I) дегидрирование спирта и (II) гидрирование промежуточных соединений.

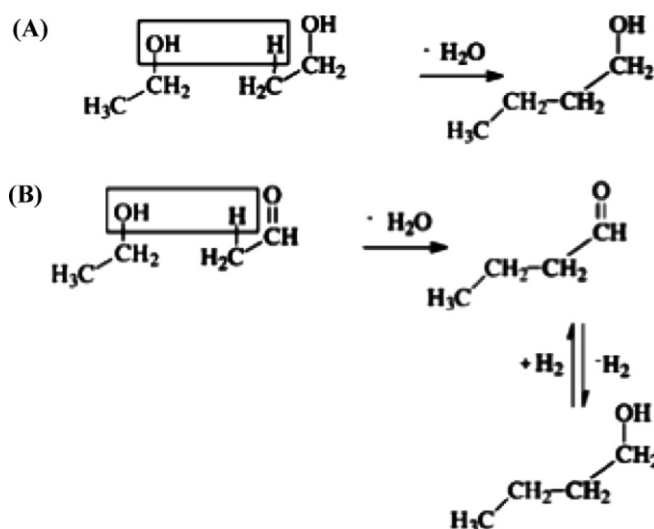


Рисунок 2. Схема конденсации этанола: (А) димеризация этанола и (В) димеризация этанола ацетальдегида [15].

В последнее время синтез 2-этил-1-гексанола вызывает большой научный интерес у промышленников и ученых химиков [1–6]. 2-этил-1-гексанол — наиболее важное соединение, принадлежащее к классу «спиртов пластификаторов» (высшие спирты C₆–C₁₁) используется в качестве промежуточного химического вещества и альтернативного топлива. Сложные эфиры 2-этил-1-гексанола и карбоновых кислот, такие как диоктилфталат терефталата, диоктилфталат и диоктиладипат, широко используются в качестве пластификаторов, особенно в производстве поливинилхлоридных материалов. Другие виды использования 2-этил-1-гексанола включают производство промежуточных продуктов для акриловой поверхности покрытий, дизельного топлива и присадок к маслам смазочных и поверхностно-активных веществ [19, 20].

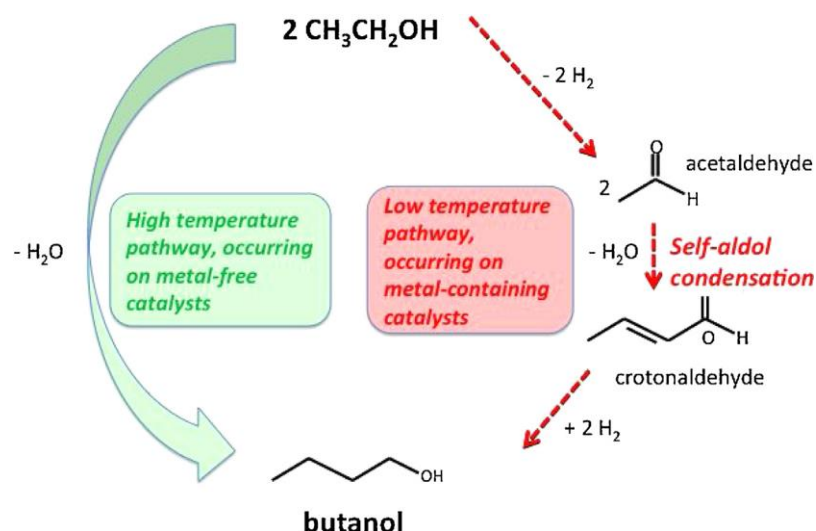


Рисунок 3. Механизм конденсации этанола преобладает при высоких температурах без металлических катализаторов (слева), отличается от происходящих при низких температурах металлосодержащих систем (справа) [10].

2-этил-1-гексанол производится через трехступенчатый процесс, включающий гидроформилирование пропена до бутанала, альдольную конденсацию последнего до 2-этил-2-гексанола и его гидрирование до 2-этил-1-гексанол. Но этот процесс, особенно его первая стадия требует присутствия дорогих гомогенных катализаторов на основе благородных металлов.

Поэтому появился интерес разработать “one-pot” процесс с участием гетерогенных металлических катализаторов. Синтез 2-этил-1-гексанола, через реакцию Гербе, состоящий в самоконденсации n-бутанола, является наиболее благоприятным маршрутом. Известно, что реакция Гербе состоит из трех основных этапов: (1) дегидрирования спиртов до соответствующих альдегидов, (2) реакции альдольной конденсации образующихся альдегидов и (3) гидрирования ненасыщенных продуктов конденсации, до высших спиртов (Рисунок 4) [21, 22].

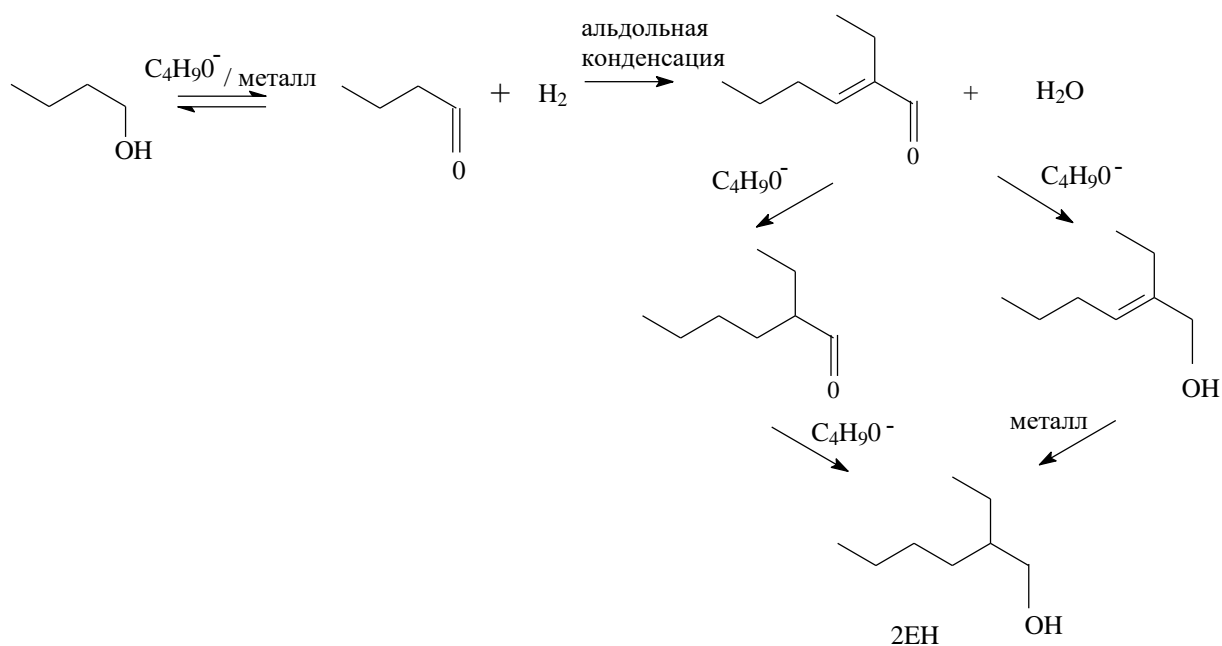


Рисунок 4. Схема конденсации n-бутанола до 2-этилгексанола.

Для реализации представленного “one-pot” процесса очень важно подобрать бифункциональный катализатор дегидрирования / гидрирования, имеющего синергетическое взаимодействие со щелочным агентом.

Метод конденсации спиртов представляет несомненный перспективный интерес для крупного производства высших жирных спиртов и других органических продуктов. В настоящее время метод конденсации спиртов продолжает совершенствоваться: ведется изучение термодинамических аспектов протекания реакции Гербе, выбор каталитических систем, подбор параметров ведения процесса и реакторных систем.

Список литературы:

1. Tsuchida T., Sakuma S., Takeguchi T., Ueda W. Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, v. 45, pp. 8634–8642.
2. Leon M., Diaz E., Vega A., Ordonez S., Auroux A. Consequences of the iron–aluminium exchange on the performance of hydrotalcite–derived mixed oxides for ethanol condensation. *Appl. Catal. B.*, 2011, v. 102, pp. 590–599.
3. Di Cosimo J. I., Apestegui C. R., Gines M. J. L., Iglesia E. Structural requirements and reaction pathways in condensation reactions of alcohols on Mg₂AlO₄ catalysts. *J. Catal.*, 2000, v. 190, pp. 261–275.
4. Gines M. J. L., Gines E. Bifunctional condensation reactions of alcohols on basic oxides modified by copper and potassium. *J. Catal.*, 1998, v. 176, pp. 155–172.
5. Hilmen A. M., Xu M. T., Gines M. J. L., Iglesia E. Synthesis of higher alcohols on copper catalysts supported on alkali–promoted basic oxides. *Appl. Catal. A.*, 1998, v. 169, pp. 355–372.
6. Kozlowski J. T., Davis R. J. Heterogeneous catalysts for the Guerbet coupling of alcohols. *ACS Catal.*, 2013, v. 3, pp. 1588–1600.
7. Gunanathan C., Milstein D. Applications of acceptorless dehydrogenation and related transformations in chemical synthesis. *Science*, 2013, v. 341, pp. 249–261.
8. Sheldon R. A. Recent advances in green catalytic oxidations of alcohols in aqueous media. *Catal. Today*, 2015, v. 247, pp. 4–13.
9. Liu D., Chen X., Xu G., Guan J., Cao Q., Dong B., Qi Y., Li C., Mu X. Iridium nanoparticles supported on hierarchical porous N–doped carbon: an efficient water–tolerant catalyst for bio–alcohol condensation in water. *Scientific Reports*, 2016, v. 6, p. 21365.
10. Meunier F. C. Unraveling the mechanism of chemical reactions through thermodynamic analyses: a short review. *Applied Catalysis A: General*, 2015, pp. 220–227.
11. Birky W., Kozlowski J. T., Davis R. J. *J. Catal.*, 2013, v. 298, pp. 130–137.
12. Dowson G. R. M., Haddow M. F., Lee J., Wingard R. L., Wass D. F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, v. 52, pp. 9005–9008.
13. Локтев С. М., Клименко В. Л., Камзолкин В. В. Высшие жирные спирты. М.: Химия. 1970. 234 с.
14. Бюлер К. Органические синтезы. М.: Мир. 1970. 155 с.
15. Yang C., Meng Z. *J. Catal.*, 1993, v. 142, pp. 37–44.
16. Ndou A. S., Plint N., Coville N. J. *Appl. Catal., A: Gen.*, 2003, v. 251, pp. 337–345.
17. Di Cosimo J. I., Apestegui C. R., Gines M. J. L., Iglesia E. *J. Catal.*, 2000, v. 190, pp. 261–275.
18. Tsuchida T., Kubo J., Yoshioka T., Sakuma S., Takeguchi T., Ueda W. *J. Catal.*, 2008, v. 259, pp. 183–189.
19. Carlini C., Macinai A., Raspolli Galletti A. M., Sbrana G. *J. Mol. Cat. A.*, 2004, v. 212, p. 65.
20. Liang N., Zhang X., An H., Zhao X., Wang Y. *Green Chemistry*, 2015, v. 17, p. 2959.
21. Veibel S., Nielsen J. I. *Tetrahedron*, 1967, v. 23, p. 1723.
22. Miller R. E., Bennett G. E. *Ind. Eng. Chem.*, 1961, v. 53, p. 33.

References:

1. Tsuchida T., Sakuma S., Takeguchi T., Ueda W. Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, v. 45, pp. 8634–8642.
2. Leon M., Diaz E., Vega A., Ordonez S., Auroux A. Consequences of the iron–aluminium exchange on the performance of hydrotalcite–derived mixed oxides for ethanol condensation. *Appl. Catal. B.*, 2011, v. 102, pp. 590–599.
3. Di Cosimo J. I., Apestegui C. R., Gines M. J. L., Iglesia E. Structural requirements and reaction pathways in condensation reactions of alcohols on Mg₂AlO₄ catalysts. *J. Catal.*, 2000, v. 190, pp. 261–275.
4. Gines M. J. L., Gines E. Bifunctional condensation reactions of alcohols on basic oxides modified by copper and potassium. *J. Catal.*, 1998, v. 176, pp. 155–172.
5. Hilmen A. M., Xu M. T., Gines M. J. L., Iglesia E. Synthesis of higher alcohols on copper catalysts supported on alkali–promoted basic oxides. *Appl. Catal. A.*, 1998, v. 169, pp. 355–372.
6. Kozlowski J. T., Davis R. J. Heterogeneous catalysts for the guerbet coupling of alcohols. *ACS Catal.*, 2013, v. 3, pp. 1588–1600.
7. Gunanathan C., Milstein D. Applications of acceptorless dehydrogenation and related transformations in chemical synthesis. *Science*, 2013, v. 341, pp. 249–261.
8. Sheldon R. A. Recent advances in green catalytic oxidations of alcohols in aqueous media. *Catal. Today*, 2015, v. 247, pp. 4–13.
9. Liu D., Chen X., Xu G., Guan J., Cao Q., Dong B., Qi Y., Li C., Mu X. Iridium nanoparticles supported on hierarchical porous N–doped carbon: an efficient water–tolerant catalyst for bio–alcohol condensation in water. *Scientific Reports*, 2016, v. 6, p. 21365.
10. Meunier F. C. Unraveling the mechanism of chemical reactions through thermodynamic analyses: a short review. *Applied Catalysis A: General*, 2015, pp. 220–227.
11. Birky W., Kozlowski J. T., Davis R. J. *J. Catal.*, 2013, v. 298, pp. 130–137.
12. Dowson G. R. M., Haddow M. F., Lee J., Wingard R. L., Wass D. F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, v. 52, pp. 9005–9008.
13. Loktev S. M., Klimenko V. L., Kamzolkin V. V. *Vysshie zhirnye spirty*. Moscow, Khimiya. 1970, 234 p.
14. Byuler K. *Organicheskie sintezy*. Moscow, Mir, 1970, 155 p.
15. Yang C., Meng Z. *J. Catal.*, 1993, v. 142, pp. 37–44.
16. Ndou A. S., Plint N., Coville N. J. *Appl. Catal., A: Gen.*, 2003, v. 251, pp. 337–345.
17. Di Cosimo J. I., Apestegui C. R., Gines M. J. L., Iglesia E. *J. Catal.*, 2000, v. 190, pp. 261–275.
18. Tsuchida T., Kubo J., Yoshioka T., Sakuma S., Takeguchi T., Ueda W. *J. Catal.*, 2008, v. 259, pp. 183–189.
19. Carlini C., Macinai A., Raspolli Galletti A. M., Sbrana G. *J. Mol. Cat. A.*, 2004, v. 212, p. 65.
20. Liang N., Zhang X., An H., Zhao X., Wang Y. *Green Chemistry*, 2015, v. 17, p. 2959.
21. Veibel S., Nielsen J. I. *Tetrahedron*, 1967, v. 23, p. 1723.
22. Miller R. E., Bennett G. E. *Ind. Eng. Chem.*, 1961, v. 53, p. 33.

*Работа поступила
в редакцию 19.10.2016 г.*

*Принята к публикации
21.10.2016 г.*