

УДК 544.478.1

## Влияние добавки диоксида циркония на каталитические свойства композиций ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> в процессе получения 1,3-бутадиена из этанола

О. В. Ларина, П. И. Кириенко, С. А. Соловьев

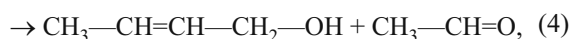
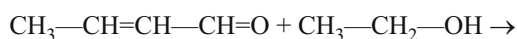
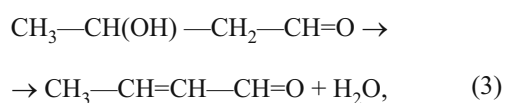
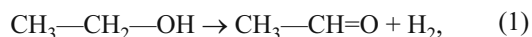
Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: pavlo\_kyriienko@ukr.net

*Показано, что введение диоксида циркония в состав оксидных композиций ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> приводит к увеличению их активности в процессе превращения этанола в 1,3-бутадиен за счет ускорения промежуточной стадии альдольной конденсации ацетальдегида. Роль ZrO<sub>2</sub> обусловлена образованием дополнительных активных центров — кислотных центров Льюиса, в том числе в зоне контакта оксидных фаз катализатора.*

**Ключевые слова:** этанол, 1,3-бутадиен, ZrO<sub>2</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub>.

1,3-Бутадиен (далее БД) является одним из наиболее востребованных полупродуктов производства коммерчески важных синтетических каучуков и полимеров [1]. В настоящее время промышленный синтез БД осуществляют двумя способами: извлечение из C<sub>4</sub>-фракции нефти, полученной путем ее парового крекинга при производстве этилена и его высших гомологов, или каталитическим дегидрированием *n*-бутана и *n*-бутена нефтяного происхождения [2]. В связи с ограниченностью запасов нефти и наметившимся переходом к использованию сланцевого газа для производства этилена [3] возникла задача разработки альтернативных технологий получения БД, в том числе с использованием возобновляемых источников сырья, в частности из этанола по методу Лебедева [4, 5].

Процесс получения БД из этанола можно представить следующей схемой, которая включает стадии дегидрирования (уравнение (1)), альдольной конденсации (уравнение (2)), дегидратации (уравнения (3), (5)) и восстановления по Меервейну — Понндорфу — Верлею (уравнение (4)) [6, 7]:



В роли катализаторов превращения этанола в БД используют металл-оксидные композиции, сочетающие окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства, что важно для реализации процесса [1, 8]. Перспективными катализаторами данного процесса могут быть композиции на основе оксидов магния и кремния, промотированные соединениями Zn, Cu, Ag и др. [8—10].

Реакция дегидрирования этанола до ацетальдегида (АА) (уравнение (1)) является скоростьопределяющей в процессе получения БД в присутствии оксидных композиций MgO-SiO<sub>2</sub> [11]. Нами показано [12], что оксид цинка в составе каталитической композиции ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> ускоряет реакцию (1), в результате чего скоростьопределяющей становится реакция альдольной конденсации АА (уравнение (2)). Как известно, активными центрами металл-оксидных катализаторов, в том числе на основе MgO-SiO<sub>2</sub>, в процессе получения БД из этанола (стадии (2)) являются кислотные центры Льюиса (ЛКЦ) [13, 14]. В то же время наличие на поверхности катализаторов сильных ЛКЦ и бренstedовских кислотных центров нежелательно, поскольку они ускоряют побочные процессы дегидратации этанола до диэтилового эфира и этилена.

Известно, что диоксид циркония ускоряет реакцию альдольной конденсации АА (уравнение (2)) [15]. Согласно [14] именно ЛКЦ, локализованные в зоне контакта оксидов циркония и кремния, являются активными в реакции альдольной конденсации АА. Поэтому целью настоящей работы является изучение влияния  $ZrO_2$  как модифицирующей добавки в составе каталитических композиций  $ZnO/ZrO_2-MgO-SiO_2$  на показатели процесса конверсии этанола до 1,3-бутадиена.

### Экспериментальная часть

Для приготовления композиции  $MgO-SiO_2$  использовали оксид магния («ч.»,  $S = 118 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и силикагель (промышленный образец КСКГ, обработанный разбавленной азотной кислотой, промытый бидистиллированной водой, прокаленный при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $S = 283 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Компоненты (фракции  $<0,1 \text{ мм}$ ) смешивали в соотношении  $MgO : SiO_2 = 1 : 1$  с добавлением дистиллированной воды. Цирконий-содержащие (6 % мас. в пересчете на  $ZrO_2$ ) образцы получали путем смешивания композиции  $MgO-SiO_2$  (или индивидуальных оксида магния и силикагеля) и оксинитрата циркония ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , «ч.д.а.») с добавлением дистиллированной воды. Цинк-содержащие (4 % мас. в пересчете на  $ZnO$ ) образцы получали путем пропитки оксидных композиций по влагоемкости водными растворами ацетата цинка ( $Zn(O_2CCH_3)_2$ , «х.ч.») расчетной концентрации. Полученные образцы высушивали при  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  (2 ч) и прокаливали при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (3 ч). Приготовлены образцы катализаторов следующего состава:  $MgO-SiO_2$  ( $S = 176 \text{ м}^2/\text{г}$ ),  $ZrO_2-SiO_2$ ,  $ZrO_2-MgO$ ,  $ZrO_2-MgO-SiO_2$  ( $S = 158 \text{ м}^2/\text{г}$ ),  $ZnO/ZrO_2-SiO_2$ ,  $ZnO/ZrO_2-MgO$ ,  $ZnO/ZrO_2-MgO-SiO_2$  ( $S = 174 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Образцы катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа на приборе «D8 ADVANCE» («BRUKER AXS GmbH») в монохроматизированном (никелевый фильтр)  $CuK_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0,154 \text{ нм}$ ).

Кислотные свойства поверхности катализаторов изучали методом ИК-спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулярного зонда. Перед адсорбцией пиридина образцы (таблетки плотностью  $15 \text{ мг}/\text{см}^2$ ) вакуумировали при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Пиридин сорбировали на протяжении 15 мин при  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , после чего вакуумированием (0,5 ч) удаляли остаточный и физически адсорбированный пиридин. ИК-спектры регистрировали при комнатной температуре после десорбции пиридина при  $150$ ,  $250$  и  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  (ИК фурье-спектрометр «Spectrum One», «Perkin Elmer»).

Исследование конверсии этанола проводили в точном кварцевом реакторе диаметром 6 мм при

температуре  $375 \text{ }^\circ\text{C}$  (гранулы катализатора размером  $0,25-0,5 \text{ мм}$ , навеска образца  $0,5 \text{ г}$ ). Перед каталитическими исследованиями образцы подвергали прогреву до  $425 \text{ }^\circ\text{C}$  в потоке аргона в течение 1 ч. Этиловый спирт в реактор подавали путем пропускания аргона через термостатированный ( $41 \text{ }^\circ\text{C}$ ) барботер с 96 %-ным спиртом для получения определенной концентрации паров этанола (18 % об.) и достижения массовой скорости подачи реагента  $W = 1 \text{ г}_{\text{EtOH}} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Анализ исходных веществ и продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии («Кристаллюкс 4000М», «Мета-Хром», ДИП/ДПТ).  $CO$ ,  $CO_2$  разделяли с использованием детектора по теплопроводности и набивной (активированный уголь марки СКТ, пропитанный 10 %  $NiSO_4$ , длина 3 м, диаметр 3 мм) колонки. Этанол, бутадиен, ацетальдегид, этилен, диэтиловый эфир (ДЭЭ) и другие органические соединения анализировали с использованием пламенно-ионизационного детектора и капиллярной (НР-FFAP, длина 50 м, диаметр  $0,32 \text{ мм}$ ) колонки. Суммарную каталитическую активность характеризовали конверсией этанола ( $X$ , %):

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

где  $n_{\text{EtOH}}^0$  — количество молей этанола, поданных в реактор;  $n_{\text{EtOH}}$  — количество молей этанола в потоке после реактора:

$$n = CF,$$

где  $C$  — мольная концентрация компонента в потоке, моль/л;  $F$  — скорость потока, л/ч. Селективность по углеродсодержащим продуктам ( $S$ , %) и выход бутадиена ( $Y_{\text{БД}}$ , %) рассчитывали по формулам

$$S_i = \frac{n_i}{\sum n_i - n_{\text{EtOH}}} \cdot 100,$$

$$Y_{\text{БД}} = XS_{\text{БД}}/100,$$

где  $n_i$  — количество молей углеродсодержащего продукта  $i$  в потоке после реактора.

Материальный баланс по углероду рассчитывали как отношение общего количества молей углеродсодержащих продуктов реакции к общему количеству молей этанола в исходной реакционной смеси (не менее 95 % в пересчете на  $C_1$ ).

### Результаты и обсуждение

На дифрактограммах образцов каталитических композиций оксидов  $Zr$ ,  $Zn$ ,  $Mg$  и  $Si$  идентифицирована фаза кристаллического оксида магния ( $2\theta =$

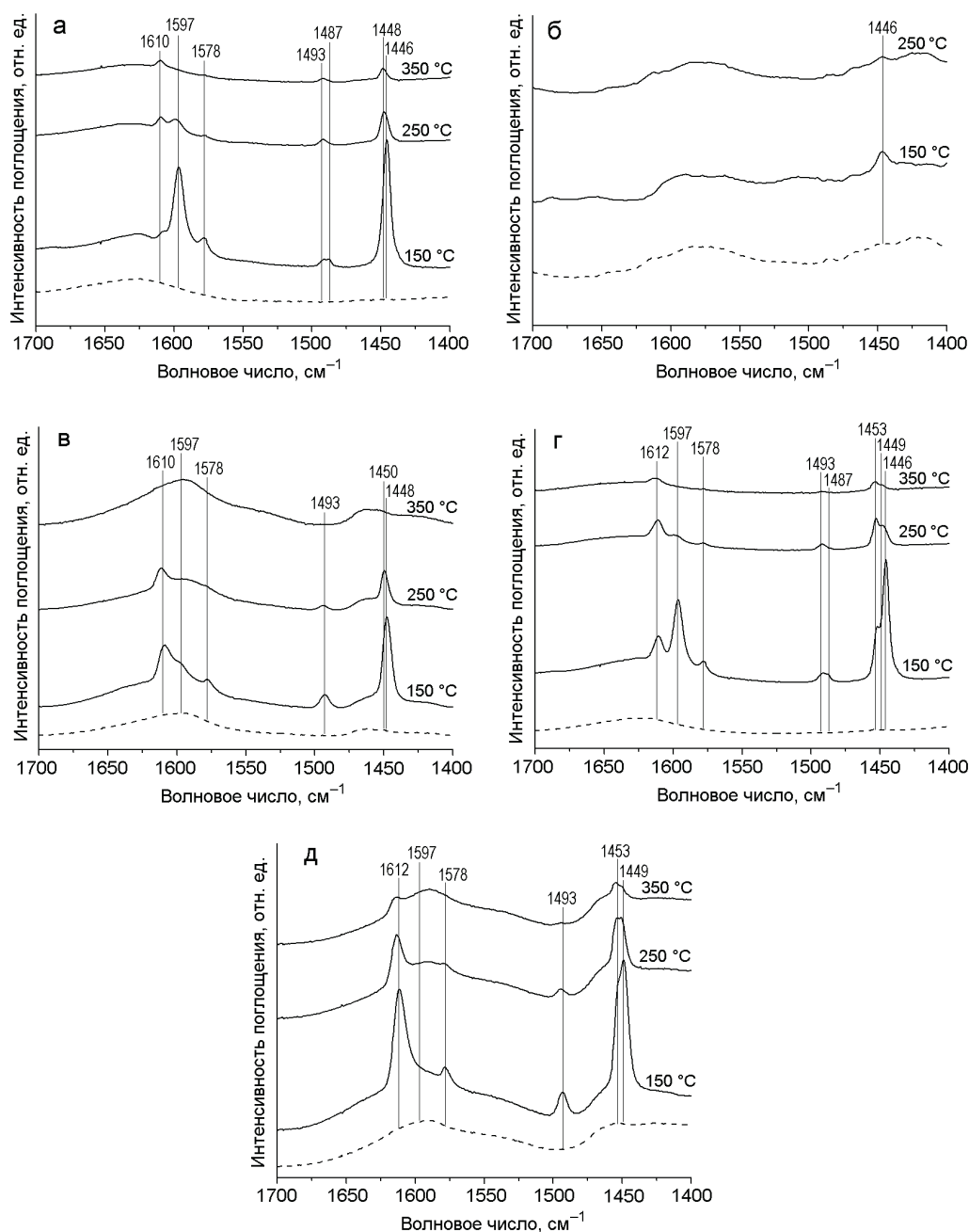


Рис. 1. ИК-спектры адсорбированного пиридина на образцах  $ZrO_2-SiO_2$  (а),  $ZrO_2-MgO$  (б),  $ZrO_2-MgO-SiO_2$  (в),  $ZnO/ZrO_2-SiO_2$  (г),  $ZnO/ZrO_2-MgO-SiO_2$  (д) после вакуумирования при различных температурах (фоновый спектр образца до адсорбции пиридина после прогрева при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  с вакуумированием обозначен штриховой линией).

$36,92^\circ$ ;  $42,90^\circ$ ). Остальные компоненты находятся в аморфном ( $SiO_2$ ) или высокодисперсном состояниях ( $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ).

Природу кислотных центров на поверхности приготовленных катализаторов изучали методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Для образца  $ZrO_2-SiO_2$  (рис. 1, а) в ИК-спектрах адсорбированного пиридина наблюдаются полосы погло-

щения  $1446$ ,  $1578$  и  $1597\text{ см}^{-1}$ , которые отвечают катионам пиридина, адсорбированного на гидроксильных группах. Полосы  $1448$  и  $1610\text{ см}^{-1}$  отвечают ЛКЦ [16]. Эти полосы поглощения отсутствуют в силикагеле [12], что свидетельствует об образовании ЛКЦ при взаимодействии  $ZrO_2$  и  $SiO_2$  (поверхностные структуры  $\equiv Zr-O-Si \equiv$ ) [14]. В ИК-спектрах пиридина, адсорбированного на поверхности

**Влияние добавки диоксида циркония на каталитические свойства композиций на основе оксидов магния и кремния в процессе превращения этанола в 1,3-бутадиен ( $T = 375\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $W = 1\text{ Г}_{\text{EtOH}} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ )**

Катализатор	Конверсия этанола, %	Селективность, %				Выход БД, %
		БД	ДЭЭ + этилен	АА	Другие	
MgO-SiO <sub>2</sub> [12]	15,8	33,0	57,2	8,8	1,0	5,2
ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	19,9	37,0	45,8	13,9	3,3	7,4
ZrO <sub>2</sub> -MgO	5,8	15,5	13,6	68,8	2,1	0,9
ZrO <sub>2</sub> -MgO-SiO <sub>2</sub>	33,2	34,7	53,7	7,9	3,7	11,5

ZrO<sub>2</sub>-MgO (рис. 1, б), не обнаружено полос поглощения при 150 °С, соответствующих ЛКЦ. Это может быть обусловлено нейтрализацией или блокированием сильных кислотных центров, характерных для ZrO<sub>2</sub>, при его контакте с основным MgO.

В ИК-спектрах пиридина, адсорбированного на поверхности образца ZrO<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> (рис. 1, в), наблюдается повышение интенсивности полосы поглощения 1610 см<sup>-1</sup> при 150 и 250 °С по отношению к полосе поглощения 1597 см<sup>-1</sup> по сравнению с таковыми для образца ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Возможно, это обусловлено суперпозицией полос поглощения пиридина, адсорбированного на ЛКЦ, образованных в зонах контакта как оксида магния с силикагелем (поверхностные структуры —Mg—O—Si≡) [12], так и циркония. Данные полосы поглощения отвечают кислотным центрам средней силы, поскольку полностью исчезают лишь при 350 °С. Для бинарной композиции ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (рис. 1, а), как и для MgO-SiO<sub>2</sub>, полосы поглощения при 350 °С присутствуют. Возможно, как и в случае композиции ZrO<sub>2</sub>-MgO (рис. 1, б), на поверхности образца ZrO<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> происходит нейтрализация сильных кислотных центров.

Для образцов ZnO/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> и ZnO/ZrO<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> (рис. 1, з, д) в ИК-спектрах адсорбированного пиридина наблюдается появление полос поглощения 1453 и 1612 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об образовании ЛКЦ с участием ионов цинка [17]. Наличие ряда достаточно интенсивных полос поглощения, присутствующих в ИК-спектре при 350 °С, отвечающих более сильным ЛКЦ, обусловлено присутствием ионов цинка в составе композиции ZnO/ZrO<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>, поскольку аналогичные полосы в ИК-спектрах пиридина для образца ZrO<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> не обнаружены (рис. 1, в).

Таким образом, в образце ZnO/ZrO<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> присутствуют кислотные центры Льюиса различной природы: поверхностные структуры —Mg—O—Si≡, ≡Zr—O—Si≡ (средней силы), а также более сильные ЛКЦ, образованные в зоне контакта фаз ZnO и SiO<sub>2</sub>.

В таблице приведены данные о каталитических свойствах оксидных композиций, содержащих диоксид циркония (ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-MgO, ZrO<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>), в процессе превращения этанола. Образование БД с большей селективностью и выходом в присутствии каталитической композиции ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> по сравнению с MgO-SiO<sub>2</sub> свидетельствует о большей активности ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> в реакции альдольной конденсации АА (уравнение (2)), что согласуется с результатами работы [14].

Для композиции ZrO<sub>2</sub>-MgO, которая включает кислотный (ZrO<sub>2</sub>) и основной (MgO) оксиды, наблюдается наиболее низкая конверсия этанола и селективность образования БД среди изученных катализаторов. Кротоновый альдегид, образующийся по реакции дегидратации (уравнение (3)), в продуктах отсутствует. Основным продуктом конверсии этанола является ацетальдегид (селективность образования 68,8 %) (таблица). Такое распределение продуктов может свидетельствовать о недостаточном количестве в катализаторе ZrO<sub>2</sub>-MgO активных центров стадии (2), в частности доступных ЛКЦ, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии (рис. 1, б). Подобные результаты наблюдали в присутствии каталитической композиции ZnO/MgO [12].

Реакция альдольной конденсации ацетальдегида (уравнение (2)) протекает на кислотных и основных центрах поверхности катализатора. В присутствии основного MgO процесс конверсии этанола протекает с преимущественным образованием бутанола-1, т. е. вместо реакции дегидратации (уравнение (5)) проходит дальнейшее восстановление кротонового спирта по двойной связи [18]. В присутствии амфотерного ZrO<sub>2</sub> превращение этанола также протекает с образованием бутанола-1, бутадиен в продуктах реакции отсутствует [19].

Таким образом, для обеспечения эффективного протекания реакции альдольной конденсации АА (уравнение (2)) необходимо наличие ЛКЦ, которые образуются в зоне контакта фаз оксидов магния или циркония с силикагелем. Этим можно объяснить

более низкую активность композиции  $ZrO_2$ -MgO по сравнению с  $ZrO_2$ -MgO-SiO<sub>2</sub> (таблица).

В процессе превращения этанола на трехкомпонентном катализаторе  $ZrO_2$ -MgO-SiO<sub>2</sub> несколько увеличиваются количество и разнообразие побочных продуктов (C<sub>5+</sub>-углеводороды, оксигенаты), которые могут образовываться при последующей конверсии АА, что характерно для цирконий-силикатных композиций [20]. Более того, в отношении конверсии этанола наблюдается синергетический эффект — неаддитивное увеличение конверсии этанола в трехкомпонентной системе ( $ZrO_2$ -MgO-SiO<sub>2</sub>) по сравнению с двухкомпонентными ( $ZrO_2$ -MgO и  $ZrO_2$ -SiO<sub>2</sub>). Такой результат может свидетельствовать об увеличении количества активных центров превращения этанола в БД за счет образования кислотных центров в зоне контакта оксидов циркония и магния с силикагелем.

На рис. 2 приведены гистограммы, характеризующие влияние диоксида циркония в составе цинк-содержащих композиций ( $ZnO$ /MgO,  $ZnO$ /SiO<sub>2</sub> и  $ZnO$ /MgO-SiO<sub>2</sub>) на показатели процесса конверсии этанола в бутадиев. Увеличение конверсии этанола (рис. 2, а) достигается на всех образцах, наибольший эффект наблюдается для композиции состава  $ZnO/ZrO_2$ -SiO<sub>2</sub>.

Введение диоксида циркония в каталитическую композицию  $ZnO$ /MgO приводит к увеличению селективности и выхода бутадиев, вероятно, за счет ускорения реакции альдольной конденсации ацетальдегида (уравнение (2)), поскольку существенно уменьшается количество АА в продуктах реакции (рис. 2, б, в).

Влияние диоксида циркония на свойства катализатора  $ZnO/ZrO_2$ -MgO-SiO<sub>2</sub> заключается в некотором увеличении конверсии этанола и выхода бутадиев (при небольшом уменьшении селективности по целевому продукту) (рис. 2). Вероятно, на поверхности указанной каталитической композиции происходит нейтрализация кислотных центров в зоне контакта оксидных фаз магния и циркония, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии (см. рис. 1), вследствие чего образуются малоактивные в целевом процессе поверхностные структуры —  $Mg-O-Zr$ . Некоторое увеличение селективности по побочным продуктам (диэтиловый эфир, этилен и др.) в присутствии катализатора  $ZnO/ZrO_2$ -MgO-SiO<sub>2</sub> обусловлено, вероятно, наличием кислотных центров, образованных с участием ионов циркония, что является достаточно характерным для цирконий-силикатных катализаторов [20].

Значительное увеличение конверсии этанола, селективности и выхода по БД наблюдается в присутствии катализатора  $ZnO/ZrO_2$ -SiO<sub>2</sub>. Высокая активность указанной композиции может быть обу-

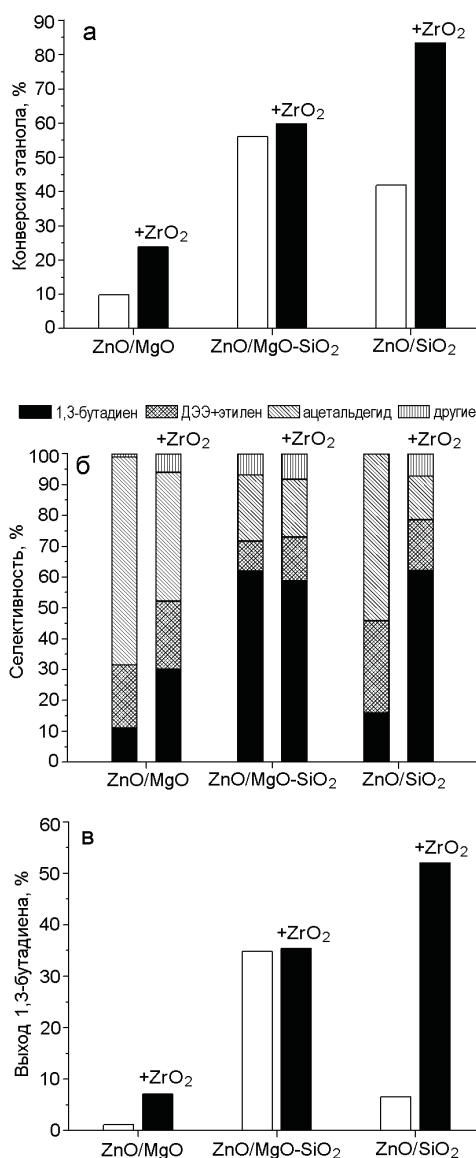


Рис. 2. Показатели процесса превращения этанола в 1,3-бутадиев в присутствии цинк-содержащих оксидных композиций: а — конверсия этанола; б — селективность; в — выход 1,3-бутадиев ( $T = 375$  °C;  $W = 1 \Gamma_{EtOH} \cdot \Gamma_{кат}^{-1} \cdot ч^{-1}$ ).

словлена образованием большего количества активных центров реакции альдольной конденсации (уравнение (2)) — ЛКЦ (поверхностных структур  $\equiv Zr-O-Si$ ) по сравнению с  $ZnO/ZrO_2$ -MgO-SiO<sub>2</sub>. Селективность образования бутадиев в присутствии катализатора  $ZnO/ZrO_2$ -SiO<sub>2</sub> сопоставима с  $ZnO$ /MgO-SiO<sub>2</sub> [12] и  $ZnO/ZrO_2$ -MgO-SiO<sub>2</sub> (рис. 2), но выход БД значительно больше, поэтому композиция  $ZnO/ZrO_2$ -SiO<sub>2</sub> может быть основой для создания эффективных катализаторов конверсии этанола в бутадиев.

Таким образом, введение диоксида циркония в состав оксидных композиций ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> приводит к увеличению их активности в процессе превращения этанола в бутадиев за счет ускорения реакции альдольной конденсации ацетальдегида. Положительная роль диоксида циркония обусловлена образованием активных центров — кислотных центров Льюиса в зоне контакта оксидных фаз циркония и кремния.

Авторы выражают благодарность С. Н. Орлик за полезное обсуждение результатов работы.

### Литература

1. Makshina E. V., Dusselier M., Janssens W. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**. — P. 7917—7953.
2. White W. C. // Chem. Biol. Interact. — 2007. — **166**. — P. 10—14.
3. Bruijninx P. C. A., Weckhuysen B. M. // Angew. Chem. — 2013. — **52**. — P. 11980—11987.
4. Angelici C., Weckhuysen B. M., Bruijninx P. C. A. // ChemSusChem. — 2013. — **6**. — P. 1595—1614.
5. Jones M. D. // Chem. Cent. J. — 2014. — **8**. — P. 1—5.
6. Janssens W., Makshina E. V., Vanelderen P. et al. // ChemSusChem. — 2015. — **8**. — P. 994—1008.
7. Sushkevich V. L., Ivanova I. I., Ordonsky V. V., Taarning E. // Ibid. — 2014. — **7**. — P. 2527—2536.
8. Makshina E. V., Janssens W., Sels B. F., Jacobs P. A. // Catal. Today. — 2012. — **198**. — P. 338—344.
9. Zhang M., Gao M., Chen J., Yu Y. // RSC Adv. — 2015. — **5**. — P. 25959—25966.
10. Angelici C., Velthoen M. E. Z., Weckhuysen B. M., Bruijninx P. C. A. // ChemSusChem. — 2014. — **7**. — P. 2505—2515.
11. Kvisle S., Agüero A., Sneed R. P. A. // Appl. Catal. — 1988. — **43**. — P. 117—131.
12. Larina O. V., Kyriienko P. I., Soloviev S. O. // Catal. Lett. — 2015. — **145**. — P. 1162—1168.
13. Angelici C., Velthoen M. E. Z., Weckhuysen B. M., Bruijninx P. C. A. // Catal. Sci. Technol. — 2015. — P. 2869—2879.
14. Ordonsky V. V., Sushkevich V. L., Ivanova I. I. // J. Mol. Catal. A. — 2010. — **333**. — P. 85—93.
15. Lewandowski M., Babu G. S., Vezzoli M. et al. // Catal. Commun. — 2014. — **49**. — P. 25—28.
16. Danyanova S., Grange P., Delmon B. // J. Catal. — 1997. — **168**. — P. 421—430.
17. Connell G., Dumesic J. A. // Ibid. — 1987. — **105**. — P. 285—298.
18. Chieregato A., Velasquez Ochoa J., Bandinelli C. et al. // ChemSusChem. — 2015. — **8**. — P. 377—388.
19. Kozłowski J. T., Davis R. J. // J. Energy Chem. — 2013. — **22**. — P. 58—64.
20. Sushkevich V. L., Ivanova I. I., Taarning E. // Green Chem. — 2015. — P. 2552—2559.

Поступила в редакцию 14 июля 2015 г.

## Вплив додавання діоксиду цирконію на каталітичні властивості композицій ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> в процесі одержання 1,3-бутадієну з етанолу

*О. В. Ларіна, П. І. Кирієнко, С. О. Соловійов*

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: pavlo\_kyriienko@ukr.net

*Показано, що введення діоксиду цирконію до складу оксидних композицій ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> призводить до збільшення їх активності в процесі перетворення етанолу в 1,3-бутадієн за рахунок прискорення проміжної стадії альдольної конденсації ацетальдегіду. Роль ZrO<sub>2</sub> обумовлено утворенням додаткових активних центрів — кислотних центрів Льюїса, в тому числі в зоні контакту оксидних фаз каталізатора.*

**Ключові слова:** етанол, 1,3-бутадієн, ZrO<sub>2</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub>.

## Effect of Addition of Zirconium Dioxide on the Catalytic Properties of ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> Compositions in Production of 1,3-Butadiene from Ethanol

*O. V. Larina, P. I. Kyriienko, S. O. Soloviev*

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: pavlo\_kyriienko@ukr.net

*It was shown that addition of zirconium dioxide in ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> oxide compositions leads to increase in their activity in the conversion of ethanol to 1,3-butadiene by accelerating intermediate step of aldol condensation of acetaldehyde. Role of ZrO<sub>2</sub> consists in the formation of additional active centers — Lewis acid sites, including those in the contact zones of oxide phases of catalyst.*

**Key words:** ethanol, 1,3-butadiene, ZrO<sub>2</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub>.