

---

# РОЗРОБЛЕННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ НОВОГО ПОКОЛІННЯ ПРОЦЕСУ КОНВЕРСІЇ БІОЕТАНОЛУ В 1,3-БУТАДІЕН ДЛЯ ПОДАЛЬШОГО СИНТЕЗУ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ ЯК ЗВ'ЯЗУЮЧИХ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙ

*С.О. Соловійов, П.І. Кириєнко, О.В. Ларіна, Н.В. Гудзенко,  
В.П. Бойко, В.К. Грищенко*

---

<https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.268>

Інтенсифікація процесів виробництва етанолу з нехарчової біомаси при суттєвому зниженні його собівартості спонукала науковців до розроблення процесів переробки етанолу в більш цінні хімічні речовини, які традиційно отримують переважно з нафтової сировини, зокрема 1,3-бутадієну (БД) [1, 2]. Попри те, що 1,3-БД можна отримувати каталітичною конверсією етанолу (ЕТВ-процес — ethanol-to-butadiene process), Україна закуповує його за кордоном. Поряд з виробництвом еластомерів та пластиків БД використовується також для виготовлення компонентів палива для аерокосмічних апаратів. Налагодження вітчизняної технології виготовлення БД та його виробництво з подальшим синтезом реакційноздатних олігомерів для потреб вітчизняної аерокосмічної галузі має стратегічне значення для України.

Основними завданнями, що стоять перед дослідниками з розроблення каталізаторів конверсії етанолу в БД, є створення композицій, які характеризуються високою активністю, селективністю по БД та стабільністю роботи, а також є стійкими до парів води, що присутні як у вихідній сировині, так і серед продуктів реакції.

Наразі найвідомішими полімерними зв'язуючими на основі дієнів є Sartomer, НТРВ, Poly-bd, що являють собою БД каучуки з кінцевими гідроксильними групами, які отримують радикальною полімеризацією дієнів у присутності пероксиду водню. Наявність у їх складі кінцевих функціональних груп дозволяє формувати не лише високомолекулярні еластомери, герметики, в'язучі добавки, клеї, а й реакційноздатні олігомери, що дає змогу отримувати зшиті структури в полімерному композиті. Тому необхідною умовою для виробництва вітчизняних зв'язуючих високоенергетичних композицій для потреб ракетно-космічної галузі України є створення вітчизняної технології отримання 1,3-бутадієну.

## Сучасні уявлення про механізм ЕТВ-процесу

Процес конверсії етанолу до БД є багатостадійним, так званим каскадним процесом. Докладний аналіз маршрутів утворення БД з етанолу наведено в роботах [1, 3, 4]. Більшість авторів схиляється до думки, що ЕТВ-процес включає такі стадії (рис. 1): дегідрування етанолу до ацетальдегіду (АА) (1), альдоль-кратонову конденсацію АА з утворенням 3-гідроксибутаналу та подальшої його дегідратації до кратонового альдегіду (КА) (2), відновлення КА етанолом за реакцією Меєрвейна—Понндорфа—Верлея (МПВ) до кратонового спирту з утворенням АА (3) (відновлення КА воднем малоїмовірно з термодинамічної точки зору [1]) з наступною дегідратацією утвореного кратонового спирту в БД (4).

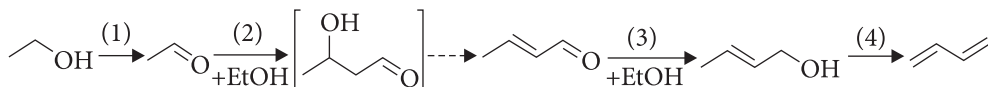


Рис. 1. Схема процесу конверсії етанолу до 1,3-бутадієну

У результаті перебігу побічних реакцій у продуктах присутні також діетиловий етер (ДЕЕ), етилен, пропілен, бутени, етилацетат, ацетон та інші  $C_{4+}$ -алкени, альдегіди, спирти.

Залежно від типу каталізатора та умов проведення ЕТВ-процесу визначають ключові реакції: дегідрування етанолу до ацетальдегіду та  $C-C$  сполучення. Перенос водню в реакції відновлення КА етанолом за реакцією МПВ та дегідратація кратонового спирту не є лімітуючими стадіями ЕТВ-процесу [3, 4].

Завдяки використанню сучасних спектроскопічних методів дослідження, в тому числі *in situ*, останніми роками вдалося досягти значного прогресу в розумінні детального механізму, ключових стадій складного тандем-процесу отримання БД з етанолу. Встановлено, що швидкість-лімітуюча стадія процесу залежить від природи каталізатора, утворення  $C_4$ -продукту відбувається переважно в реакції  $C-C$  сполучення двох молекул АА або енолу та АА, здебільшого на льюїсовських кислотних центрах (ЛКЦ). Це зумовило цілеспрямовану оптимізацію кількості та сили центрів дегідрування та альдольної конденсації на поверхні каталізатора для досягнення високого виходу БД [5].

## Каталізатори ЕТВ-процесу

Каталізатори на основі  $MgO-SiO_2$ . Системи на основі оксидів магнію та кремнію, доповані також сполуками d-металів, є одними з найбільш широко досліджуваних каталітичних систем в ЕТВ-процесі [3, 4]. Інтерес до

цієї системи зумовлений насамперед тим, що вона була основою промислового каталізатора ЕТВ-процесу.

У процесі отримання БД в присутності  $\text{MgO—SiO}_2$  реакція дегідрування етанолу до АА здійснюється переважно на основних центрах оксиду/гідроксиду магнію, проте в роботі [6] відзначено також участь ЛКЦ у цій реакції. ЛКЦ, сформовані в зоні контакту фаз  $\text{MgO}$  і  $\text{SiO}_2$  ( $[\text{Mg—O—Si}]$ ), та основні центри на поверхні гідратованого оксиду магнію (основні центри Бренстеда) є активними центрами реакції альдольної конденсації АА. ЛКЦ ( $[\text{Mg—O—Si}]$  або  $[\text{Mg—O—Mg}]$ ) також є активними центрами для реакції відновлення КА за МПВ. Активність і селективність системи  $\text{MgO—SiO}_2$  суттєво залежить від співвідношення  $\text{MgO:SiO}_2$  і способу її приготування, зокрема від умов синтезу та структурно-розмірних характеристик використаних компонентів.

Композиції  $\text{MgO—SiO}_2$ , в яких на стадії приготування відбувається хімічна взаємодія, забезпечують вищу конверсію етанолу і більший вихід БД. Каталізатори, отримані співосадженням гідроксидів магнію і кремнію з наступною термічною обробкою, характеризуються досить низькою селективністю за БД і його виходом.

Механохімічна обробка суміші оксидів магнію і кремнію сприяє утворенню зв'язків  $[\text{Mg—O—Si}]$  в зоні контакту оксидних фаз і формуванню ЛКЦ середньої сили, що в підсумку приводить до збільшення в два рази питомої швидкості утворення БД. За результатами дослідження методом рентгенофазового аналізу після механохімічної обробки магнійкремневої оксидної композиції спостерігається утворення кристалічної фази форстериту.

Істотний вплив на показники ЕТВ-процесу має співвідношення  $\text{MgO:SiO}_2$  у бінарній оксидній композиції  $\text{MgO—SiO}_2$ . Зі збільшенням вмісту  $\text{MgO}$  селективність і вихід БД проходять через максимум.

Вплив допантів різної хімічної природи на активність каталізаторів на основі  $\text{MgO—SiO}_2$ . Для підвищення швидкості реакції дегідрування етанолу до складу каталізатора ЕТВ-процесу вводять добавки, які характеризуються високою активністю у зазначеній реакції. Для інтенсифікації наступних стадій, що приводять до утворення нових С—С-зв'язків, каталізатор доповнюють компонентами, які дозволяють регулювати його кислотно-основні характеристики.

Оксид цинку — відомий каталізатор дегідрування спиртів по гідроксильній групі [7]; більше того,  $\text{ZnO}$  входив до складу каталізатора як дегідруючий компонент у першій промисловій реалізації ЕТВ-процесу [8]. При введенні  $\text{ZnO}$  до складу каталізатора ЕТВ-процесу співвідношення продуктів реакції суттєво змінюється: основним побічним продуктом стає АА, тоді як селективність за продуктами дегідратації етанолу знижується

в рази. Введення ZnO до складу каталізатора MgO—SiO<sub>2</sub> сприяє утворенню додаткових центрів дегідрування етанолу, а також ЛКЦ, які є центрами конденсації АА.

Модифікування систем MgO—SiO<sub>2</sub> і ZnO/MgO—SiO<sub>2</sub> діоксидом цирконію сприяє збільшенню виходу БД в ЕТВ-процесі. Це пояснюється формуванням додаткових ЛКЦ — центрів альдольної конденсації АА [9]. Водночас активність каталізатора ZrO<sub>2</sub>—MgO в ЕТВ-процесі досить низька, що, ймовірно, спричинено взаємною нейтралізацією/блокуванням кислотно-основних центрів складових оксидів при взаємодії в зоні контакту фаз (підтверджується зниженням інтенсивності смуг поглинання, які відповідають ЛКЦ, на ІЧ-спектрах адсорбованого піридину [10]).

Метали 11-ї групи також відомі як високоактивні каталізатори парціального дегідрування спиртів до альдегідів та кетонів, тому часто досліджуються як промотори каталізаторів ЕТВ-процесу. Makshina та ін. провели скринінг впливу сполук різних d-металів у складі каталізатора M/MgO—SiO<sub>2</sub> (M: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag) на конверсію етанолу, селективність утворення та вихід БД. Найвищих виходів БД досягнуто в присутності зразків, допованих сріблом (56 %) і міддю (59 %) [11].

Отже, основними шляхами підвищення ефективності каталітичних композицій на основі MgO—SiO<sub>2</sub> в ЕТВ-процесі вбачається введення промоторів реакції дегідрування етанолу та інших кислотно-основних допантів, збільшення кількості центрів альдольної конденсації ацетальдегіду за рахунок формування центрів [Mg—O—Si]. Разом з тим, серед недоліків каталізаторів на основі MgO—SiO<sub>2</sub> можна назвати досить швидке зниження їх активності в часі, спричинене дезактивацією основних центрів унаслідок засмолювання.

Каталізатори на основі сполук цирконію та гафнію. Поряд з Mg-вмісними каталізаторами в науковій літературі щодо ЕТВ-процесу широко представлено результати дослідження Zr-вмісних каталізаторів. Відомості щодо прояву активності системи ZrO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> у двостадійному ЕТВ-процесі з'явилися досить давно, однак інформація про результати систематичних досліджень каталізаторів на основі цирконій-кремнієвої оксидної композиції в ЕТВ-процесі нам невідома.

Двокомпонентні Zr—Si- і Hf—Si-оксидні системи характеризуються низькою селективністю за БД при конверсії етанолу, однак введення промотора для реакції дегідрування етанолу істотно поліпшує показники процесу, що дозволяє розглядати такі системи як одні з найбільш перспективних.

У роботі [12] показано, що допування ZrO<sub>2</sub> катіонами Zn<sup>2+</sup> приводить до збільшення вмісту основних центрів і зменшення вмісту кислотних центрів. Взаємодія ZrO<sub>2</sub> з силікагелем, а також вбудовування катіонів Zr<sup>4+</sup> в силікатні матриці мікро-мезопористих матеріалів або цеоліту сприяють фор-

муванню кислотних центрів [Zr—O—Si] (подібно [Mg—O—Si]), активних в реакціях альдоль-кратонової конденсації АА і подальшого відновлення одержаного КА за реакцією МПВ. При зіставленні активності MgO—SiO<sub>2</sub> і ZrO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> в реакції конденсації АА виявлено, що Zr-вмісний зразок є менш схильним до дезактивації [13].

Модифікування цирконій-силікатних каталізаторів оксидами, які прискорюють реакцію дегідрування етанолу до АА, сприяє утворенню БД з етанолу з високою селективністю. Так, селективність за БД у ЕТВ-процесі в присутності композицій 0,3 %Ag/4 %M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> змінюється в такій послідовності (за M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, що входить до складу): ZrO<sub>2</sub> > MgO > Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > TiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14].

Нами показано, що спосіб приготування оксиду цинку та введення його до складу каталізаторів ZnO/ZrO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> значною мірою визначає їх активність і селективність у процесі одержання БД з етанол-водних сумішей (табл. 1) [15, 16]. Методика мокрогго змішування дозволяє приготувати більш активні та селективні каталізатори ZnO/ZrO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> ЕТВ-процесу порівняно з системами, отриманими за процедурою просочування композиції ZrO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> водним розчином ацетату цинку. Відповідно до результатів досліджень методами РФЕС in situ, ТПД-NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> та ІЧ-спектроскопії адсорбованих піридину та CDCl<sub>3</sub> відмінності в активності та селективності

Т а б л и ц я 1

**Вплив кислотно-основних характеристик оксиду цинку і способу приготування каталізатора ZnO/ZrO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> на вихід продуктів перетворення етанолу (БД, ацетальдегіду та етилену + ДЕЕ) [16]**

Каталізатор	Концентрація основних/кислотних центрів ZnO, ум.од. <sup>3</sup>		Концентрація ЛКЦ, ум.од. <sup>4</sup>		Вихід, % <sup>5</sup>		
	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	Zn <sup>2+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	БД	АА	Етилен + ДЕЕ
ZrO <sub>2</sub> —SiO <sub>2</sub>	—	—	—	0,54	6,3	1,5	42,4
ZnO—I/Zr <sub>2</sub> —SiO <sub>2</sub> <sup>1</sup>	4,72	3,00	0,76	0,54	27,3	6,3	13,2
ZnO—N/Zr <sub>2</sub> —SiO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	8,05	3,26	0,57	0,49	43,6	6,9	18,4
ZnO—M/ZrO <sub>2</sub> —SiO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	3,08	8,48	0,55	0,29	37,9	4,6	22,3
ZnO—C/ZrO <sub>2</sub> —SiO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	6,30	0,51	0,48	0,54	38,0	5,8	17,4

<sup>1</sup> Зразок приготовлено методом просочування ZrO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> водним розчином ацетату цинку. <sup>2</sup> Зразок приготовлено методом WK ZnO з ZrO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub>. <sup>3</sup> За даними NH<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>)-ТПД. <sup>4</sup> За даними ІЧ-спектроскопії адсорбованого піридину після десорбції на 423 К. <sup>5</sup> Умови реакції: 648 К; 1,3 Γ<sub>EtOH</sub> Γ<sub>кат</sub><sup>-1</sup> год<sup>-1</sup>; 80 % EtOH — 20 % H<sub>2</sub>O.

приготованих каталізаторів зумовлені формуванням різних Zn-вмісних кислотно-основних центрів. У присутності каталітичних систем з переважним вмістом Zn-вмісних кислотних центрів на поверхні досягається вища конверсія етанолу і вища селективність за БД порівняно з системами, в яких переважають основні центри.

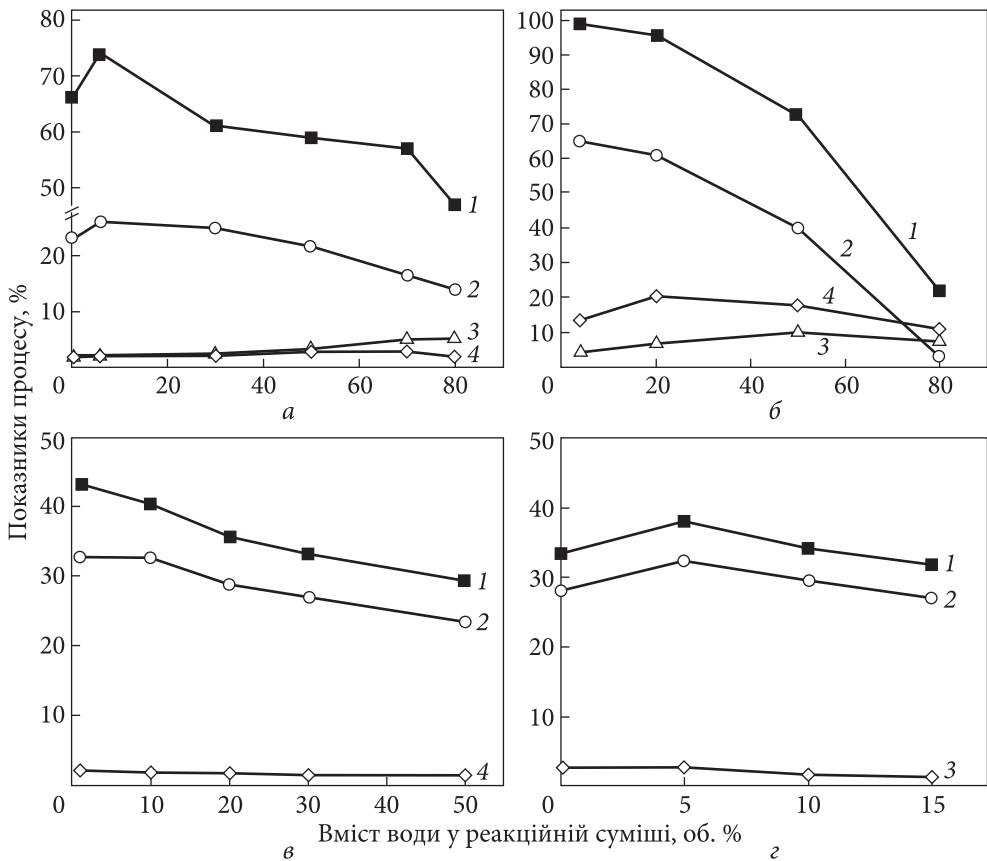
### Конверсія етанол-водних сумішей з одержанням бутадієну

Перетворення етанол-водних сумішей, які можна отримати мембранною фільтрацією ферментативного суслу, в БД становить великий практичний інтерес. Уже в роботі Лебедева та ін. 1935 р. [17] повідомлялося, що присутність води у вихідній етанол-водній суміші приводить до зниження конверсії етанолу, виходу етилену і БД, а також до збільшення виходу АА (рис. 2а). Таку зміну в показниках процесу автори пояснювали адсорбцією води на центрах дегідратації етанолу, внаслідок чого кількість таких центрів зменшується і реакція дегідрування етанолу починає переважати над реакцією дегідратації.

У роботі [21] встановлено, що величини конверсії етанолу та селективності утворення БД знижуються при використанні реакційної суміші, яка містить 70 об.% етанолу, замість повністю осушеного спирту, тоді як селективність за етиленом зростає. Додатково слід зазначити, що сумарний вихід продуктів дегідратації етанолу зменшується (табл. 2, зразок 1).

У присутності каталізатора  $\text{ZnO—HfO}_2/\text{SiO}_2$  при використанні етанол-водних реакційних сумішей вихід БД зменшується, а виходи АА і етилену + ДЕЕ збільшуються (табл. 2, зразок 2) [22]. Методом ІЧ-спектроскопії адсорбованого піридину зафіксовано формування кислотних центрів Бренстеда (БКЦ) на поверхні каталізатора  $\text{ZnO—HfO}_2/\text{SiO}_2$  у присутності води в реакційній суміші. З огляду на те, що за стехіометрією реакції при отриманні 1 молю БД з етанолу також виділяється 2 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , значною є ймовірність формування зазначених БКЦ на поверхні каталізатора в процесі перетворення повністю осушеного (100 %) етанолу. Отже, формування БКЦ при взаємодії ЛКЦ з водою не може бути основною причиною зменшення виходу БД при використанні етанол-водних реакційних сумішей.

За результатами дослідження перетворення етанол-водних сумішей у присутності Zn—La—Zr—Si оксидного каталізатора конверсія етанолу і вихід БД знижуються зі збільшенням вмісту води у вихідній реакційній суміші (рис. 2б) [18]. При цьому вихід АА дещо збільшується, а вихід етилену + ДЕЕ досягає певного максимуму за вмісту води 20 об. %. Ґрунтуючись на результатах, отриманих методом ІЧ-спектроскопії *in situ* з етанолом і



**Рис. 2.** Вплив вмісту води в реакційній суміші на показники конверсії етанолу (1), виходу БД (2), ацетальдегіду (3) та етилену + ДДЕ (4): *a* — результати, одержані в промислових умовах Лебедевим, 713 К [17]; *б* — 2%ZnO—7%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—1%ZrO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub>, 673 К; 1 г<sub>ЕтОН</sub> · г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> · год<sup>-1</sup> [18]; *в* — MgO—SiO<sub>2</sub> (1:1), 623 К, етанол/АА = 4; 0,24 г<sub>ЕтОН+АА</sub> · г<sub>Т</sub><sup>-1</sup> · ч<sup>-1</sup> [19] (наведено дані тільки щодо виходу етилену); *г* — 0,5%ZnO—2%ZrO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub>, 583 К, етанол/АА = 3,5; 1,8 г<sub>ЕтОН+АА</sub> · г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> · год<sup>-1</sup> [20] (наведено сумарну конверсію суміші етанол—АА)

ацетоном як молекулами-зондами, можна стверджувати, що H<sub>2</sub>O блокує переважно ЛКЦ — активні центри альдольної конденсації АА, тоді як реакція дегідровання етанолу пригнічується меншою мірою. У підсумку частка несконденсованого АА в продуктах реакції збільшується [18].

Щодо впливу H<sub>2</sub>O на перетворення суміші етанол—АА в присутності каталізаторів MgO—SiO<sub>2</sub> і ZnO—ZrO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> (рис. 2в, г): збільшення вмісту води в реакційній суміші приводить до зменшення виходу БД та етилену + ДДЕ [19, 20]. Зниження виходу БД за вмісту води >10 об.% в реакційній суміші етанол—АА може вказувати на те, що основною причиною інгібуючої дії H<sub>2</sub>O є блокування ЛКЦ, на яких здійснюється реакція конденсації

АА. При вмісті  $H_2O$  в реакційній суміші до 10 об.% селективність утворення БД зростає. За результатами дослідження завуглецювання каталізатора  $ZnO-ZrO_2-SiO_2$  в процесі перетворення 100 % етанолу та суміші 90 % етанолу — вода можна констатувати, що додавання водяної пари в реакційну суміш позитивно впливає на зменшення завуглецювання каталізатора продуктами глибокої конденсації ацетальдегіду.

Спосіб приготування та введення оксиду цинку до складу каталізаторів  $ZnO-ZrO_2-SiO_2$  визначає їх активність і стійкість до дезактивації  $H_2O$  [15]. Кислотно-основні характеристики  $ZnO$  як модифікуючої добавки у складі каталітичної композиції  $ZrO_2-SiO_2$  визначають селективність ЕТВ-процесу в присутності  $ZnO-ZrO_2-SiO_2$  і стійкість каталізатора до дезактивації  $H_2O$ . Домінування кислотних центрів на поверхні  $ZnO$  сприяє підвищенню показників конверсії етанолу та селективності утворення БД [16]. При переході від етанолу-ректифікату до етанол-водної реакційної суміші вихід АА в присутності каталізатора  $ZnO-ZrO_2-SiO_2$  збільшується, тоді як вихід БД і продуктів дегідратації етанолу знижується (табл. 2, зразок 6).

Таблиця 2

**Вплив вмісту  $H_2O$  на показники перетворення етанолу в присутності метал-оксидних каталізаторів**

№ п/п	Каталізатор	Температура, К/навантаження, $\Gamma_{EtOH} \cdot \Gamma_{кат}^{-1} \cdot год^{-1}$	Вміст $H_2O$ в РС, %	Конверсія етанолу, %	Вихід, %			Джерело
					1,3-БД	АА	Етилен + ДБЕ	
1	$MgO-SiO_2$ (4:1)	673/0,4 с *	0	53	14,6	2,9	19,6	[21]
			70	24	4,32	2,4	14,7	
2	$ZnO(9,3 \%Zn)-HfO_2(3,0 \% Hf)/SiO_2$	653/6,0	0	77	33	19	4	[22]
			7,5	72	30	25	5	
			15	68	28	21	5,5	
3	1 %Ag/MgO— $SiO_2$ (1:1)	598/1,0	4	11	7,8	1,3	1,2	[23]
			20	10	6,1	2,7	0,8	
4	1 %Ag/6 % $ZrO_2-SiO_2$		4	52	36,0	3,1	16,1	
			20	50	24,0	4,5	19,0	
5	1 %Ag/6 %La— $SiO_2$		4	14	4,9	7,1	1,1	
			20	4	1,5	1,9	0,6	
6	2 % $ZnO(nano)-6 \%ZrO_2-SiO_2$	673/1,3	4	97	58,3	5,1	26,1	[16]
			20	88	52,4	8,1	21,7	
			50	59	28,0	8,6	19,9	

\* У роботі [21] вказано тільки час контакту 0,4 с (відсутні дані для розрахунку масового навантаження за етанолом).



Підвищення температури ЕТВ-процесу частково нівелює дезактиву-ючу дію води на каталізатор [18, 22, 24], що може бути зумовлено збільшенням не лише швидкості реакції, а й швидкості десорбції води з ЛКЦ. Слід також очікувати, що при підвищенні температури процесу зростатиме швидкість окиснення  $H_2O$  високомолекулярних алкілароматичних сполук, які блокують активні центри поверхні каталізатора, що призводить до його дезактивації.

### Синтез реакційноздатних олігомерів на основі 1,3-бутадієну

Досліджено можливість отримання низькомолекулярних олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами радикальною полімеризацією фракції  $C_4$  з добавками активаторів, які можуть утворювати з пероксидом водню (ПВ) у реакційній системі гідропероксида. Останні далі розкладаються з утворенням гідроксильного і гідроксилвмісного радикалів, що приводить до отримання біфункціональних олігомерів.

Дані, наведені в табл. 3, показують, що радикальна полімеризація фракції  $C_4$  в присутності деяких ініціаторів дозволяє одержувати олігодієни з високими виходами. Найкращий результат отримано при використанні гіперізу — 72,8 % по 1,3-БД. Пероксид метилетилкетону (ПМЕК) дає вихід набагато нижчий унаслідок обмеженої сумісності ініціатора з фракцією.

Вплив добавки різних кисневмісних речовин — активаторів на вихід олігодієнів наведено в табл. 4.

Вміст ланок з мікроструктурою 1,4-цис-, 1,4-транс- та 1,2- в ланцюзі олігобутадієна синтезованого методом радикальної полімеризації становить 27,8; 53,1; 19,0 % відповідно. Водночас мікроструктура кінцевих ланок відрізняється від мікроструктури основного ланцюга олігобутадієна.

Т а б л и ц я 3

#### Полімеризація і сополімеризація фракції $C_4$ з різними ініціаторами

Номер досліджу	Ініціатор (вміст активного кисню, %)	Концентрація, моль/л		$\frac{[B] + [C]}{[I]}$	Вихід по 1,3-БД, %
		бутадієну [B]	ініціатора [I]		
1	ПВ (15,5)	5,24	0,944	5,6	19,0
2	ПВ + циклогексанон	4,08	0,821	5,0	93,9
3	Гіперіз (9,3)	5,12	0,625	8,2	72,8
4	ПМЕК (9,8)	5,17	0,658	7,9	32,1

Молярні маси олігомерів, визначені методом гель-проникаючої хроматографії, можуть становити від 800 до 3000 г/моль.

Таким чином показано, що радикальна полімеризація фракції  $C_4$ , одержаної каталітичною конверсією етанолу/етанол-водних сумішей, дає можливість отримувати функціоналізовані рідкі каучуки, які можуть використовуватися як зв'язуючі при створенні високоенергетичних композицій різного призначення.

Отже, каталізатори на основі систем  $MgO-SiO_2$  та  $ZrO_2-SiO_2$ , доповані  $ZnO$ , проявляють вищу активність, ніж зразки, доповані міддю. Це пов'язано з участю кислотно-основних центрів на поверхні оксиду цинку в ключових стадіях процесу конверсії етанолу в 1,3-бутадиєн.

Каталізатор  $ZnO/MgO-SiO_2$ , що містить у своєму складі еквівалентні частки  $MgO$  та  $SiO_2$ , характеризується найвищими показниками активності і селективності за 1,3-бутадиєном серед  $ZnO/MgO-SiO_2$  композицій при конверсії етанолу-ректифікату і етанол-водної суміші, що зумовлено оптимальним співвідношенням кислотних та основних центрів на їх поверхні. Загалом  $ZnO/MgO-SiO_2$  каталізатори характеризуються високою селективністю (понад 60 %) при конверсії етанол-водних сумішей з отриманням 1,3-бутадиєну.

Каталізатори  $ZnO/ZrO_2-SiO_2$ , приготовані методом мокрого змішування наночастинок  $ZnO$  та  $ZrO_2-SiO_2$ , проявляють вищу активність і селективність у процесі перетворення етанол-водних сумішей у 1,3-бутадиєн. Більший вихід цільового продукту і стійкість до дезактивації водою спостерігалися при використанні оксиду цинку, для якого більш характерні кислотні властивості. Каталізатор  $ZnO(r)/ZrO_2-SiO_2$ , приготований методом просочення, характеризується наявністю великої кількості кислотних центрів, утворених катіонами  $Zn^{2+}$ , локалізованими на силікагелі, які каталізують побічну реакцію дегідратації етанолу.  $ZnO(n)/ZrO_2-SiO_2$  (де  $n$  — наночастинки) характеризується продуктивністю понад  $0,4 \text{ г}_{1,3-БД} \cdot \text{г}_{кат}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ .

Т а б л и ц я 4

**Полімеризація фракції  $C_4$  під дією пероксиду водню в присутності активаторів**

Номер досліду	Активатор	Концентрація, моль/л		Мольне відношення [В] / [ПВ]	Вихід, %		Вміст гідроксильних груп, %
		[В]	[ПВ]		по [В]	по фракції	
1	Ацетон	2,79	0,893	3,12	35,4	16,8	—
2	МЕК	2,13	0,834	2,55	57,6	27,4	—
3	Ацетальдегід	4,98	0,908	5,48	15,5	7,4	—
4	Етанол	4,03	0,752	5,40	36,6	17,5	1,15
5	Ізопропіловий спирт	2,81	0,934	3,01	19,8	9,4	1,20
6	<i>n</i> -Бутанол	2,00	0,797	2,51	19,1	9,1	1,74

Показано можливість застосування фракції C<sub>4</sub>, одержаної каталітичною конверсією етанолу/етанол-водних сумішей, для синтезу функціоналізованих рідких каучуків, які можуть використовуватися як зв'язуючі високоенергетичних композицій.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Angelici C., Weckhuysen B.M., Bruijninx P.C.A. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals. *Chem. Sus. Chem.* 2013. Vol. 6, No. 9. P. 1595—1614.
2. Posada J.A., Patel A D., Roes A. et al. Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries: Preliminary sustainability assessment of 12 bioethanol-based products. *Bioresource Technology.* 2013. Vol. 135. P. 490—499.
3. Makshina E.V., Dusselier M., Janssens W. et al. Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene. *Chemical Society Reviews.* 2014. Vol. 43, No. 22. P. 7917—7953.
4. Pomalaza G., Capron M., Ordonsky V. et al. Recent Breakthroughs in the Conversion of Ethanol to Butadiene. *Catalysts.* 2016. Vol. 6, No. 12. P. 203.
5. Кирієнко П.І., Ларіна О.В., Соловйов С.О. та ін. Каталітична конверсія етанолу з одержанням 1,3-бутадієну: досягнення та перспективи (огляд). *Теорет. та експерим. хімія.* 2020. Т. 56, № 4. С. 201—227.
6. Abdulrazzaq H.T., Chokanlu A.R., Frederick B.G. et al. Reaction kinetics analysis of ethanol dehydrogenation catalyzed by MgO—SiO<sub>2</sub>. *ACS Catalysis.* 2020. Vol. 10. P. 6318—6331.
7. Raizada V.K., Tripathi V.S., Lal D. et al. Kinetic studies on dehydrogenation of butanol to butyraldehyde using zinc oxide as catalyst. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1993. Vol. 56, No. 3. P. 265—270.
8. Ezinkwo G.O., Tretyakov V.P., Aliyu A. et al. Fundamental issues of catalytic conversion of bio-ethanol into butadiene. *Chem. BioEng. Rev.* 2014. Vol. 1, No. 5. P. 194—203.
9. Larina O.V., Kyriienko P.I., Solovie, S.O. Effect of the Addition of Zirconium Dioxide on the Catalytic Properties of ZnO/MgO—SiO<sub>2</sub> Compositions in the Production of 1,3-Butadiene from Ethanol. *Theor. Exp. Chem.* 2015. Vol. 51, No. 4. P. 252—258.
10. Orlyk S.N. Structural functional design of catalysts for oxidation-reduction processes involving alcohols and hydrocarbons. *Theor. Exp. Chem.* 2017. Vol. 53, No. 5. P. 315—326.
11. Makshina E.V., Janssens W., Sels B.F. et al. Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene. *Catalysis Today.* 2012. Vol. 198, No. 1. P. 338—344.
12. Chagas L.H., Zonetti P. C., Matheus C.R.V. et al. The Role of the Oxygen Vacancies in the Synthesis of 1,3-Butadiene from Ethanol. *Chem. Cat. Chem.* 2019. Vol. 11, No. 22. P. 5625—5632.
13. Ordonsky V.V., Sushkevich V.L., Ivanova I.I. Study of acetaldehyde condensation chemistry over magnesia and zirconia supported on silica. *Journal of Molecular Catalysis A.* 2010. Vol. 333, No. 1—2. P. 85—93.
14. Sushkevich V.L., Ivanova I.I., Ordonsky V.V. et al. Design of a metal-promoted oxide catalyst for the selective synthesis of butadiene from ethanol. *ChemSusChem.* 2014. Vol. 7. P. 2527—2536.

15. Кириенко П.И., Ларина О.В., Соловьев С.А. и др. Влияние состава этанол-водных смесей на свойства оксидных (Zn—Zr—Si) и цеолитных (TaSiBEA) катализаторов в процессе получения 1,3-бутадиена. *Теорет. эксперим. химия*. 2019. Т. 55, № 4. С. 241—247.

16. Larina O.V., Kyriienko P.I., Balakin D.Y. et al. The effect of ZnO on acid-base properties and catalytic performance of ZnO/ZrO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> catalysts in 1,3-butadiene production from ethanol-water mixture. *Catalysis Science & Technology*. 2019. Vol. 9. P. 3964—3978.

17. Лебедев С.В., Горин Ю.А., Хуторецкая С.В. О механизме контактного превращения спиртов в двуэтиленовые углеводороды. *Журн. синт. каучук*. 1935. № 1. С. 8.

18. Larina O.V., Remezovskyi I.M., Kyriienko P.I. et al. 1,3-Butadiene production from ethanol—water mixtures over Zn—La—Zr—Si oxide catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2019. Vol. 127, No. 2. P. 903—915.

19. Zhu Q., Wang B., Tan T. Conversion of ethanol and acetaldehyde to butadiene over MgO—SiO<sub>2</sub> catalysts: effect of reaction parameters and interaction between MgO and SiO<sub>2</sub> on catalytic performance. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2016. Vol. 5, No. 1. P. 722—733.

20. Zhang M., Tan X., Zhang T. et al. The deactivation of ZnO doped ZrO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> catalyst in the conversion of ethanol/acetaldehyde to 1,3-butadiene. *RSC Advances*. 2018. Vol. 8, No. 59. P. 34069—34077.

21. Velasquez Ochoa J., Bandinelli C., Vozniuk O. et al. An analysis of the chemical, physical and reactivity features of MgO—SiO<sub>2</sub> catalysts for butadiene synthesis with the Lebedev process. *Green Chemistry*. 2016. Vol. 18. P. 1653—1663.

22. Cabello González G.M., Concepción P., Villanueva Perales A.L. et al. Ethanol conversion into 1,3-butadiene over a mixed Hf—Zn catalyst: Effect of reaction conditions and water content in ethanol. *Fuel Processing Technology*. 2019. Vol. 193. P. 263—272.

23. Кириенко П.И., Ларина О.В., Балакин Д.Ю. и др. Влияние состава оксидных композиций М—Si (М: Mg, Zr, La), допированных серебром, на их каталитические свойства в процессе превращения этанола в 1,3-бутадиен. *Теорет. эксперим. химия*. 2020. Т. 56, № 1. С. 35—41.

24. Talalay A., Talalay L. S. K. — The Russian Synthetic Rubber from Alcohol. A Survey of the Chemistry and Technology of the Lebedev Process for Producing Sodium-Butadiene Polymers. *Rubber Chem. Technol.* 1942. Vol. 15, No. 3. P. 403—429.