

УДК 544.473

Влияние модифицирующих добавок на каталитические свойства диоксида циркония в процессе превращения этанола в 1-бутанол

Н. В. Власенко¹, П. И. Кириенко¹, К. В. Валигура¹,
Е. И. Янушевская², С. А. Соловьев¹, П. Е. Стрижак¹

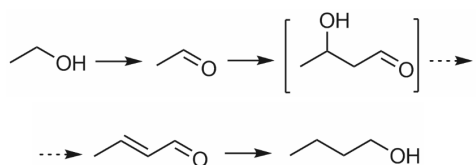
¹ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: nvvlasenko@gmail.com

² Национальный технический университет «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»
просп. Победы, 37, Киев 03056, Украина

Установлено, что модифицирующие добавки CeO_2 , SiO_2 и H_3PO_4 изменяют каталитические свойства композиций на основе ZrO_2 в процессе превращения этанола в 1-бутанол за счет изменения фазового состава ZrO_2 , определяющего его кислотно-основные свойства. В результате стабилизации тетрагональной фазы ZrO_2 добавками CeO_2 и H_3PO_4 происходит увеличение основности, что обуславливает рост селективности и производительности катализаторов по 1-бутанолу.

Ключевые слова: диоксид циркония, модифицирующие добавки, этанол, 1-бутанол, реакция Гербе — Марковникова.

В течение последних десятилетий производство этанола из возобновляемых ресурсов неуклонно растет, открывая новые возможности его переработки в более ценные соединения [1, 2]. В частности, большой практический интерес представляет прямая конверсия биоэтанола в 1-бутанол, который используется как растворитель, экстрагент, интермедиат в производстве смол и пластификаторов, а также является перспективной заменой биоэтанола в качестве составляющей топливных бензино-спиртовых смесей [3]. Каталитическое превращение этанола в 1-бутанол происходит посредством реакции Гербе — Марковникова, которая включает в себя последовательность целого ряда стадий: дегидрирование этанола в ацетальдегид, альдольная конденсация ацетальдегида, дегидратация альдольного продукта до кротонового альдегида, гидрирование кротонового альдегида с получением 1-бутанола [4].



Активность и селективность каталитических систем в реакции Гербе — Марковникова в значительной степени определяется их кислотно-основными характеристиками, что показано, в частности, на примере оксидов металлов (MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 и др.), гидроксипатита, основных цеолитов (в том числе LiX , NaX , KX), а также смешанных металл-оксидных систем [5, 6]. Известно, что основные катализаторы характеризуются незначительным выходом 1-бутанола, в то время как сильная кислотность благоприятствует побочным реакциям. Таким образом, эффективная каталитическая композиция для этого процесса должна обладать оптимальным соотношением кислотных и основных центров.

Перспективным компонентом катализатора реакции Гербе — Марковникова является диоксид циркония, поскольку он характеризуется бифункциональными кислотно-основными свойствами, катализируя реакции восстановления альдегидов или кетонов спиртами, альдольной конденсации, дегидратации и дегидрирования. Индивидуальный диоксид циркония ускоряет преимущественно дегидратацию этанола до этилена, а не его дегидрирование до ацетальдегида. При добавлении к ZrO_2

небольших количеств щелочного металла конверсия этанола в этилен уменьшается, а селективность по продуктам конденсации увеличивается [7]. Одним из возможных путей модифицирования кислотно-основных свойств ZrO_2 является введение добавок различных оксидов. Смешанные системы представляют особый интерес при разработке катализаторов с заданными текстурными и кислотно-основными свойствами для реакций превращения спиртов. В частности, композиция ZrO_2 - CeO_2 проявила высокую активность в реакции карбоксилирования метанола [8, 9]. В данной реакции также обнаружено повышение каталитической активности ZrO_2 при его модифицировании фосфорной кислотой [10, 11]. Композиции ZrO_2 - SiO_2 зарекомендовали себя как активные катализаторы в тандем-процессе — синтезе 1,3-бутадиена из этанола [12, 13]. Наиболее перспективными для этого процесса представляются бифункциональные катализаторы, обладающие основными центрами, сила и концентрация которых не ниже, чем кислотных [5, 6].

Настоящая работа посвящена изучению влияния модифицирующих добавок разной природы (CeO_2 , H_3PO_4 , SiO_2) на каталитические характеристики диоксида циркония в процессе превращения этанола в 1-бутанол по Гербе — Марковникову.

Экспериментальная часть

Объектами исследования в настоящей работе были диоксид циркония, приготовленный осаждением, образцы, модифицированные добавками SiO_2 (20 % мас.) и CeO_2 (10 % мас.), приготовленные путем соосаждения, образец ZrO_2 - H_3PO_4 ($P/Zr = 0,1$), приготовленный пропиткой осажденного диоксида циркония фосфорной кислотой. Все образцы прокалены при 400 °С. Выбор катализаторов основывался на результатах изучения кислотно-основных характеристик при варьировании соотношения компонентов в каждой серии композиций [14].

РФА проводили с применением прибора ДРОН-3М с CuK_α -излучением. Идентификация выполнялась в соответствии с данными [15]. Для определения фазового состава образцов использовались интенсивности линий пиков для метастабильных тетрагональной (t - ZrO_2) и моноклинной (m - ZrO_2) фаз диоксида циркония по данным РФА согласно [16]. Морфологию поверхности катализаторов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением прибора EVO 40 («Zeiss», Германия).

Кислотно-основные характеристики образцов изучены методом квазиравновесной термодесорбции аммиака (кислотность) и диоксида углерода (основность). Перед измерениями образцы прогревали в

вакууме при температуре 400 °С до постоянства веса. Адсорбцию тестового вещества проводили при комнатной температуре до прекращения поглощения; избыток удаляли вакуумированием. Вес регистрировали при ступенчатом подъеме температуры и вакуумировании. Концентрацию кислотных/основных центров определяли по количеству тестового вещества, адсорбированного на поверхности образца при 50 °С. О силе кислотных/основных центров судили по температуре полной десорбции тестового вещества.

Каталитические эксперименты проводили в проточном кварцевом реакторе при температурах 300 и 350 °С (размер частиц катализатора 1—2 мм, навеска 0,5 г). Этиловый спирт (96 %) в реактор подавали при помощи шприцевого насоса, в качестве газа-носителя использовали аргон со скоростью потока 0,17 см³/с для достижения массовой скорости подачи реагента $WHSV = 0,2$ ч⁻¹. Анализ исходных веществ и продуктов реакции осуществляли хроматографическим методом на приборе «Кристаллюкс 4000М». Температурный диапазон исследования 300—350 °С выбран как наиболее оптимальный, опираясь на результаты работ [5, 7, 17].

Каталитические свойства образцов в изученном процессе характеризовали показателями степени превращения этанола (X , %):

$$X = \frac{n_{EtOH}^0 - n_{EtOH}}{n_{EtOH}^0} \cdot 100,$$

где n_{EtOH}^0 — количество молей этанола, поданного в реактор; n_{EtOH} — количество молей этанола в потоке на выходе из реактора, и селективности по идентифицированным углеродсодержащим продуктам (S , % C_1):

$$S_i = \frac{n_i}{k(n_{EtOH}^0 - n_{EtOH})} \cdot 100,$$

где n_i — количество молей углеродсодержащего продукта i (в пересчете на C_1) в потоке после реактора; коэффициент $k = 2$ учитывает количество атомов углерода в молекуле этанола.

Производительность образцов катализаторов по целевому продукту 1-бутанолу (моль/с·г_{кат}) рассчитывали по формуле:

$$P_i = \frac{XS \cdot WHSL \cdot 0,804}{M \cdot 3600 \cdot 10^4},$$

где 0,804 — максимальное количество 1-бутанола (г), которое может быть получено из 1 г этанола; M — молекулярный вес 1-бутанола.

Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* приведены СЭМ-микрофотографии изученных образцов. Индивидуальный ZrO_2 и соосажденные оксидные системы ZrO_2-SiO_2 и ZrO_2-CeO_2 представляют собой однородные кристаллические вещества. На СЭМ-изображениях образца $ZrO_2-H_3PO_4$, приготовленного методом пропитки, видна граница между носителем и нанесенным слоем.

Анализ рентгеновских дифрактограмм, представленных на рис. 1, *б*, свидетельствует о том, что все образцы на основе ZrO_2 представляют собой смесь метастабильной тетрагональной ($t-ZrO_2$, $2\theta = 30,16^\circ$; $34,52^\circ$; $50,11^\circ$; $59,9^\circ$) и моноклинной ($m-ZrO_2$, $2\theta = 24,15^\circ$; $28,16^\circ$; $31,50^\circ$; $40,88^\circ$; $45,08^\circ$; $55,37^\circ$; $62,56^\circ$; $65,61^\circ$) фаз диоксида циркония. Индивидуальный диоксид циркония является смесью кристаллитов $t-ZrO_2$ и $m-ZrO_2$ фаз с преобладанием моноклинной модификации. Интенсивность и форма рефлексов ZrO_2 на дифрактограммах существенным образом зависит от природы модифицирующей добавки. Так, на дифрактограмме образца ZrO_2 , модифицированного оксидом церия, наблюдаются более выраженные пики (в особенности рефлексы при $2\theta = 30,16^\circ$ и $59,9^\circ$), соответствующие $t-ZrO_2$. Интенсивность пиков, соответствующих $m-ZrO_2$, существенно меньше, что может свидетельствовать о способности диоксида церия стабилизировать тетрагональную фазу диоксида циркония. Образец ZrO_2-SiO_2 слабо окристаллизован; на дифрактограмме присутствует только два гало с максимумами, соответствующими моноклинной модификации диоксида циркония. Это согласуется с данными о стабилизирующем влиянии добавок редкоземельных металлов на кристаллическую решетку ZrO_2 [18].

Известно, что стабилизация тетрагональной фазы повышает симметрию кристаллической решетки ZrO_2 и приводит к увеличению подвижности кислородной подрешетки в объемной фазе катализатора [19]. В свою очередь, подвижность решеточного кислорода может обуславливать формирование на поверхности бинарной оксидной системы (например, ZrO_2-CeO_2) ощутимо большего количества основных центров, чем на поверхности исходного ZrO_2 . Возникновение основных центров можно объяснить формированием координационно-ненасыщенного мостикового кислорода на катионах Zr^{4+} и Ce^{4+} и/или между ними. Такое предположение может подтверждать имеющиеся в литературе данные о большей основности $t-ZrO_2$ по сравнению с $m-ZrO_2$ [20]. Наличие на дифрактограмме образца ZrO_2-CeO_2 (рис. 1, *б*, кривая 2) узких рефлексов, соответствующих тетрагональной фазе ZrO_2 , и увеличение интенсивности некоторых из них по сравнению с

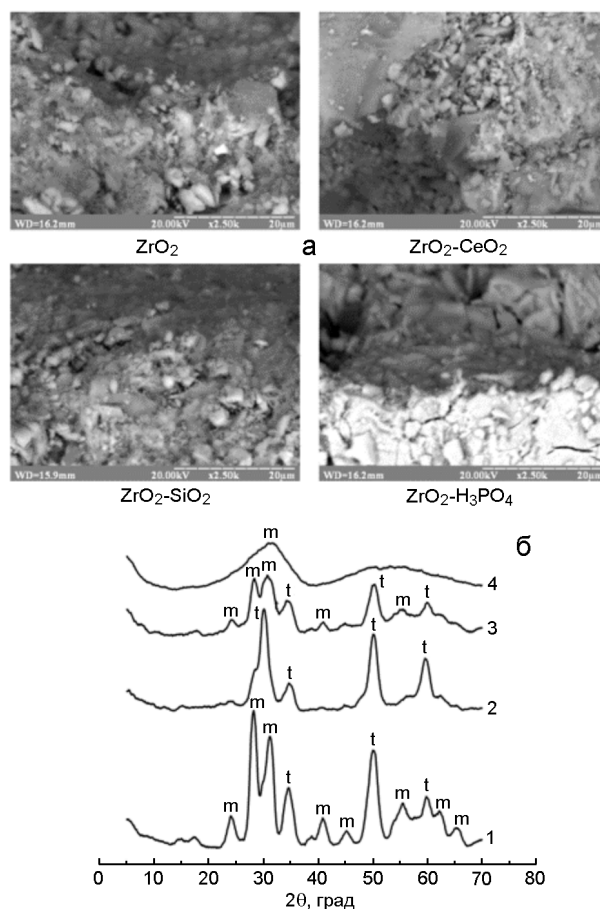


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ (*a*) и дифрактограммы (*б*) образцов на основе диоксида циркония: 1 — ZrO_2 ; 2 — ZrO_2-CeO_2 ; 3 — $ZrO_2-H_3PO_4$; 4 — ZrO_2-SiO_2 (m — моноклинная сингония диоксида циркония, m- ZrO_2 ; t — тетрагональная сингония диоксида циркония, t- ZrO_2).

индивидуальным диоксидом циркония указывают на повышение кристалличности этой фазы [21].

Положение пиков на дифрактограмме для образца $ZrO_2-H_3PO_4$ такое же, как на дифрактограмме немодифицированного диоксида циркония, однако интенсивность рефлексов существенно ниже — в особенности пиков, соответствующих $m-ZrO_2$. Менее существенное снижение интенсивности рефлексов, соответствующих $t-ZrO_2$, может быть обусловлено частичной стабилизацией этой фазы в результате модифицирования фосфорной кислотой [10]. На дифрактограмме образца ZrO_2-SiO_2 наблюдаются только два гало с максимумами в области пиков, соответствующих $m-ZrO_2$.

В табл. 1 приведены величины концентраций кислотных (C_a) и основных (C_b) центров на поверхности катализаторов, а также температуры полной десорбции тестовых веществ (NH_3 или CO_2), характе-

Таблица 1

Кислотно-основные характеристики катализаторов на основе диоксида циркония

Образец	Основность		Кислотность	
	C_b , ммоль $\text{CO}_2/\text{г}$	T_{CO_2} , °C	C_a , ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$	T_{NH_3} , °C
ZrO_2	0,24	150	0,47	150
$\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$	0,29	225	0,25	150
$\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$	0,13	100	0,26	100
$\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PO}_4$	0,25	200	0,41	200

Примечание. T_{CO_2} и T_{NH_3} — температуры полной десорбции CO_2 и NH_3 соответственно.

ризирующие предельную силу соответственно кислотных и основных центров поверхности изученных образцов. Как видно из представленных данных, большинство изученных образцов характеризуется более высоким содержанием кислотных центров по сравнению с основными. Исключение составляет $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, для которого концентрация основных центров несколько превышает концентрацию кислотных. Как свидетельствуют данные РФА (рис. 1, б), этот образец содержит преимущественно тетрагональную фазу ZrO_2 , которая обладает более высокой основностью по сравнению с моноклинной [20]. Обращает на себя внимание также увеличение основности образца с добавкой H_3PO_4 по сравнению с индивидуальным ZrO_2 , что также может объясняться стабилизирующим влиянием указанной добавки на тетрагональную модификацию диоксида циркония. Поскольку образец $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ слабо окристаллизован, он характеризуется как наиболее низкой концентрацией, так и наименьшей силой кислотных и основных центров.

Показатели целевого процесса конверсии этанола в присутствии катализаторов на основе ZrO_2 приведены на рис. 2. Как видно, с ростом температуры конверсия этанола увеличивается (рис. 2, а), однако селективность по 1-бутанолу уменьшается. В то же время повышение температуры способствует протеканию реакции дегидрирования этанола в этилен, что обуславливает существенное увеличение селективности по этому продукту (рис. 2, б). Это особенно заметно для образца индивидуального ZrO_2 , для которого уже при 300 °C наблюдается значительное образование этилена, а при 350 °C этилен становится основным продуктом превращения этанола (селективность по этилену достигает 70 %).

В результате с повышением температуры производительность по 1-бутанолу во всех случаях, кроме образца $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PO}_4$, уменьшается (табл. 2). Для этого катализатора увеличение производительности

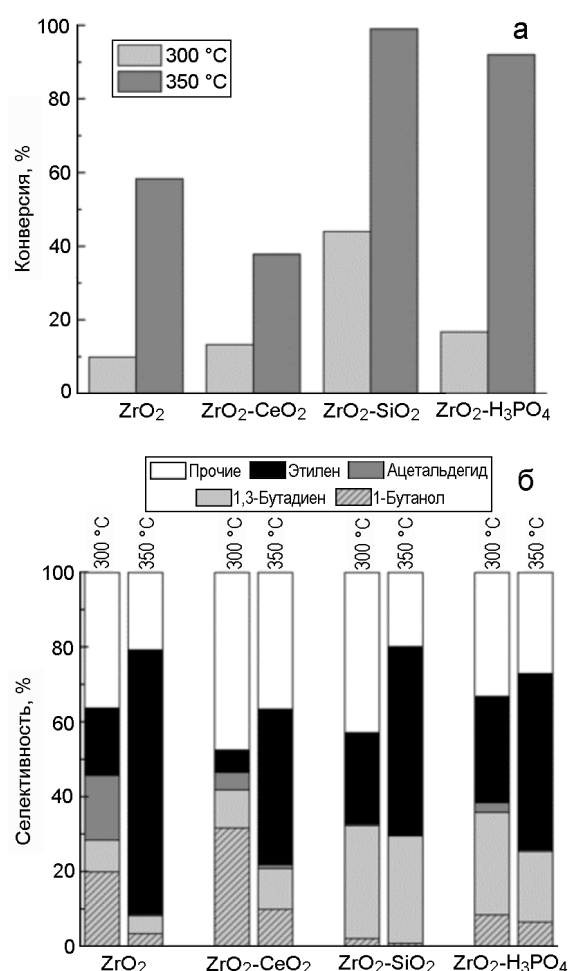


Рис. 2. Конверсия этанола (а) и селективность по продуктам превращения этанола (б) для катализаторов на основе диоксида циркония.

при повышении температуры обусловлено значительным увеличением конверсии этанола, поскольку селективность по 1-бутанолу и для $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PO}_4$ при этом снижается.

Таблица 2

Производительность по 1-бутанолу катализаторов на основе диоксида циркония при различных температурах

Катализатор	Производительность, $r \cdot 10^8$ моль/с·г	
	300 °C	350 °C
ZrO ₂	1,48	1,49
ZrO ₂ -CeO ₂	3,15	2,80
ZrO ₂ -SiO ₂	0,69	0,59
ZrO ₂ -H ₃ PO ₄	1,05	3,02

Как видно из приведенных данных, при 300 °C ряд производительности цирконийсодержащих катализаторов относительно образования 1-бутанола выглядит следующим образом:



В указанных условиях наибольшей производительностью характеризуется образец, модифицированный CeO₂. Введение других изученных добавок приводит к снижению производительности по 1-бутанолу по сравнению с индивидуальным диоксидом циркония. При повышении температуры до 350 °C наиболее продуктивным становится образец ZrO₂-H₃PO₄. Наименее селективным в отношении целевого продукта является образец, содержащий SiO₂.

Сопоставление каталитических (рис. 2) и кислотных (табл. 1) характеристик свидетельствует о том, что наиболее селективным по 1-бутанолу при 300 °C является образец ZrO₂-CeO₂, который характеризуется наибольшей силой основных центров ($T_{\text{CO}_2} = 225$ °C), превышающих по силе кислотные центры ($T_{\text{NH}_3} = 150$ °C). Более высокая активность ZrO₂-CeO₂ может быть обусловлена стабилизацией диоксида циркония в виде фазы t-ZrO₂, которая, согласно данным [22], является более активной в отношении реакций дегидрирования этанола и конденсации ацетальдегида по сравнению с m-ZrO₂. Это может быть обусловлено генерацией на t-ZrO₂ кислородных вакансий, проявляющих свойства сильных основных центров [23]. Такой вывод согласуется с полученными нами данными (табл. 1) об увеличении концентрации и силы основных центров при введении в ZrO₂ добавки CeO₂.

Высокая производительность по 1-бутанолу при 350 °C для образца ZrO₂-H₃PO₄ может быть обу-

словлена наличием достаточно сильных основных центров ($T_{\text{CO}_2} = 200$ °C), образованных с участием фазы t-ZrO₂, стабилизированной фосфорной кислотой [11]. В то же время высокая селективность по продуктам дегидратации этанола в присутствии ZrO₂-H₃PO₄ обусловлена наличием на его поверхности более сильных по сравнению с другими изученными образцами кислотных центров ($T_{\text{NH}_3} = 200$ °C).

Низкая активность образца ZrO₂-SiO₂ относительно превращения этанола в 1-бутанол связана, по-видимому, с низкой концентрацией и недостаточной силой активных центров (в первую очередь основных), необходимых для протекания целевой реакции. Это обусловлено формированием в данном образце рентгеноаморфной фазы оксида циркония и m-ZrO₂, которые существенно менее активны в конверсии этанола в 1-бутанол [21]. Кроме того, концентрация кислотных центров у этого образца вдвое больше, чем основных. Это объясняет его высокую селективность по другому продукту конверсии этанола — 1,3-бутадиену, что характерно для цирконий-силикатных систем [13, 24]. Преобладание кислотных центров в данных каталитических композициях обуславливает протекание реакции дегидратации кротилового спирта до 1,3-бутадиена по сравнению с его восстановлением до 1-бутанола [25].

Таким образом, в настоящей работе показана возможность варьирования каталитических свойств композиций на основе диоксида циркония в образовании 1-бутанола из этанола за счет регулирования кислотно-основных характеристик поверхности путем модифицирования добавками различной природы (CeO₂, H₃PO₄, SiO₂). Это становится возможным вследствие изменения кристаллической структуры ZrO₂ под действием добавки. Слабо окристаллизованный образец ZrO₂-SiO₂, содержащий исключительно моноклинную модификацию диоксида циркония, характеризуется невысокой активностью в образовании 1-бутанола. Стабилизация добавками CeO₂ и H₃PO₄ метастабильной тетрагональной фазы диоксида циркония, обладающей большей основностью, чем моноклинная модификация, приводит к увеличению активности соответствующих бинарных композиций по сравнению с индивидуальным ZrO₂. При этом образец ZrO₂-CeO₂ характеризуется наибольшей силой основных центров, что обуславливает существенное увеличение производительности по 1-бутанолу. Таким образом, модифицирование диоксида циркония добавкой CeO₂ является предпочтительным, поскольку позволяет существенным образом повысить как селективность, так и производительность полученного катализатора по целевому продукту.

Авторы благодарны В. Л. Стружко за синтез диоксида циркония и образцов на его основе.

Литература

1. *da Silva Trindade W. R., dos Santos R. G.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* — 2017. — **69**. — P. 642—651.
2. *Брей В. В., Щуцький І. В.* // *Вісн. НАН України.* — 2016. — № 6. — С. 71—76.
3. *Ndaba B., Chiyanzu I., Marx S.* // *Biotechnol. Rep.* — 2015. — **8**. — P. 1—9.
4. *Angelici C., Weckhuysen B. M., Bruijninx P. C. A.* // *ChemSusChem.* — 2013. — **6**. — P. 1595—1614.
5. *Kozłowski J. T., Davis R. J.* // *ACS Catal.* — 2013. — **3**. — P. 1588—1600.
6. *Gabriëls D., Hernández W. Y., Sels B. et al.* // *Catal. Sci. and Technol.* — 2015. — **5**. — P. 3876—3902.
7. *Kozłowski J. T., Davis R. J.* // *J. Energy Chem.* — 2013. — **22**. — P. 58—64.
8. *Tomishige K., Kunitomi K.* // *Appl. Catal. A.* — 2002. — **237**. — P. 103—109.
9. *Tomishige K., Furusawa Y., Ikeda Y. et al.* // *Catal. Lett.* — 2001. — **76**. — P. 71—74.
10. *Ikeda Y., Sakaiori T., Tomishige K., Fujimoto K.* // *Catal. Lett.* — 2000. — **66**. — P. 59—62.
11. *Golubenko D. V., Yurova P. A., Karavanova Y. A., Stenina I. A.* // *Inorg. Mater.* — 2017. — **53**. — P. 1053—1057.
12. *Ordonsky V. V., Sushkevich V. L., Ivanova I. I.* // *J. Mol. Catal. A.* — 2010. — **333**. — P. 85—93.
13. *Han Z., Li X., Zhang M. et al.* // *RSC Adv.* — 2015. — **5**. — P. 103982—103988.
14. *Vlasenko N. V.* // 2nd Intern. conf. on innovations in natural science and engineering: Book of abstr., Kyiv, Ukraine, 2018. — P. 197.
15. *Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K.* X-ray diffraction crystallography. — Berlin : Springer, 2011.
16. *Toraya H., Yashimura M., Smiyama S.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1984. — **67**. — P. 119—121.
17. *Kozłowski J. T., Behrens M., Schlögl R., Davis R. J.* // *ChemCatChem.* — 2013. — **5**. — P. 1989—1997.
18. *Заводинский В. Г., Чибисов А. Н.* // *Физика твердого тела.* — 2006. — **48**, № 2. — С. 343—347.
19. *Харланов А. Н., Лунин В. В.* // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* — 2008. — **3**, № 2. — С. 82—91.
20. *Ma Z.-Y., Yang C., Wei W. et al.* // *J. Mol. Catal. A.* — 2005. — **227**. — P. 119—124.
21. *Федорова Е. Д., Буличевский Е. А., Лавренов А. В. и др.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* — 2015. — **23**. — С. 639—644.
22. *Chagas L. H., Matheus C. R. V., Zonetti P. C., Appel L. G.* // *Mol. Catal.* — 2018. — **458**. — P. 272—279.
23. *Metiu H., Chrétien S., Hu Z. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* — 2012. — **116**. — P. 10439—10450.
24. *Ларина О. В., Кириенко П. И., Соловьев С. А.* // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2015. — **51**, № 4. — С. 244—249. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 4. — P. 252—258 (Engl. Transl.)].
25. *Pomalaza G., Capron M., Ordonsky V., Dumeignil F.* // *Catalysts.* — 2016. — **6**. — P. 203.

Поступила в редакцию 26 января 2019 г.

В окончательном варианте 11 февраля 2019 г.

Вплив модифікуючих добавок на каталітичні властивості діоксиду цирконію в процесі перетворення етанолу в 1-бутанол

*Н. В. Власенко¹, П. І. Кириєнко¹, К. В. Валігура¹,
О. І. Янушевська², С. О. Соловійов¹, П. Є. Стрижак¹*

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: nvvlasenko@gmail.com

² Національний технічний університет «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сикорського»
просп. Перемоги, 37, Київ 03056, Україна

Встановлено, що добавки CeO_2 , SiO_2 і H_3PO_4 змінюють каталітичні властивості композицій на основі ZrO_2 в процесі перетворення етанолу в 1-бутанол за рахунок зміни фазового складу ZrO_2 , який визначає його кислотно-основні властивості. В результаті стабілізації тетрагональної фази ZrO_2 добавками CeO_2 і H_3PO_4 відбувається збільшення основності, що зумовлює зростання селективності та продуктивності каталізаторів по 1-бутанолу.

Ключові слова: діоксид цирконію, модифікуючі добавки, етанол, 1-бутанол, реакція Гербе — Марковникова.

Effect of Modifying Additives on the Catalytic Properties of Zirconia in the Process of Ethanol Conversion to 1-Butanol

*N. V. Vlasenko*¹, *P. I. Kyriienko*¹, *K. V. Valihura*¹,
*O. I. Yanushevskaya*², *S. O. Soloviev*¹, *P. E. Strizhak*¹

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Nauky Ave., 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: nvvlasenko@gmail.com

² National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»
Peremohy Ave., 37, Kyiv 03056, Ukraine

It has been established that modifying additives CeO₂, SiO₂ and H₃PO₄ change the catalytic properties of compositions based on ZrO₂ in the process of ethanol to 1-butanol conversion due to a change in the phase composition of ZrO₂, which determines its acid–base properties. As a result of stabilization of the tetragonal ZrO₂ phase with additives of CeO₂ and H₃PO₄, an increase in basicity occurs, which leads to an increase in the selectivity and productivity of catalysts on 1-butanol.

Key words: zirconia, modifying additives, ethanol, 1-butanol, Guerbet–Markovnikov reaction.