



**ЛАРИНА**

**Ольга Вікторівна** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу каталітичних окисно-відновних процесів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

## ДИЗАЙН НОВІТНІХ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ СТРАТЕГІЧНО ВАЖЛИВИХ ОРГАНІЧНИХ ПРОДУКТІВ З ВІДНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ

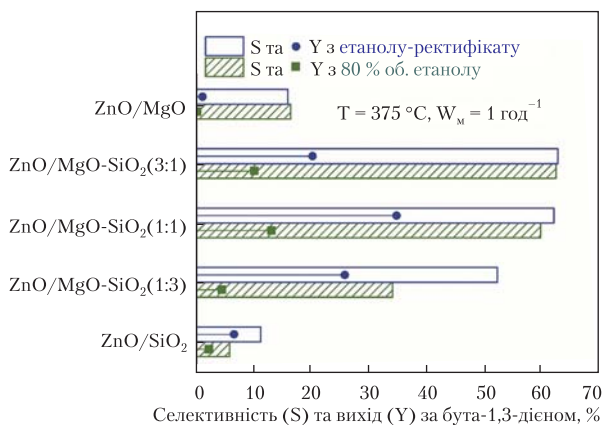
За матеріалами наукового повідомлення на засіданні Президії НАН України 10 липня 2024 р.

*У доповіді наведено результати розроблення новітніх каталізаторів для процесів отримання стратегічно важливих органічних продуктів, компонентів моторних палив та полімерних матеріалів з біоспиртів. Запропоновано каталізатори з високими показниками селективності й продуктивності для одержання бута-1,3-дієну та ізомерів бутену – мономерів для виробництва гуми та пластмас з етанолу та ізобутанолу відповідно. Вперше реалізовано в проточному режимі в присутності каталітичних Mg-Al-оксидних систем процес газофазної конденсації бутан-1-олу в 2-етилгексан-1-ол, який використовують у виробництві пластифікаторів і добавок до дизельного палива. Експериментально показано можливість послідовного перетворення в одному реакторі етанол → бутан-1-ол → 2-етилгексан-1-ол, що дозволяє отримувати 2-етилгексан-1-ол безпосередньо з етанолу.*

**Ключові слова:** каталізатор, перетворення біоспиртів, етанол, бутан-1-ол, ізобутанол, мономері синтетичних полімерів, лінійні бутени, бута-1,3-дієн, компоненти моторних палив, 2-етилгексан-1-ол.

Бута-1,3-дієн, лінійні ізомери бутену та 2-етилгексан-1-ол є важливими хімічними продуктами, необхідними для одержання низки матеріалів стратегічного призначення. Так, 2-етилгексан-1-ол використовують у виробництві пластифікаторів, екологічно безпечних мийних засобів, розчинників, добавок до дизельного палива. Ізомери бутену та бута-1,3-дієн є важливими мономерами для виробництва гуми, еластомерів та полімерних смол, зокрема для автомобільної промисловості (шини, зовнішні та внутрішні пластикові деталі автомобіля).

Крім того, бута-1,3-дієн є сировиною подвійного призначення. Так, як ключові компоненти сумішевих твердих палив



**Рис. 1.** Показники процесу перетворення етанол-водних сумішей у бута-1,3-дієн (селективність, вихід) на катализаторах ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> [4]

для ракетної техніки та аерокосмічних засобів використовують реакційноздатні олігомери, зв'язуючі високоенергетичні композиції, які отримують термоініційованою радикальною полімеризацією бута-1,3-дієну.

Україна на сьогодні не має власного виробництва 2-етилгексан-1-олу, бутенів, бута-1,3-дієну. Більше того, імпорт бута-1,3-дієну є обмеженим через можливість його подвійного використання. На глобальному ринку бута-1,3-дієну провідні позиції посідають країни Азійсько-Тихоокеанського регіону, зокрема Китай. Основний спосіб виробництва бута-1,3-дієну – з C<sub>4</sub>-фракції, отриманої паровим крекінгом нафти<sup>1</sup>. Збільшення внутрішнього попиту на реакційноздатні олігомери та пов'язані з цим проблеми із закупівлею сировини на міжнародному ринку зумовили необхідність організувати виробництво олігомерів бута-1,3-дієну в Україні. Згідно з технічним завданням ДП «КБ «Південне» ім. М.К. Янгеля», ТОВ НІК «ЕЛКО» розробило техніко-економічне обґрунтування створення в Україні замкненого циклу виробництва реакційноздатного

<sup>1</sup> Butadiene Market Size, Share, and Trends 2024 to 2034. Precedence Research. 2023. <http://surl.li/a0qxti>; Butadiene Market Analysis. Coherent Market Insights Pvt Ltd. 2024. <http://surl.li/dexsdj>; Synthetic & Bio-based Butadiene Market. Global Market Insights Inc. 2023. <http://surl.li/hjkurj>

рідкого каучуку з бута-1,3-дієну, підготувало вихідні дані для проектування технологічної частини проекту виробничо-експериментального комплексу з виробництва рідкого каучуку з кінцевими функціональними групами. Тому розроблення процесу одержання бута-1,3-дієну з вітчизняної сировини є актуальним та важливим завданням.

Останні два десятиліття пріоритетним напрямом досліджень у хімічній галузі є розроблення процесів синтезу промислово важливих хімічних сполук, зокрема бута-1,3-дієну, з використанням біоспиртів, про що свідчать публікації в науковій літературі [див., напр., 1, 2]. У 2024 р. всесвітньо відомий виробник шин «Michelin» за підтримки французької наукової установи IFPEN та компанії «Axens» анонсував початок промислового виробництва біобута-1,3-дієну з біоетанолу у Франції<sup>2</sup>. За даними ПРАТ «Українська технологічна компанія»<sup>3</sup>, перспективною сировиною для виробництва біоетанолу в Україні є цукрові буряки, фуражне зерно, кукурудза та меляса. За інформацією ТОВ «Агротехнолоджі» та ГО «Укрбіоетанол»<sup>4</sup>, в Україні у 2022 р. потужності для виробництва біоетанолу становили близько 380 тис. т/рік, з них на територіях, віддалених від зони бойових дій, – близько 280 тис. т/рік. Відповідне обладнання встановлено на 22 агропідприємствах. Виробництво біобутан-1-олу та біоізобутанолу можливе на потужностях установок з виробництва біоетанолу. Наприклад, виробництво біоізобутанолу успішно реалізували американські компанії «Gevo Inc.»<sup>5</sup> та «Nesika Energy, LLC.»<sup>6</sup>, а виробництво біобутан-1-олу шляхом ацетон-бу-

<sup>2</sup> Michelin, IFPEN and Axens inaugurate the first industrial-scale demonstrator of a plant producing butadiene from bioethanol in France. Michelin's Press Release. 2024. <http://surl.li/cpzbfv>

<sup>3</sup> Біоетанол: Практика застосування біоетанолу. UTC. 2024. <http://surl.li/arnrvl>

<sup>4</sup> Циганков П., Миколаєнко Т. Біоетанол. Стан та оцінка галузі в Україні. *Latifundist Media*. 2023.

<sup>5</sup> Isobutanol Is a Building Block for Advanced Renewable Fuels and More. Gevo, Inc. 2024. <http://surl.li/adfoci>

<sup>6</sup> Nesika Energy. 2024. <https://www.nesikaenergyllc.com/>

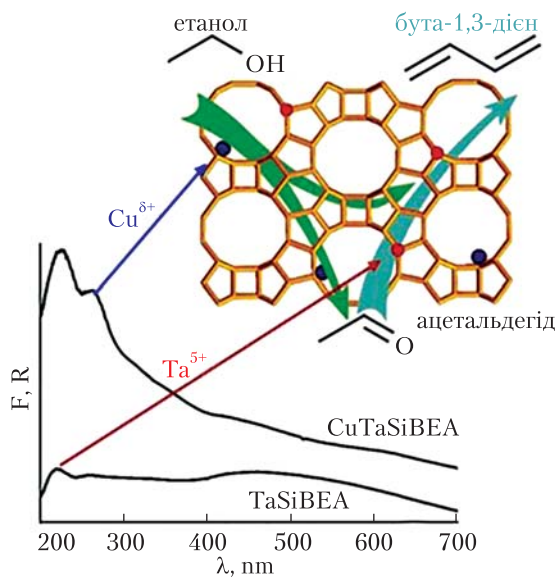
танол-етанольного бродіння — шотландська фірма «Celtic Renewables Ltd.».

Розроблення високоактивних і селективних каталізаторів процесів перетворення біоспиртів у мономери синтетичних полімерів та вищі спирти створить передумови для налагодження в Україні виробництва стратегічно важливих полімерних матеріалів та компонентів моторних палив з відновлюваної сировини, що дозволить зменшити залежність вітчизняної промисловості від імпорту цих продуктів.

Тому метою наших досліджень було створення ефективних каталізаторів перетворення  $C_2$ ,  $C_4$ -біоспиртів у промислово важливі хімічні продукти (бута-1,3-дієн, 2-етилгексан-1-ол, ізомери бутену) шляхом регулювання функціональних властивостей поверхні оксидних та цеолітних систем.

В Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України розроблено низку ефективних каталізаторів для одержання бута-1,3-дієну з етанолу. Досліджено вплив співвідношення  $MgO:SiO_2$  у складі каталізатора  $ZnO/MgO-SiO_2$  в процесі перетворення етанол-водних сумішей у бута-1,3-дієн (рис. 1) [3, 4]. Досягнуто селективності утворення бута-1,3-дієну понад 60 % в процесі перетворення 80 % об. етанолу. Показано, що одночасна присутність на поверхні каталізатора активних центрів — цинквісних та магнієвісних — забезпечує високі показники процесу внаслідок прискорення ключових стадій послідовних перетворень етанолу (дегідрування етанолу до ацетальдегіду, альдольна конденсація ацетальдегіду). Продуктивність оксидної системи  $Zn/Mg-Si$  за цільовим продуктом бута-1,3-дієном у разі використання як вихідної речовини етанолу-ректифікату становить 0,26 г/г каталізатора за годину, а в разі використання 80 % об. етанолу — до 0,15 г/г каталізатора за годину.

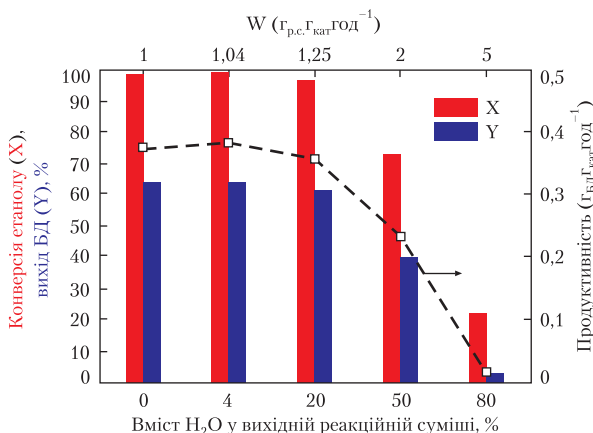
Використання цеолітних каталізаторів, у тому числі структури BEA, в процесі одержання бута-1,3-дієну з етанолу зумовлено можливістю спрямованого регулювання їхніх функціональних властивостей на етапі синтезу, зокрема деалюмініванням з подальшим введенням у кристалічну ґратку катіонів пев-



**Рис. 2.** Спектри дифузного відбиття в УФ та видимій ділянці спектра для каталізаторів Ta/SiBEA і Cu/Ta/SiBEA та схематичне зображення процесу перетворення етанолу в бута-1,3-дієн на каталізаторі Cu/Ta/SiBEA [6]

них гетероелементів. Цеолітні каталізатори Ta/SiBEA, отримані постсинтетичним вбудуванням танталу в деалюмініований цеоліт структури BEA, за показниками селективності утворення бута-1,3-дієну (80–90 %, вихід ~35 %) в процесі перетворення суміші етанол-ацетальдегід перевершують відомі тантал-силікатні каталізатори [5].

Модифікування цеолітного каталізатора Ta/SiBEA *d*-металами (Cu, Ag, Zn) дозволяє одержувати бута-1,3-дієн конверсією етанолу з високим виходом цільового продукту. Роль *d*-металів полягає переважно у формуванні активних центрів для перебігу реакції дегідрування етанолу до ацетальдегіду, тоді як подальше перетворення суміші етанол-ацетальдегід відбувається на танталовмісних кислотних центрах цеоліту (кислотним центром Льюїса виступає іон  $Ta^{5+}$ , локалізований у вакансії Т-атомів матриці SiBEA). На рис. 2 наведено схему процесу одержання бута-1,3-дієну з етанолу в присутності Cu/Ta/SiBEA. На цеолітних каталізаторах Cu/Ta/SiBEA селективність



**Рис. 3.** Показники перетворення етанол-водних сумішей у бута-1,3-дієн на оксидному каталізаторі Zn-La-Zr-Si,  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  [9]

утворення бута-1,3-дієну з етанолу становить ~73 %, вихід за цільовим продуктом — ~64 % [6]. Результати цих досліджень було опубліковано в журналі Американського хімічного товариства «ACS Sustainable Chemistry and Engineering», і на обкладинку номеру винесено запропоновану нами схему перетворення етанолу в бута-1,3-дієн.

Ще однією метою наших досліджень було встановлення впливу природи силікатного носія у складі оксидних систем ZnLaZr/Si як каталізаторів процесу перетворення 80 % об. етанолу в бута-1,3-дієн. Найбільші значення селективності за бута-1,3-дієном (до 68 %) та продуктивності (до 0,324 г/г каталізатора за годину) досягнуто на каталізаторі, приготовленому на основі цирконієвмісного деалюмінованого цеоліту структури BEA [7].

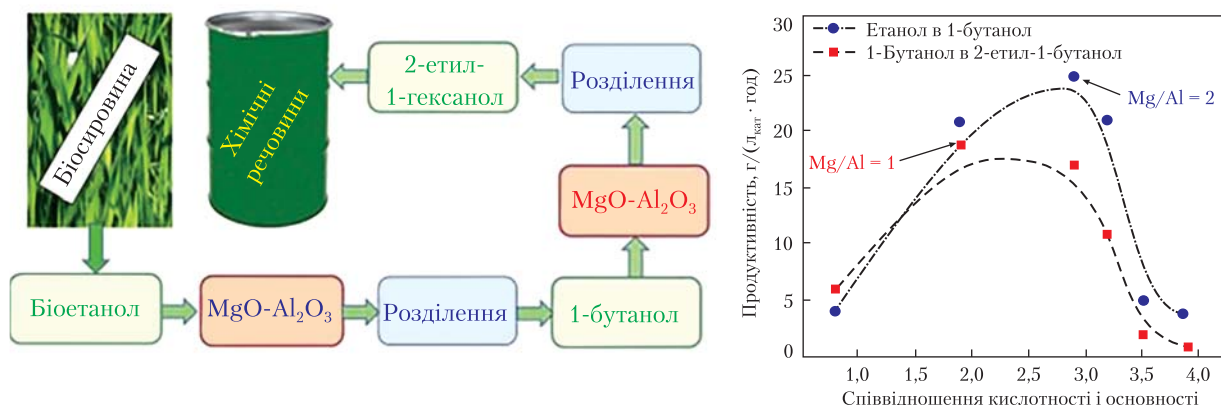
Окремі дослідження було спрямовано на вивчення різних аспектів перетворення етанол-водних сумішей в присутності розроблених нами оксидних систем. Використання концентрованих розчинів етанолу, які можна отримати з ферментаційного бульйону швидкою сепарацією, дозволяє уникнути недоліків використання розбавлених розчинів етанолу, а саме: високих енергетичних витрат на нагрівання реакційної суміші, низьких показників процесу перетворення етанолу в бута-1,3-дієн.

Присутність води в реакційній суміші порівняно з використанням етанолу-ректифікату спричиняє зниження конверсії етанолу та зменшення селективності за бута-1,3-дієном у результаті блокування частини центрів реакції альдольної конденсації ацетальдегіду як ключової стадії процесу та збільшення селективності за побічними продуктами (продуктами дегідратації етанолу).

Негативний вплив води на показники цільового процесу збільшується з підвищенням її вмісту в реакційній суміші (рис. 3). Модифікування Zn(Cu)ZrSi метал-оксидних систем сполуками лантану сприяє підвищенню селективності за бута-1,3-дієном у присутності води в реакційній суміші. Це зумовлено формуванням додаткових основних центрів за участю катіонів лантану [8].

Чотирикомпонентний каталізатор ZnO/La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> характеризується наявністю різних типів активних центрів: цинквмісних — для реакції дегідратування етанолу до ацетальдегіду; лантан- і цирконієвмісних — для альдольної конденсації ацетальдегіду та подальшого відновлення кротонового альдегіду етанолом, які разом забезпечують ефективний перебіг процесу перетворення етанолу в бута-1,3-дієн. Розроблений каталізатор забезпечує перетворення етанолу в бута-1,3-дієн з високою продуктивністю (до 0,7 г/г каталізатора за годину), що перевершує показники відомих на момент публікації наших результатів [10] аналогів, і може використовуватися в процесі перетворення етанол-водних сумішей з високими виходами бута-1,3-дієну [9].

Що стосується отримання 2-етилгексан-1-олу — важливого субстрату в процесах одержання пластифікаторів, поверхнево-активних речовин, добавок до мастил та олів, то в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України вперше реалізовано процес газофазної конденсації бутан-1-олу в 2-етилгексан-1-ол в проточному режимі в присутності каталітичних Mg-Al-оксидних систем, отриманих термічним розкладанням гідроталькитів, та підтверджено можливість послідовного перетворення: етанол → бутан-1-ол → 2-етилгексан-



**Рис. 4.** Схематичне зображення послідовного перетворення етанолу в 2-етилгексан-1-ол з використанням оксидних каталізаторів Mg-Al та залежність продуктивності оксидних каталізаторів Mg-Al щодо процесів перетворення етанолу в бутан-1-ол і бутан-1-олу в 2-етилгексан-1-ол від співвідношення кислотності й основності поверхні [11]

#### Показники газофазного перетворення бутан-1-олу в 2-етилгексан-1-ол (2-ЕГ) на відомих каталізаторах

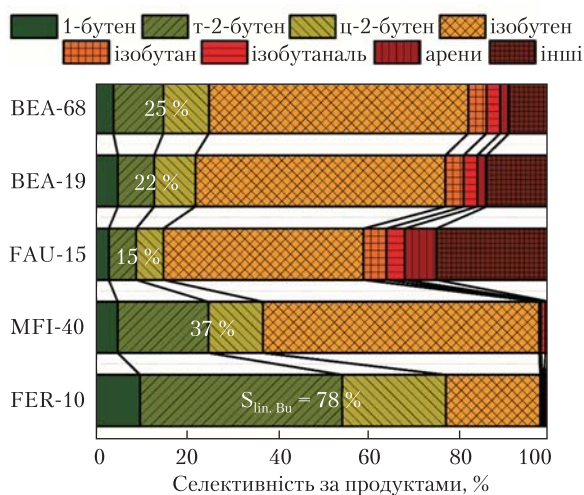
Каталізатор	T, °C	$W_{кат}^{M'}$ , г г <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> год <sup>-1</sup>	S (2-ЕГ), %	Y (2-ЕГ), %	P (2-ЕГ), мг г <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> год <sup>-1</sup>	Джерело
Mg-Al (1:1)	300	0,34	57	11	32	[11]
Ca-ГАП	300	0,03	82	65	17	[13]
CaMg <sub>2,5</sub> -ГАП	300	0,11	76	29	28	
Ca-ГАП/RWAM	300	0,17	78	28	27	[14]
Ca-ГАП/GF	300	0,13	70	20	23	
Ca-ГАП	325	0,17	75	16	24	
Ca-ГАП	375	0,51	45	34	11	[15]
Cu-Mg-Al (1:69:30)	280	0,13	47	3	37	
Cu-Mg-Al (1:69:30)	280	2,4	8	2	36	[16]

1-ол за атмосферного тиску в проточному реакторі. Це дозволяє отримувати 2-етилгексан-1-ол безпосередньо з етанолу. Найбільший вихід  $C_4$ ,  $C_8$ -спиртів досягається в присутності Mg-Al-оксидних каталізаторів із Mg:Al = 2:1, що зумовлено оптимальним співвідношенням кислотних та основних центрів на їхній поверхні (рис. 4) [11, 12].

Гідроксиапатити (ГАП) кальцію також є перспективними каталізаторами конденсації спиртів, зокрема бутан-1-олу, з подвоєнням вуглецевого ланцюга в проточному режимі (див. табл.). Ми реалізували два шляхи підвищення актив-

ності таких систем та селективності процесу за цільовим продуктом — 2-етилгексан-1-олом: модифікування поверхні лужноземельними елементами [13] і використання активованого вугілля як носія активної фази [14].

Ще один напрям наших досліджень пов'язаний з одержанням з ізобутанолу лінійних ізомерів бутену — мономерів для виробництва пластмас. На основі встановленого впливу кислотно-основних характеристик алюмосилікатних цеолітів різних структурних типів на перебіг процесу перетворення ізобутанолу показано, що наявність на поверхні цеолітів FER



**Рис. 5.** Селективність за продуктами в процесі перетворення ізобутанолу на цеолітних каталізаторах різних структурних типів, конверсія  $\sim 33\%$ ,  $T = 200^\circ\text{C}$  [17]

та MFI сильних кислотних центрів Бренстеда зумовлює високу селективність утворення лінійних бутенів, зокрема для FER — до 78 % (рис. 5) [17]. Розроблено ефективні за м'яких умов (температура  $175^\circ\text{C}$ ) цеолітні (структури MFI) залізісилікатні каталізатори, які забезпечують перетворення ізобутанолу в лінійні ізомери бутену із селективністю на рівні відомих зарубіжних аналогів [18].

Напрями наших подальших досліджень можна окреслити так. Для отримання бута-1,3-дієну, придатного для виготовлення реакційноздатних олігомерів без проведення складних операцій дистиляції продуктів перетворення етанолу, необхідно поліпшити показники селективності за продуктами. При переході від лабораторних досліджень до промислового процесу важливим завданням є проведення досліджень на пілотній установці, яка дозволяє як змодельовувати сам процес виробництва, так і дослідити реальні ресурсні характеристики каталізаторів. Для реалізації виробництва бута-1,3-дієну потрібно розробити технологію виготовлення промислових партій каталізаторів. Дослідження за цим напрямом розпочалися ще до повномасштабного вторгнення РФ, але їх довелося призупинити, оскільки

співробітники відділу каталітичних окисно-відновних процесів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Павло Кириєнко та Іван Ремезовський, вступили до лав Збройних сил України.

Незважаючи на помітні успіхи в досягненні високих показників активності та селективності Mg-Al та Ca-P оксидних систем у процесі конденсації бутан-1-олу в 2-етилгексан-1-ол, стабільність їхньої роботи в часі залишається ключовою проблемою. Поглиблення знань про механізм дезактивації та з'ясування шляхів збільшення часу ефективного роботи каталізатора має важливе значення для його промислового застосування.

Подальші зусилля з удосконалення процесу перетворення ізобутанолу в лінійні ізомери бутену ми плануємо спрямувати на пошук шляхів поліпшення цеолітних каталізаторів за показниками активності, селективності, продуктивності (зокрема, введенням добавок гетероелементів різної хімічної природи).

Викладені в доповіді результати досліджень отримано в рамках виконання проекту «Розроблення каталізаторів нового покоління процесу конверсії біоетанолу в 1,3-бутадиєн для подальшого синтезу реакційноздатних олігомерів як зв'язуючих високоенергетичних композицій» цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» (РК № 0119U101562), який ми реалізували спільно з Інститутом хімії високомолекулярних сполук НАН України; тем фундаментальних досліджень відділу каталітичних окисно-відновних процесів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України (РК № 0118U003270; 0120U101212; 0122U200470); проекту НДР молодих вчених НАН України «Дизайн модифікованих Y-Mg-Si(Al) оксидних каталізаторів для одержання важливих продуктів (1,3-бутадиєну, 1-бутанолу) з біоетанолу» (РК № 0121U111813); гранту НАН України дослідницькій групі молодих вчених «Розроблення нових каталізаторів процесів перетворення одно-, двохатомних (біо)спиртів у важливі дієни, вуглеводні, оксигенати,

інгредієнти фармацевтичних препаратів» (PK № 0124U002117).

Автор висловлює вдячність Національному фонду досліджень України (проект за реєстраційним номером 2021/01/0017 «Дизайн наноконкомпозитних метал-оксидних катали-

заторів окиснювальної конверсії  $C_{1-4}$ -алканів та діоксиду вуглецю з одержанням водню/синтез-газу, цінних органічних сполук» (PK № 0123U102607)) та Консорціуму науково-дослідницької інфраструктури Центральної Європи (CERIC-ERIC) за часткову фінансову підтримку й доступ до наукового обладнання.

## REFERENCES

- Geleynse S., Brandt K., Garcia-Perez M., Wolcott M., Zhang X. The Alcohol-to-Jet Conversion Pathway for Drop-In Biofuels: Techno-Economic Evaluation. *ChemSusChem*. 2018. **11**: 3728–3741. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801690>
- Janssens W., Makshina E.V., Vanelderden P., De Clippel F., Houthoofd K., Kerkhofs S., Martens J., Jacobs P., Sels B.F. Ternary Ag/MgO-SiO<sub>2</sub> Catalysts for the Conversion of Ethanol into Butadiene. *ChemSusChem*. 2015. **8**: 994–1008. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402894>
- Larina O.V., Kyriienko P.I., Soloviev S.O. Ethanol Conversion to 1,3-Butadiene on ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> Catalysts: Effect of ZnO Content and MgO:SiO<sub>2</sub> Ratio. *Catal. Letters*. 2015. **145**: 1162–1168. <https://doi.org/10.1007/s10562-015-1509-4>
- Kyriienko P.I., Larina O.V., Balakin D.Y., Stetsuk A.O., Nychiporuk Y.M., Soloviev S.O., Orlyk S.M. 1,3-Butadiene production from aqueous ethanol over ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub> catalysts: Insight into H<sub>2</sub>O effect on catalytic performance. *Appl. Catal. A Gen.* 2021. **616**: 118081. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118081>
- Kyriienko P.I., Larina O.V., Soloviev S.O., Orlyk S.N., Dzwigaj S. High selectivity of TaSiBEA zeolite catalysts in 1,3-butadiene production from ethanol and acetaldehyde mixture. *Catal. Commun.* 2016. **77**: 123–126. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.01.023>
- Kyriienko P.I., Larina O.V., Soloviev S.O., Orlyk S.M., Calers C., Dzwigaj S. Ethanol Conversion into 1,3-Butadiene by the Lebedev Method over MTaSiBEA Zeolites (M = Ag, Cu, Zn). *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. **5**: 2075–2083. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01728>
- Larina O.V., Shcherban N.D., Kyriienko P.I., Remezovskiy I.M., Yaremov P.S., Khalakhan I., Mali G., Soloviev S.O., Orlyk S.M., Dzwigaj S. Design of Effective Catalysts Based on ZnLaZrSi Oxide Systems for Obtaining 1,3-Butadiene from Aqueous Ethanol. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. **4**: 16600–16611. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05925>
- Kyriienko P.I., Larina O.V., Balakin D.Y., Vorokhta M., Khalakhan I., Sergiienko S.A., Soloviev S.O., Orlyk S.M. The effect of lanthanum in Cu/La(-Zr)-Si oxide catalysts for aqueous ethanol conversion into 1,3-butadiene. *Mol. Catal.* 2022. **518**: 112096. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.112096>
- Larina O.V., Remezovskiy I.M., Kyriienko P.I., Soloviev S.O., Orlyk S.M. 1,3-Butadiene production from ethanol-water mixtures over Zn-La-Zr-Si oxide catalyst. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2019. **127**: 903–915. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01618-5>
- Larina O.V., Kyriienko P.I., Soloviev S.O. Effect of Lanthanum in Zn-La(-Zr)-Si Oxide Compositions on their Activity in the Conversion of Ethanol into 1,3-Butadiene. *Theor. Exp. Chem.* 2016. **52**: 51–56. <https://doi.org/10.1007/s11237-016-9450-1>
- Larina O.V., Valihura K.V., Kyriienko P.I., Vlasenko N.V., Balakin D.Y., Khalakhan I., Čendak T., Soloviev S.O., Orlyk S.M. Successive vapour phase Guerbet condensation of ethanol and 1-butanol over Mg-Al oxide catalysts in a flow reactor. *Appl. Catal. A Gen.* 2019. **588**: 117265. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117265>
- Larina O.V., Valihura K.V., Čendak T. Effect of the cerium modification on acid-base properties of Mg-Al hydroxalocate-derived oxide system and catalytic performance in ethanol conversion. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2021. **132**: 359–378. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01907-4>
- Zikrata O.V., Larina O.V., Valihura K.V., Kyriienko P.I., Balakin D.Y., Khalakhan I., Veltruská K., Krajnc A., Mali G., Soloviev S.O., Orlyk S.M. Successive Vapor-Phase Guerbet Condensation of Ethanol and 1-Butanol to 2-Ethyl-1-hexanol over Hydroxyapatite Catalysts in a Flow Reactor. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. **9**: 17289–17300. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06094>

14. Larina O.V., Zikrata O.V., Shcherban N.D., Yaremov P.S., Rostas A.M., Khalakhan I., Veltruská K., Mali G., Soloviev S.O., Orlyk S.M. Carbon-supported hydroxyapatite hybrid catalysts for butan-1-ol conversion: Effect of the nature of carbon support on process selectivity. *Carbon N.Y.* 2024. **227**: 119272. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119272>
15. Eagan N.M., Moore B.M., McClelland D.J., Wittrig A.M., Canales E., Lanci M.P., Huber G.W. Catalytic synthesis of distillate-range ethers and olefins from ethanol through Guerbet coupling and etherification. *Green Chem.* 2019. **21**: 3300–3318. <https://doi.org/10.1039/C9GC01290G>
16. Raspolli Galletti A.M., Antonetti C., Fulignati S., Licursi D., Dell’Omo S., Benito P., Wilbers E., Heeres H.J. Upgrading bio-butanol in the presence of copper-hydroxalite derived mixed oxides: From batch to continuous flow catalytic process highly selective to butyl butyrate. *Catal. Today.* 2023. **423**: 114288. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114288>
17. Zikrata O.V., Larina O.V., Balakin D.Y., Nychiporuk Y.M., Khalakhan I., Švegovec M., Volavšek J., Yaremov P.S., Soloviev S.O., Orlyk S.M. Influence of Acid-Base Characteristics of Different Structural-Type Zeolites (FER, MFI, FAU, BEA) on Their Activity and Selectivity in Isobutanol Dehydration. *ChemCatChem.* 2024. **2024**: e202400068. <https://doi.org/10.1002/cctc.202400068>
18. Larina O.V., Zikrata O.V., Kurmach M.M., Veltruská K., Krmpotić M., Jakšić M., Shamzhy M., Shvets O.V., Soloviev S.O. M-MFI (M = B, Al, Fe, Ga) zeolite as perspective catalysts for the conversion of isobutanol to linear butenes. In: Proceedings of the 18<sup>th</sup> International Congress on Catalysis (Lyon, France, 2024).

Olga V. Larina

*L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6359-1512>

#### DESIGN OF THE LATEST MULTIFUNCTIONAL CATALYSTS FOR THE PROCESSES OF OBTAINING STRATEGICALLY IMPORTANT ORGANIC PRODUCTS FROM RENEWABLE RAW MATERIALS

According to the materials of report at the meeting of the Presidium of the NAS of Ukraine, July 10, 2024

The scientific report presents the results of development of the latest multifunctional catalysts for the processes of obtaining strategically important organic products, components of motor fuels and polymer materials from renewable raw materials (bio-alcohols). Buta-1,3-diene is an important chemical product necessary for the production of a number of strategic materials. Reactive oligomers, binding high-energy compositions obtained by thermally initiated radical polymerization of buta-1,3-diene, are key components of rocket and aerospace fuels. Currently, Ukraine does not have its own production of buta-1,3-diene, and its import is limited due to the possibility of dual use. In view of the reduction in world oil reserves and the problem of reducing carbon dioxide emissions, the development of methods of obtaining strategically important organic products from renewable raw materials (bio-alcohols) is an important task of today. Ethanol and 2-methylpropan-1-ol (isobutanol), obtained by processing biomass, can be the basis for the production of monomers of synthetic polymers (alkenes, dienes) and additives for motor fuels (butan-1-ol, 2-ethylhexan-1-ol). In L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, a number of effective catalysts for obtaining buta-1,3-diene from ethanol and ethanol-water mixtures is developed, which are not inferior to well-known foreign analogues in terms of their indices (selectivity, productivity). For the first time, the process of gas-phase condensation of butan-1-ol into 2-ethylhexan-1-ol is realized in a flow mode over catalytic Mg-Al-oxide systems. The possibility of sequential transformation: ethanol → butan-1-ol → 2-ethylhexan-1-ol, under atmospheric pressure in a flow reactor is confirmed. This will allow obtaining 2-ethylhexan-1-ol directly from ethanol. Effective under mild conditions (temperature 175 °C) iron silicate zeolite catalysts are developed, which ensure isobutanol conversion into linear isomers of butene with selectivity at the level of known foreign analogues. Further development of physico-chemical principles of creating highly active and selective catalysts for bio-alcohol conversion into monomers of synthetic polymers (alkenes, dienes) and higher alcohols will create the prerequisites for establishing in Ukraine the production of strategically important polymer materials and components of motor fuels from renewable raw materials. This will ensure a decrease in the dependence of domestic industry on importing the specified products and will contribute to the post-war reconstruction of Ukraine.

**Keywords:** catalyst, bio-alcohol conversion, ethanol, butan-1-ol, isobutanol, monomers of synthetic polymers, linear butenes, buta-1,3-diene, components of motor fuels, 2-ethylhexan-1-ol.

**Cite this article:** Larina O.V. Design of the latest multifunctional catalysts for the processes of obtaining strategically important organic products from renewable raw materials. *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2024. (9): 65–72.

<https://doi.org/10.15407/visn2024.09.065>