

УДК 544.478.1

Влияние механохимической обработки на кислотные и каталитические свойства композиции MgO-SiO₂ в процессе превращения этанола в 1,3-бутадиен

О. В. Ларина¹, П. И. Кириенко¹, В. В. Трачевский²,
Н. В. Власенко¹, С. А. Соловьев¹

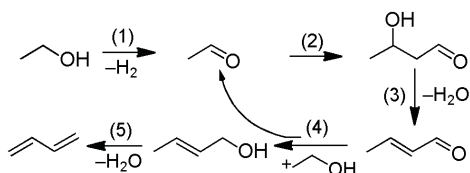
¹ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: olga.larina@ukr.net

² Технический центр НАН Украины
ул. Покровская, 13, Киев 04070, Украина. E-mail: trachev@imp.kiev.ua

Показано, что механохимическая обработка композиции MgO-SiO₂ приводит к увеличению ее активности и селективности в процессе гетерогенно-каталитического превращения этанола в 1,3-бутадиен, что достигается формированием на поверхности структурных фрагментов —Mg—O—Si≡, представляющих собой кислотные центры Льюиса, — активных центров реакции альдольно-кетоновой конденсации.

Ключевые слова: MgO-SiO₂, механохимическая обработка, кислотные центры Льюиса (ЛКЦ), этанол, 1,3-бутадиен.

Создание новых и совершенствование существующих химических технологий, основанных на использовании возобновляемого сырья, например биоэтанола, — приоритетная задача исследований «зеленой химии» [1]. Одним из таких процессов, который приобретает в последние годы все большую актуальность, является синтез 1,3-бутадиена (БД) — мономера для производства ряда эластомеров — по методу Лебедева:



В роли катализаторов превращения этанола в БД используют металл-оксидные композиции, сочетающие окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства, что важно для реализации целевого процесса [2, 3]. Перспективными катализаторами данного процесса могут быть композиции на основе оксидов магния и кремния, допированные соединениями *d*-металлов (Zn, Ag, Cu) [4—8]. Основным направлением совершенствования указанных катализаторов является повы-

шение селективности образования БД и стабильности их работы [9].

Реакция альдольно-кетоновой конденсации ацетальдегида (АА) (стадия (2)) является лимитирующей для описанных выше катализаторов и наиболее эффективно протекает на кислотных центрах Льюиса (ЛКЦ) поверхности. Активные центры катализатора, обладающие основными свойствами, ускоряют процесс альдольной конденсации с преимущественным образованием бутанола-1 или этилацетата [10]. Для достижения высокой селективности по БД в ряде работ [11, 12] отмечается важная роль ЛКЦ, в том числе сформированных в зоне контакта оксидных фаз магния и кремния структурными фрагментами —Mg—O—Si≡ [13]. Одним из способов интенсификации взаимодействия между указанными оксидами может быть их механохимическая обработка [14]. Поэтому настоящая работа посвящена изучению влияния механохимической обработки композиции MgO-SiO₂ на ее кислотные свойства, активность и селективность в процессе образования 1,3-бутадиена из этанола.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализаторов использовали смесь оксидов магния («ч.», $S_{уд} = 118 \text{ м}^2/\text{г}$) и кремния

(промышленный образец КСКГ, обработанный азотной кислотой, прокаленный при 500 °С, $S_{уд} = 283 \text{ м}^2/\text{г}$) при соотношении $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$. Образец, обозначенный как $\text{MgO-SiO}_2(\text{C})$, приготовлен методом влажного смешивания исходных оксидов, а образец $\text{MgO-SiO}_2(\text{MX})$ получен механохимическим методом с использованием планетарной шаровой мельницы «Pulverisette 6» («Fritsch»). Механохимическую обработку проводили шарами из нитрида кремния диаметром 20 мм, скорость вращения 500 об/мин (4 ч), отношение массы образца к массе шаров 1 : 20. Полученные образцы высушивали и прокаливали при 500 °С (3 ч).

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе «D8 ADVANCE» («Bruker AXS GmbH») в монохроматизированном (никелевый фильтр) CuK_α -излучении ($\lambda = 0,154 \text{ нм}$).

Спектры ЯМР регистрировали с помощью спектрометра «Avance 400» («Bruker») на частотах 24,494 МГц (^{25}Mg) и 79,495 МГц (^{29}Si) с использованием одно- и многоимпульсных последовательностей в режиме накопления. Химические сдвиги (δ , м. д.) определены относительно сигналов тетраметилсилана (^{29}Si) и 1 М раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в D_2O (^{25}Mg).

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК фурье-спектрометра («Spectrum One», «Perkin Elmer») при спектральном разрешении 2 см^{-1} . В области поглощения гидроксильных групп ($3400\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$) спектры образцов (таблетки плотностью $15 \text{ мг}/\text{см}^2$) регистрировали после их предварительной термической обработки в течение 1 ч при 400 °С в вакууме ($10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$).

Кислотные свойства поверхности катализаторов изучали методами ИК-спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулярного зонда [8, 13] и квазиравновесной термодесорбции (QE-TD) аммиака в режиме ступенчатого повышения температуры [15]. Величину теплоты адсорбции аммиака рассчитывали по формуле, предложенной в работе [16].

Удельную поверхность образцов определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции азота на приборе ГХ-1, для чего использовали газовую смесь, содержащую 5 % об. N_2 в гелии.

Каталитические исследования проводили в проточном кварцевом реакторе при температурах 375—400 °С (навеска образца 0,5 г). Массовая скорость подачи этанола $W = 1 \text{ г}_{\text{EtOH}} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Методика эксперимента и анализа продуктов реакции описана в работах [8, 13].

Каталитическую активность оценивали по степени превращения этанола (X , %):

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

где n_{EtOH}^0 — количество молей этанола, поданных в реактор; n_{EtOH} — количество молей этанола в потоке на выходе из реактора.

$$n = CF,$$

где C — молярная концентрация компонента в потоке, моль/л; F — скорость потока, л/ч. Селективность по углеродсодержащим продуктам (S , %) рассчитывали по формуле

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

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).

Скорости превращения этанола (r_{EtOH} , моль/(с·м²)) и образования БД ($r_{\text{БД}}$, моль/(с·м²)) рассчитывали по формулам

$$r_{\text{EtOH}} = \frac{WX}{S_{уд} M_{\text{EtOH}} \cdot 3600 \cdot 100},$$

$$r_{\text{БД}} = \frac{r_{\text{EtOH}} S_{\text{БД}} \cdot 0,5}{100},$$

где W — массовая скорость подачи реагента; $S_{уд}$ — удельная поверхность образца; M_{EtOH} — молярная масса этанола, г/моль; 0,5 — коэффициент, учитывающий образование 1 молекулы бутадиена из 2 молекул этанола.

Результаты и обсуждение

Физико-химические характеристики. На дифрактограмме исходного MgO (рис. 1, а, кривая 1) присутствуют два рефлекса ($2\theta = 36,92^\circ, 42,9^\circ$), отвечающие кубической решетке оксида магния [17], и рефлекс ($2\theta = 38,2^\circ$), отвечающий гексагональной решетке гидроксида магния [18]. Гало в области углов $20^\circ\text{—}30^\circ$ на дифрактограмме исходного SiO_2 (рис. 1, а, кривая 2) обусловлено присутствием аморфной фазы диоксида кремния.

В случае образца $\text{MgO-SiO}_2(\text{C})$ на дифрактограмме (рис. 1, а, кривая 3) наблюдаются рефлексы,

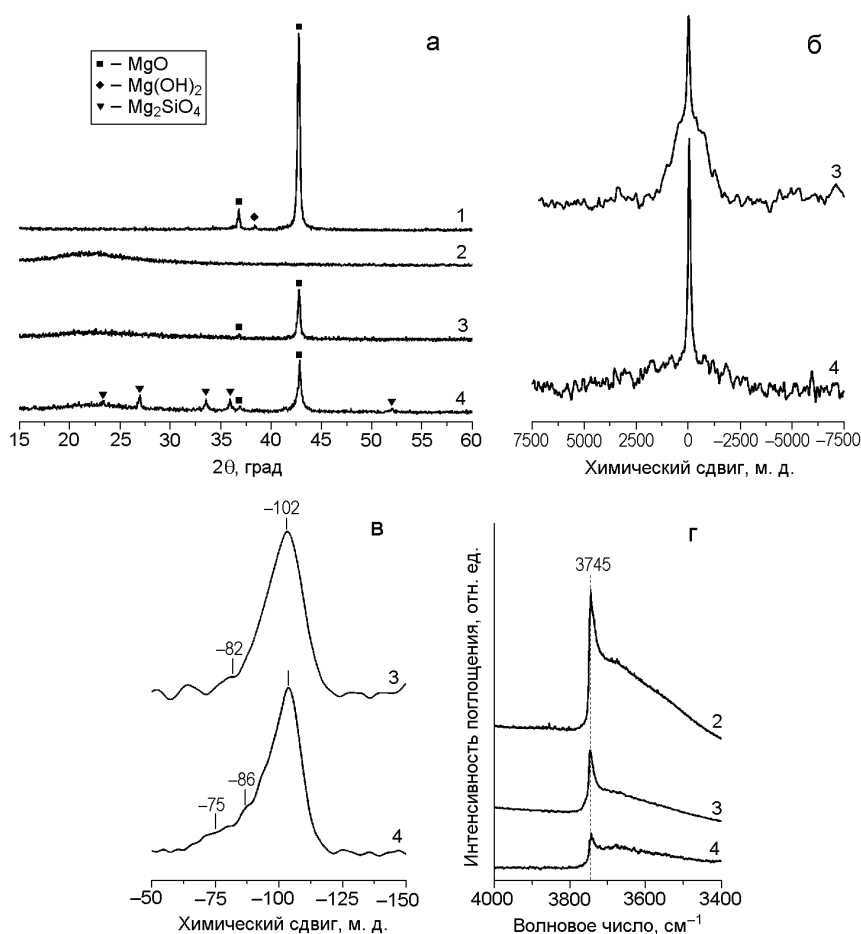


Рис. 1. Дифрактограммы (а), спектры ЯМР ²⁵Mg (б) и ²⁹Si (в), ИК-спектры в области поглощения ОН-групп (г) образцов: 1 — MgO; 2 — SiO₂; 3 — MgO-SiO₂(C); 4 — MgO-SiO₂(MX).

отвечающие фазе кристаллического оксида магния, при этом их интенсивность в данном образце ниже, чем для исходного MgO. Снижение кристалличности фазы MgO может быть связано с увеличением дефектности поверхности кристаллов оксида магния вследствие взаимодействия с SiO₂ [5] и образованием рентгеноаморфных магний-силикатных фаз.

На дифрактограмме (рис. 1, а, кривая 4) образца MgO-SiO₂(MX) присутствуют рефлексы, отвечающие фазам как кристаллического оксида магния ($2\theta = 36,92^\circ, 42,9^\circ$), так и кристаллических силикатов магния ($2\theta = 23,3^\circ, 27,0^\circ, 33,6^\circ, 35,95^\circ$ и $52,8^\circ$), в частности форстериту [19].

На рис. 1, б приведены спектры ЯМР ²⁵Mg композиций MgO-SiO₂(C) и MgO-SiO₂(MX), которые являются суперпозицией двух сигналов: узкого, отвечающего атомам магния, координационную сферу которых можно представить полиэдром высокой симметрии с атомами кислорода в вершинах, что характерно для фазы MgO [20], и уширенного, отвечающего атомам магния, симметрия окружения

которых значительно понижена, свидетельствующего об изменении их локального окружения в сравнении с исходным состоянием вследствие взаимодействия с SiO₂. Для образца MgO-SiO₂(MX) в спектре ЯМР ²⁵Mg кроме узкого сигнала ($\delta_1 = 30$ м. д.; $\Delta\nu_1 = 3,1$ кГц) не вовлеченной во взаимодействие фазы MgO наблюдается широкий сигнал ($\delta_2 = 40$ м. д.; $\Delta\nu_2 = 106$ кГц) атомов магния, что свидетельствует о более глубоком преобразовании фазы MgO при взаимодействии с диоксидом кремния в сравнении с композицией MgO-SiO₂(C), для которой характерны следующие параметры ЯМР ²⁵Mg: $\delta_1 = 10$ м. д., $\Delta\nu_1 = 150$ Гц (узкий сигнал) и $\delta_1 = -46$ м. д., $\Delta\nu_1 = 21$ кГц (уширенный сигнал).

Сопоставление параметров ЯМР ²⁵Mg сигналов продуктов взаимодействия между MgO и SiO₂ и литературных сведений о силикатах магния [20, 21] дает основание считать, что в случае композиции, полученной методом смешивания, имеет место изменение состава и строения поверхностных слоев частиц реагирующих веществ с сохранением их

внутренней структуры. Причем вследствие большей неупорядоченности структуры аморфного диоксида кремния можно предположить формирование в зоне контакта оксидных фаз структур сложной пространственной организации, обуславливающие увеличение степени экранирования ядер ^{25}Mg и, как следствие, смещение сигнала ЯМР ^{25}Mg в сильное поле в сравнении с положением сигнала не претерпевшей физико-химического преобразования фазы MgO . При взаимодействии между оксидными фазами при их механохимической обработке происходит формирование дефектных магний-силикатных структур [21].

В спектрах ЯМР ^{29}Si , записанных при вращении образцов под «магическим» углом (рис. 1, в), в наблюдаемой суперпозиции доминирует сигнал с $\delta = -102$ м. д., отвечающий четырехкоординированным атомам кремния $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ [5], что характерно для исходного диоксида кремния. В спектре ЯМР ^{29}Si образца $\text{MgO-SiO}_2(\text{C})$ наблюдается сигнал с $\delta = -82$ м. д., обусловленный образованием магний-силикатных структур $\text{Si}(\text{OMg})(\text{OSi})_2(\text{OH})$ [5, 22, 23]. В спектре ЯМР ^{29}Si образца $\text{MgO-SiO}_2(\text{MX})$ наряду с сигналами со значением $\delta = -102$ и -86 м. д. наблюдается сигнал с $\delta = -75$ м. д., который может быть отнесен к магний-силикатным структурам $\text{Si}(\text{OMg})_2(\text{OSi})_2$ [5].

Ионы магния на поверхности аморфного диоксида кремния, вероятно, фиксируются путем формирования поверхностной аморфной фазы силиката магния, которая может рассматриваться в качестве слоя аморфного силиката магния на поверхности кремнезема [23]. Механохимическая обработка способствует образованию и локальной кристаллизации слоев силиката магния благодаря разогреву аморфной фазы в зоне контакта реагирующих оксидных фаз.

Дополнительным подтверждением предположения о взаимодействии гидратированных фаз оксидов магния и кремния в зоне их контакта является характер ИК-спектров в области поглощения валентных колебаний гидроксильных групп (рис. 1, з). Снижение интенсивности полосы 3745 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям изолированных гидроксильных групп на поверхности силикагеля [24], в ИК-спектрах исследуемых композиций в сравнении с исходным диоксидом кремния свидетельствует о конденсации групп $-\text{Mg}-\text{OH}$ и $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ в зоне их контакта и образовании фрагментов $-\text{Mg}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. Следует отметить, что интенсивность данной полосы для образца $\text{MgO-SiO}_2(\text{MX})$ значительно ниже, чем для композиции $\text{MgO-SiO}_2(\text{C})$.

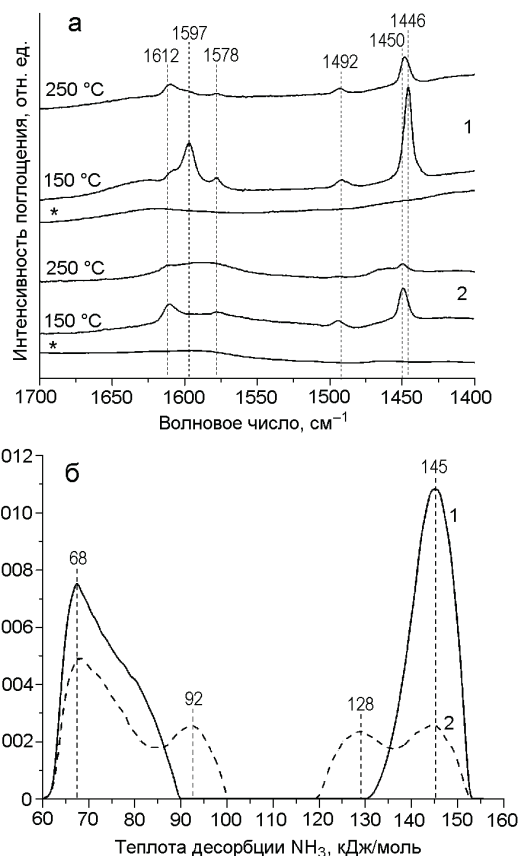


Рис. 2. ИК-спектры адсорбированного пиридина после термовакуумирования при указанных температурах (а) и дифференциальные кривые изменения веса с температурой (dm/dT) в результате десорбции аммиака (б) образцов: 1 — $\text{MgO-SiO}_2(\text{C})$; 2 — $\text{MgO-SiO}_2(\text{MX})$ (* — фоновый спектр образца до адсорбции пиридина после прогрева при 400 °C с вакуумированием).

Кислотные характеристики. В ИК-спектрах адсорбированного пиридина после термовакуумирования при 150 °C на поверхности образца $\text{MgO-SiO}_2(\text{C})$ (рис. 2, а) присутствуют полосы поглощения, относящиеся к молекулам координационно-связанного пиридина с кислотными центрами Льюиса (1450 , 1578 и 1612 см^{-1}) и катионам пиридиния (1446 и 1597 см^{-1}), свидетельствующих о присутствии гидроксильных групп [11]. Малоинтенсивная полоса (1492 см^{-1}) может быть отнесена как к координационно-связанному пиридину, так и к ионам пиридиния. В случае образца $\text{MgO-SiO}_2(\text{MX})$ при температуре десорбции пиридина 150 °C отчетливо наблюдаются полосы поглощения, отвечающие молекулам координационно-связанного пиридина с ЛКЦ, однако при 250 °C они менее интенсивны в сравнении с таковыми для $\text{MgO-SiO}_2(\text{C})$. В то же время интенсивность полос, отвечающих катионам пиридиния, при 150 °C для образца, полученного

Таблица 1

Характеристики кислотных центров образцов по данным квазиравновесной термодесорбции аммиака

Характеристика	Центры		MgO-SiO ₂ (C)	MgO-SiO ₂ (MX)
Концентрация кислотных центров, ммоль/г [мкмоль/м ²]	Слабые	w ₁	0,43 [2,4]	0,25 [2,5]
		w ₂		0,15 [1,5]
	Сильные	s ₁		0,14 [1,4]
		s ₂	0,58 [3,3]	0,15 [1,5]
	Суммарная		1,01 [5,7]	0,69 [6,9]
Теплота адсорбции аммиака, кДж/моль	Слабые	w ₁	68	68
		w ₂		92
	Сильные	s ₁		128
		s ₂	145	145
	Предельная		152	152

Таблица 2

Влияние механохимической обработки на активность и селективность композиции на основе оксидов магния и кремния в процессе превращения этанола в 1,3-бутадиен ($W = 1 \text{ г}_{\text{EtOH}} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$)

Катализатор ($S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$)	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	Конверсия этанола, %	Селективность по продуктам, %				$r_{\text{EtOH}} \cdot 10^8$ моль/(с·м ²)	$r_{\text{БД}} \cdot 10^9$ моль/(с·м ²)
			БД	АА	Этилен + ДЭЭ	Другие		
MgO-SiO ₂ (C) (176)	375	15,8	33,0	8,8	57,2	1,0	0,54	0,89
	400	31,8	33,4	3,2	60,1	3,3	1,09	1,82
MgO-SiO ₂ (MX) (100)	375	21,6	48,7	14,9	33,6	2,8	1,30	3,17
	400	41,2	57,3	4,5	34,4	3,8	2,48	7,11

механохимическим методом, существенно ниже, чем в случае образца, полученного методом смешивания.

На рис. 2, б представлены профили распределения кислотных центров по теплоте десорбции аммиака, а в табл. 1 — данные о концентрации кислотных центров и величины теплоты адсорбции аммиака, характеризующие силу кислотных центров. На поверхности исследуемых образцов присутствуют слабые (60—100 кДж/моль) и сильные (120—155 кДж/моль) кислотные центры. В соответствии с результатами ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и с учетом литературных данных [25] их можно отнести к гидроксильным группам и ЛКЦ соответственно. Для образца MgO-SiO₂(MX) наблюдается появление центров с теплотой десорбции аммиака 92 кДж/моль, которые отвечают гидроксильным группам, и 128 кДж/моль, которые соответствуют ЛКЦ, образующимся в процессе механохимической обработки аморфной

фазы силиката магния. При этом концентрация сильных ЛКЦ, характеризующихся теплотой адсорбции аммиака 145 кДж/моль, уменьшается (табл. 1, s₂).

Каталитические свойства. Результаты исследования влияния механохимической обработки на каталитическую активность композиции на основе оксидов магния и кремния в процессе превращения этанола в бутадиен приведены в табл. 2. Из представленных данных видно, что в результате механохимической активации смеси указанных оксидов конверсия этанола возрастает в 1,5 раза и достигает значения 41,2 % при температуре 400 °С.

Следует отметить, что в присутствии катализатора MgO-SiO₂(C) основными продуктами являются этилен и ДЭЭ, образующиеся в результате протекания побочных реакций дегидратации этанола. Селективность образования БД для данной композиции при температуре 400 °С равна 33,4 %. В случае же катализатора MgO-SiO₂(MX) селектив-

ность образования этилена и ДЭЭ ниже; основным продуктом является бутadiен (селективность 57,3 % при 400 °С). Это, вероятно, обусловлено образованием в процессе механохимической обработки кислотных центров меньшей силы, активных в целевом процессе, и уменьшением количества сильных ЛКЦ, ускоряющих реакции дегидратации этанола, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и квазиравновесной термодесорбции аммиака (рис. 2).

Поскольку в процессе механохимической обработки композиции на основе оксидов магния и кремния образуется кристаллическая фаза силиката магния, то увеличение содержания ацетальдегида в продуктах реакции, по-видимому, обусловлено также усилением редокс-свойств поверхности катализатора, что в результате обуславливает больший выход БД. Образование других побочных продуктов в процессе превращения этанола в присутствии катализатора MgO-SiO₂(MX) может быть обусловлено участием ацетальдегида в процессах альдольной конденсации на основных центрах, которые присутствуют в кислотно-основной паре Льюиса на поверхности оксида магния, по маршруту образования этилацетата с дальнейшим его преобразованием в ацетон и пропилен [9].

В присутствии образца, приготовленного механохимическим методом, наблюдается значительное увеличение скорости превращения этанола (до $2,48 \cdot 10^{-8}$ моль/(с·м²) при 400 °С) и селективности образования БД, что приводит к увеличению скорости образования целевого продукта более чем в два раза (до $7,11 \cdot 10^{-9}$ моль/(с·м²) при 400 °С). Образец MgO-SiO₂(MX) сохраняет свою активность и селективность в повторных циклах работы (3 цикла по 8 ч) с предварительной регенерацией (прогрев в потоке 5 % O₂ в аргоне при 500 °С в течение 2 ч).

Таким образом, повышение каталитической активности и селективности в процессе превращения этанола в 1,3-бутadiен достигается за счет уменьшения концентрации сильных кислотных центров Льюиса и формирования с участием структурных фрагментов —Mg—O—Si≡ дополнительных активных центров на поверхности катализатора — ЛКЦ меньшей силы, что в данной работе осуществлено путем механохимической обработки композиции MgO-SiO₂.

Литература

1. Posada J. A., Patel A. D., Roes A. et al. // *Bioresour. Technol.* — 2013. — **135**. — P. 490—499.
2. Makshina E. V., Dusselier M., Janssens W. et al. // *Chem. Soc. Rev.* — 2014. — **43**. — P. 7917—7953.
3. Makshina E. V., Janssens W., Sels B. F., Jacobs P. A. // *Catal. Today.* — 2012. — **198**. — P. 338—344.
4. Gao M., Liu Z., Zhang M., Tong L. // *Catal. Lett.* — 2014. — **144**. — P. 2071—2079.
5. Janssens W., Makshina E. V., Vanelderden P. et al. // *ChemSusChem.* — 2015. — **8**. — P. 994—1008.
6. Angelici C., Velthoen M. E. Z., Weckhuysen B. M., Bruijninx P. C. A. // *Ibid.* — 2014. — **7**. — P. 2505—2515.
7. Lewandowski M., Babu G. S., Vezzoli M. et al. // *Catal. Commun.* — 2014. — **49**. — P. 25—28.
8. 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.)].
9. Angelici C., Weckhuysen B. M., Bruijninx P. C. A. // *ChemSusChem.* — 2013. — **6**. — P. 1595—1614.
10. Chiericato A., Velasquez Ochoa J., Bandinelli C. et al. // *Ibid.* — 2015. — **8**. — P. 377—388.
11. Angelici C., Velthoen M. E. Z., Weckhuysen B. M., Bruijninx P. C. A. // *Catal. Sci. and Technol.* — 2015. — P. 2869—2879.
12. Zhang M., Gao M., Chen J., Yu Y. // *RSC Adv.* — 2015. — **5**. — P. 25959—25966.
13. Larina O. V., Kyriienko P. I., Soloviev S. O. // *Catal. Lett.* — 2015. — **145**. — P. 1162—1168.
14. Temuujin J., Okada K., MacKenzie K. J. D. // *J. Solid State Chem.* — 1998. — **138**. — P. 169—177.
15. Vlasenko N. V., Kochkin Y. N., Puziy A. M. // *J. Mol. Catal. A.* — 2006. — **253**. — P. 192—197.
16. Kapustin G. I., Brueva T. R. // *Thermochim. acta.* — 2001. — **379**. — P. 71—75.
17. Abdulmajeed I. M., Chyad F. A., Abbas M. M., Kareem H. A. // *Int. J. Innov. Res. Sci.* — 2013. — **2**. — P. 5101—5106.
18. Pang H., Ning G., Gong W. et al. // *Chem. Commun.* — 2011. — **47**. — P. 6317—6319.
19. Tavangarian F., Emadi R., Shafyei A. // *Powder Technol.* — 2010. — **198**. — P. 412—416.
20. MacKenzie K. J. D., Smith M. E. // *Multinuclear solid-state nuclear magnetic resonance of inorganic materials.* — Amsterdam : Pergamon press, 2002.
21. Griffin J. M., Berry A. J., Ashbrook S. E. // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* — 2011. — **40**. — P. 91—99.
22. Temuujin J., Okada K., MacKenzie K. J. D. // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2005. — **81**. — P. 754—756.
23. d'Espinose de la Caillerie J.-B., Kermarec M., Clause O. // *J. Phys. Chem.* — 1995. — **99**. — P. 17273—17281.
24. Haukka S., Lakomaa E.-L., Root A. // *Ibid.* — 1993. — **97**. — P. 5085—5094.
25. Corma A. // *Chem. Rev.* — 1995. — **95**. — P. 559—614.

Поступила в редакцию 22 октября 2015 г.

Вплив механохімічної обробки на кислотні та каталітичні властивості композиції MgO-SiO₂ у процесі перетворення етанолу в 1,3-бутадиєн

О. В. Ларина¹, П. І. Кириєнко¹, В. В. Трачевський², Н. В. Власенко¹, С. О. Соловйов¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: olga.larina@ukr.net

² Технічний центр НАН України
вул. Покровська, 13, Київ 04070, Україна. E-mail: trachev@imp.kiev.ua

Показано, що механохімічна обробка композиції MgO-SiO₂ призводить до збільшення її активності та селективності в процесі гетерогенно-каталітичного перетворення етанолу в 1,3-бутадиєн, що досягається формуванням на поверхні структурних фрагментів —Mg—O—Si≡, що є кислотними центрами Льюїса, — активних центрів реакції альдольно-кратонової конденсації.

Ключові слова: MgO-SiO₂, механохімічна обробка, кислотні центри Льюїса (ЛКЦ), етанол, 1,3-бутадиєн.

Effect of Mechanochemical Treatment on the Acidic and Catalytic Properties of MgO-SiO₂ Composition in the Ethanol Conversion to 1,3-Butadiene

О. В. Ларина¹, П. І. Кириєнко¹, В. В. Трачевський², Н. В. Власенко¹, С. О. Соловйов¹

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: olga.larina@ukr.net

² Technical Center of National Academy of Sciences of Ukraine
Vul. Pokrovska, 13, Kyiv 04070, Ukraine. E-mail: trachev@imp.kiev.ua

It is shown that mechanochemical treatment of MgO-SiO₂ composition leads to an increase in its activity and selectivity in the heterogeneous catalytic ethanol conversion to 1,3-butadiene. This is achieved by forming the surface structural fragments of —Mg—O—Si≡, which are Lewis acidic sites. They are active sites of the reaction of aldol-crotonic condensation.

Key words: MgO-SiO₂, mechanochemical treatment, Lewis acidic sites (LAS), ethanol, 1,3-butadiene.