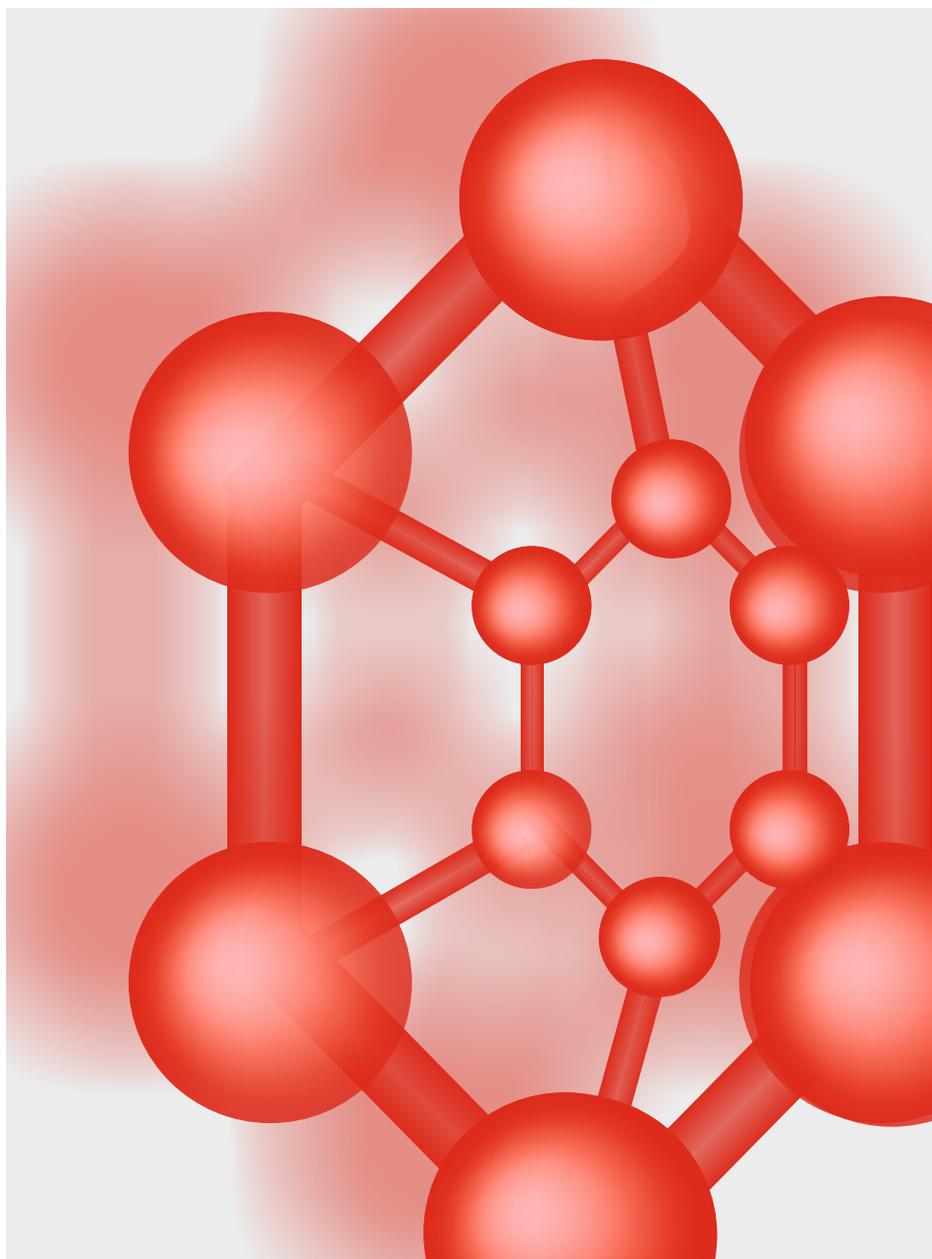


32•2021 ΚΑΤΑΛΙΣ ΤΑ ΗΑΦΤΟΧΙΜΙΑ



КАТАЛІЗ ТА НАФТОХІМІЯ

Збірник заснований в 1994 р.

У Збірнику друкуються матеріали з висвітлення нагальних питань каталізу, розробки нових каталізаторів та технологічних процесів, аналізу фундаментальних і прикладних аспектів сучасної нафтохімії, досягнень основного органічного синтезу на базі вихідної та поновлювальної сировини.

«Каталіз та нафтохімія» приймає до розгляду оглядові та оригінальні наукові статті, що узагальнюють експериментальні та теоретичні дослідження; інформацію щодо проведених конференцій, семінарів; короткі повідомлення, які відповідають тематиці збірника.

Засновники збірника:

Національна академія наук України
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії
ім. В.П. Кухаря НАН України
Національний університет «Львівська політехніка».

Збірник включено до категорії «Б» «Переліку електронних наукових фахових видань» наказ МОН №886 від 02.07.2020 та зареєстровано як наукове фахове видання в якому можуть публікуватись результати дисертаційних робіт на здобуття вчених ступенів доктора та кандидата наук.

Галузі науки: хімічні - наказ МОН України від 15.04.2014 № 455 (перереєстрація 02.07.2020); технічні - наказ МОН України від 26.05.2014 № 642 (перереєстрація 02.07.2020). Спеціальності: 102 - Хімія (02.07.2020); 161 - Хімічні технології та інженерія (02.07.2020).

Збірник зареєстрований в наукометричній системі Google Scholar, внесений до бази даних Crossref, Національної бібліотеки України ім. В. Вернадського, «Наукова періодика України», «Україніка наукова» .

Редакційна колегія

В.В. Брей (головний редактор), С.В. Бойченко, М.М. Братичак, В.О. Зажигалов (заст. головного редактора), О.І. Іваненко, С.Р. Мельник, J. Mrowiec-Białoń, С.М. Орлик, Л.К. Патриляк (заст. головного редактора), Ю.І. Пятницький, J. Ruzkowski, С.О. Соловйов, А.І. Трипольський, К. Fatyeyeva

Відповідальний секретар редакції Н.Ю. Хімач

Адреса редакції: Україна, 02160, Київ-160, Харківське шосе, 50
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України
Телефон/факс (044) 292-01-39; Е-mail: catpet20@ukr.net

Детальну інформацію про «Каталіз та нафтохімія» (ISSN 2707-5769) та статті останніх номерів збірника можна отримати в Інтернеті за адресою: <http://kataliz.org.ua>

Рекомендовано до друку та поширення через мережу Інтернет Вченою радою ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України (протокол № 15 від 13.12.2021 року)

УДК 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.001>

Нова НРРОа технологія одержання пропіленоксиду: від лабораторного реактора до комерційної пілотної установки

І.В. Щуцький¹, В.В. Брей², М.С. Шаранда², Є.В. Каськов¹, О.Ю. Дагаєв¹, І.М. Підсадюк³, А.М. Милін², Є.О. Михайленко¹, О.Ю. Зінченко¹

¹ТОВ «Виробнича група Техінсервіс», пров., Макиївський, 1, Київ, 04114, Україна, net@techinservice.com.ua

²Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164

³ТОВ «Карпатнафтохім», вул. Промислова, 4, Калуш, 77306, Україна, mail@knh.com.ua

Коротко описано розробку НРРОа технології одержання пропіленоксиду з пропілену та пероксиду водню з застосуванням ацетонітрилу, як розчинника, замість метанолу. Лабораторні дослідження включали розробку нового каталізатора та його випробування в проточному реакторі з нерухомим шаром (4-10 см³) каталізатора при 40-550 °С/3.0 МПа. Запропонований каталізатор TIS-1 був синтезований з використанням дисперсного кремнезему Newsil 115 замість традиційного TEOS. На основі визначеного молярного складу реакційної суміші 60% H₂O₂ - пропілен- 85% ацетонітрил та навантаження на каталізатор було розроблено технологію НРРОа для дослідної установки потужністю 2000 т/рік. На початку 2019 року розпочалося будівництво установки НРРОа на олефіновому заводі ТОВ «Карпатнафтохім» у Калуші. Пуск цієї установки відбувся у червні 2020 року. Тобто за дуже короткий термін, через 3 роки після початку лабораторних досліджень. Технологічна схема НРРОа включає епоксидування пропілену, попереднє розділення суміші продуктів, очищення оксиду пропілену, очищення пропілену від пропану, абсорбцію пропілену ацетонітрилом, регенерацію ацетонітрилу. Установка являє собою досить складну інженерну систему, деякі елементи якої працюють як під високим (30 атм.), так і з низьким (0,1 атм.) тиском при температурах від -30 до 150 °С. Зараз установка введена на проектну потужність з виробництвом промислового оксиду пропілену з полімерною чистотою 99.95% без використання традиційного аміаку та гідразину. Витрата 100% H₂O₂ і пропілену на 1 т пропіленоксиду становить 0.68 і 0.75 т відповідно. ТОВ «Карпатнафтохім» має намір побудувати виробництво пропіленоксиду потужністю 130 тис. тонн на рік за технологією НРРОа.

Ключові слова: пропіленоксид, пероксид водню, гетерогенний каталіз, цеоліт TS-1, НРРО процес

Вступ

Пропіленоксид (ПО) відноситься до багатотоннажних продуктів органічного синтезу з світовим виробництвом на рівні 8 млн. тонн/рік [1,2]. Він постійно користується широким попитом, і основну його кількість, до 70% у вигляді олігомерів ПО, використовують при виробництві жорстких і гнучких поліуретанових піни (теплоізоляція, будівельні піни, м'які меблі тощо) [1-3]. Приблизно четверта частина ПО витрачається на виробництво пропіленгліколю і співполімерів з оксидом етилену - пліороніків [1-3]. Оксид пропілену виробляють за трьома основними процесами. Хлоргідринний, «старий» процес базується на пропілені й хлорі, за ним виробляють близько 40% ПО [1-3]. Другий, Халкон процес базується на пропілені та етилбензолі, який

попередньо окислюють повітрям до гідропероксиду. Це дозволяє одержати стирол паралельно з ПО. Замість етилбензолу можна застосовувати ізобутан. Проте, в цих процесах на стадії окиснення утворюються вибухонебезпечні гідропероксиди. В 2008 році компанія Evonik-Uhde запустила найбільш економічно вигідний НРРО (hydrogen peroxide to propylene oxide) процес з використанням пропілену і пероксиду водню. З точки зору атомної ефективності й екологічності, він відповідає тенденціям «зеленої хімії», оскільки перебігає з утворенням ПО та води по реакції $C_3H_6 + H_2O_2 = C_3H_6O + H_2O$. Зараз у світі експлуатується вісім НРРО установок сумарною потужністю 2280 тис. тонн ПО/рік. На всіх діючих установках використовують метанол як необхідний компонент реакційної суміші цього

рідиннофазного процесу, який проводять під тиском у 20-30 атм. і за температур 40-50 °С. Також основним компонентом усіх промислових каталізаторів НРРО процесу є титансилікаліт TS-1 [4-6].

Нафтохімічний комбінат ТОВ “Карпатнафтохім” в Калуші є досить потужним виробником товарного етилену і пропілену через піроліз вуглеводневої сировини, переважно, легких бензи- нових фракцій. Зокрема, в 2020 році було вироблено 200000 тонн етилену та 88000 тонн пропілену. На відміну від етилену, який повністю перероблюється в полівінілхлорид та поліетилен високої густини, весь пропілен експортується в європейські країни. Тому постало питання щодо переробки пропілену на Карпатнафтохімі в більш цінний продукт з широким попитом. На основі маркетингового аналізу було прийнято рішення про організацію власного виробництва оксиду пропілену, який користується постійним попитом, за НРРО технологією з використанням метанолу.

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, який давно співпрацює з ТОВ «Виробнича група Техінсервіс» по розробці нових технологій, зокрема, з переробки біоетанолу [7], запропонував замінити токсичний метанол на доступний ацетонітрил і розробити вітчизняний каталізатор для цього процесу. Метанол, як розчинник в НРРО процесі, забезпечує утворення однофазної реакційної суміші в системі 60% водний розчин H_2O_2 – рідкий пропілен – метанол, що забезпечує перебіг реакції епоксидування, та знімає тепло цієї сильно екзотермічної реакції (53 ккал/моль). Проте, метанол легко утворює з ПО побічні 1- та 2-метоксипропіленгліколи, а також частково окислюється до формальдегіду. Це обумовлює необхідність його регенерації шляхом каталітичного гідрування формальдегіду в окремому реакторі. Основною причиною того, чому ацетонітрил не застосовували в НРРО процесі є утворення азеотропу CH_3CN (80мас.%)– H_2O . Тобто, реакційна суміш розбавляється водою. Свого часу Техінсервіс розробив технологію зневоднення етанолу з застосуванням цеолітних мембранних модулів, яка була апробована в виробництві біоетанолу [7], і тому її планували застосувати в зневодненні азеотропного ацетонітрилу. Таким чином, завдання науковців Інституту та інженерів Техінсервісу полягало в розробці нової технології одержання ПО з застосуванням ацетонітрилу й свого каталізатора епоксидування пропілену.

Експериментальна частина

Лабораторні дослідження епоксидування пропілену пероксидом водню з використанням ацетонітрилу було розпочато в листопаді 2017 року. Робота проводилась за двома напрямками – синтез каталізатора та його тестування в епоксидуванні пропілену 60% пероксидом водню у присутності ацетонітрилу (100-80%) під тиском 30 атм. в інтервалі температур 40 – 50 °С.

Синтез каталізатора

Як вже зазначалось, основним компонентом промислових каталізаторів НРРО процесу є титансилікаліт TS-1 - титанвмісний аналог ZSM-5. Відмінність між НРРО каталізаторами полягає в способі синтезу цього цеоліту та застосування різних зв'язуючих для формування гранул. Суть дії TS-1 полягає в координації молекул H_2O_2 іонами IVTi^{4+} в матриці цеоліту, внаслідок чого на другому атомі кисню індукується позитивний заряд, що і обумовлює його приєднання по подвійному зв'язку пропілену з утворенням епоксидного циклу. Паралельно утворена молекула води не так сильно координується IVTi^{4+} і звільняє активний центр. Розроблений спосіб одержання TIS-1 каталізатора включає дві основні стадії, а саме гідротермальний синтез напівпродукту цеоліту TS-1 і приготування пластичної маси, яка далі формується у гранули з їх подальшим кальцинуванням [8]. Новизною цього способу є застосування дисперсного кремнезему Newsil-115 замість традиційного тетраетоксисилану, як джерела іонів кремнію в синтезі TS-1. Це дозволило значно скоротити час гідротермального синтезу, який проводиться при 150 – 170 °С під власним тиском протягом 40 год в автоклаві з перемішуванням [8]. Прийнятну для практики активність проявляє TS-1 з розмірами кристалів порядку 1 мкм, тому слід чітко дотримувати мольні співвідношення між SiO_2 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ і $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ при приготуванні вихідної реакційної суміші в діапазоні: $\text{Si/Ti}=35 - 40$; $0.1 \leq \text{N/Si} \leq 0.16$; $16 \leq \text{H}_2\text{O/Si} \leq 20$. Як приклад, на рис. 1 наведено СЕМ знімки активного (а) і слабо активного (б) зразків TS-1, відповідність яких до структури MFI підтверджена рентгенофазовим аналізом.

Одержаний порошок TS-1 застосовували для приготування пластичної маси, змішуючи його з Ludox AS-40 та крохмалем у масовому співвідношенні TS-1 : SiO_2 : крохмаль = 10 : 1 : 0.5. Потім з утвореної пластичної маси формували циліндричні гранули 3x3 мм які сушили при 110 °С та кальцинували при 550 °С.

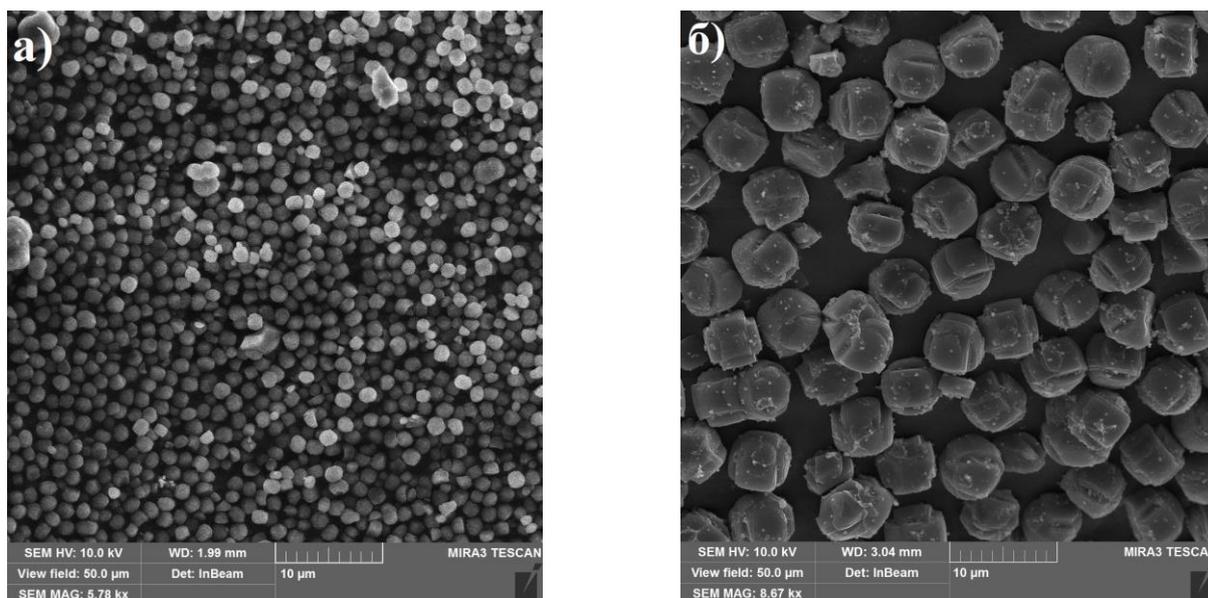


Рис. 1. SEM-знімки активного (а) і слабо активного (б) зразків TS-1.



Рис. 2. Лабораторна установка епоксидування пропілену перексидом водню.

Тестування каталізатора

Тестування каталізаторів здійснювали на лабораторній установці з двома змінними реакторами з нержавіючої сталі з об'ємом каталізатора від 4 до 12 см³ під тиском 2.5-3.0 МПа та в інтервалі температур 40-55 °С (рис. 2).

Проведення експериментів передбачало роботу як з одним реактором, так і з двома послідовними реакторами з роздільною подачею реакційної суміші в кожний реактор. Певні труднощі становило дозування рідкого пропілену, який подавали з балона, встановленого на вагах (± 0.01 г), під надлишковим тиском 3.5 МПа азоту.

Температуру в реакторі підтримували циркуляцією термо-статованої води через його оболонку. Охолоджений розчин перекису водню в ацетонітрилі подавали в реактор за допомогою помпи. Попередньо кислотність цього розчину нейтралізували до рН=6.5 – 7.0 1% водним розчином аміаку. Розділення газового та рідинного потоків на виході з реактора здійснювали в сепараторі за температури -10 °С. Аналіз продуктів здійснювали на хроматографі Agilent Technologies 7820A та ЯМР Bruker Avance 400 спектрометрі на ядрах ¹³C. Залишковий вміст H₂O₂ в продуктах визначали методом йодометрії.

Таблиця 1. Вплив розподілу потоків H_2O_2 в два реактори на ефективність епоксидування пропілену ($50\text{ }^\circ\text{C}$; 3.1 МПа ; $\text{C}_3\text{H}_6/\text{H}_2\text{O}_2 = 6$)

V1/V2	G1/G5	C $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, мас%	C H_2O_2 , мас%	X, %	S, %	H_2O_2 , кг/кгОП
1:1	2:1	9,8	0,25	96	87	0.70
1:1	1:1	9,7	0,33	95	90	0.69
2:1	2:1	9,9	0,28	95	96	0.65
2:1	1:1	9,4	0,36	94	95	0.66
1:2	1:2	9,8	0,27	97	90	0.65

V1/V2 – співвідношення об'ємів TIS-1 каталізатора в першому та другому реакторах;

G1/G5 – співвідношення потоків H_2O_2 в перший та другий реактори; $\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}$ – вміст ПО в рідкому продукті;

$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ – концентрація залишкового H_2O_2 .

Визначення оптимальних умов

Спочатку, при роботі з одним реактором, було визначено такий важливий параметр як мольне співвідношення компонентів реакційної суміші, робота на якій забезпечує селективність за пропіленоксидом на рівні 98-99%. Наступним кроком було визначення оптимального навантаження на каталізатор, яке б забезпечувало 100% конверсію пероксиду водню при високій селективності за ПО. Тут була застосована схема послідовного з'єднання реакторів з роздільною подачею розчину H_2O_2 в CH_3CN в кожному реакторі. Справа в тому, що паралельно з цільовою реакцією епоксидування пропілену перебігає як в кислому, так і лужному середовищі, небажаний розклад пероксиду водню $2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Також, спостерігається реакція Радзишевського $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ з утворенням ацетаміду і кисню. Швидкість цих реакцій пропорційна концентрації пероксиду водню в реакційній суміші, тому її слід підтримувати на досить низькому рівні. Це і досягається роздільною подачею H_2O_2 в два реактори. Як приклад, в таблиці 1 наведено результати по залишковій концентрації H_2O_2 та його питомим витратам на 1 кг ПО при різних потоках в два реактори.

Важливим параметром, що визначає економічну доцільність НРРО процесу, є витрата 100% пероксиду водню на 1 тону пропіленоксиду. Цей показник не повинен перевищувати 0.7 т [3].

При розділенні потоків пероксиду водню в співвідношенні 2 : 1 спостерігається найнижчий його залишковий вміст і найнижча його питома витрата 0.65 кг на 1 кг ПО (табл. 1).

Як правило, продуктивність каталізаторів в НРРО процесі знаходиться на рівні 2.5 - 5 г-моль ПО/кг_{кат}/год. В лабораторному реакторі TIS-1 каталізатор забезпечував вихід ПО на такому ж рівні при конверсії H_2O_2 вище 95%, але при цьому, як розчинник, використовували ацетонітрил, а не метанол.

Основні вихідні дані щодо складу реакційної суміші та часу контакту для проектування пілотної установки потужністю 2000 тонн ОП/рік Інститут передав в Техінсервіс в червні 2018 року. Інженери Техінсервіс розробили оригінальну технологічну схему виробництва пропіленоксиду за новим процесом, який назвали НРРОа (hydrogen peroxide to propylene oxide in acetonitrile) [9]. На початку 2019 року Карпатнафтохім та Техінсервіс уклали конт- ракт і було розпочато будівництво НРРОа установки. Основне обладнання: 3 реактори, 6 ректифікаційних колон, сепаратор, абсорбер, теплообмінники було виготовлено на Гребінківському заводі ТОВ "Виробнича група Техінсервіс". Перший запуск НРРОа установки було здійснено в червні 2020 року (рис. 3). Тобто, в досить стислий термін, через 3 роки від початку лабораторних досліджень.



Рис. 3. НРРОа установка виробництва оксиду пропілену на ТОВ "Карпатнафтохім".

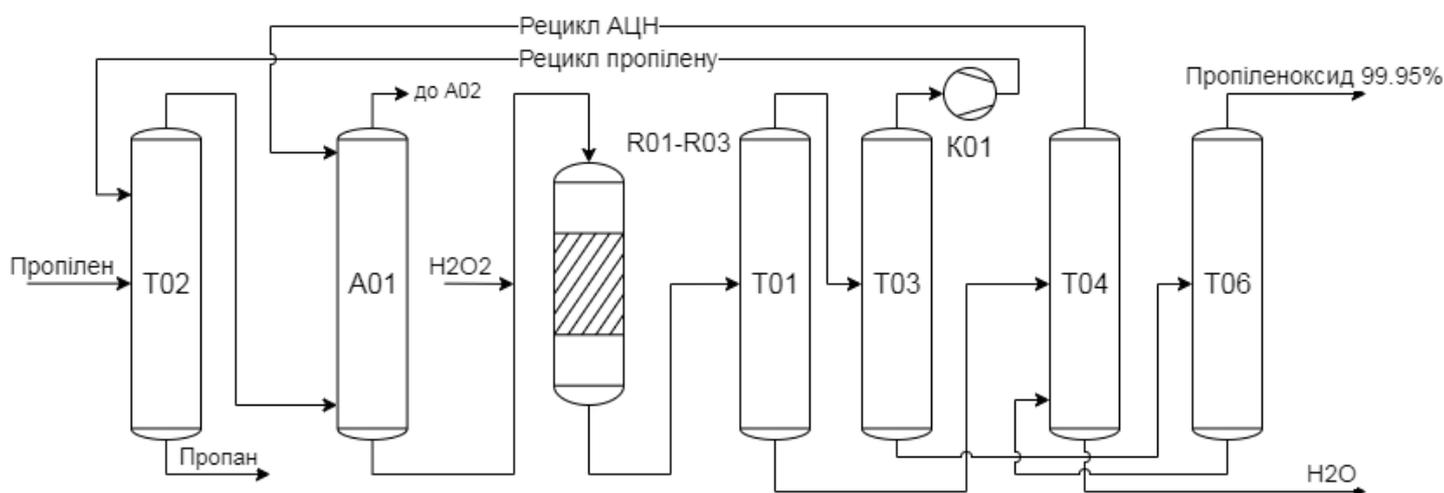


Рис. 4. Технологічна схема НРРОа процесу.

Технологічна НРРОа схема (рис. 4) включає епоксидування пропілену; попереднє розділення продуктової суміші; очистку оксиду пропілену; компримування пропілену; очистку пропілену від пропану; абсорбцію пропілену розчином ацетонітрилу; регенерацію ацетонітрилу. Пропілен під тиском системи надходить в пропан-пропіленову колону T02, де разом з рецикловим потоком пропілену піддається ректифікації для вилучення пропану, який в незначній кількості міститься в сировинному пропілені. Пропілен з верху колони T02 поглинається ацетонітрилом в абсорбері A01. Далі рідка суміш ацетонітрилу і пропілену змішується з 60% перексидом водню і

подається на три реактора R1-R3 під тиском 3.0 МПа. Причому передбачена дозована подача перексиду водню в кожен реактор.

Продуктовий потік з реакторів після теплообмінників дегазується в сепараторі і надходить в колону T01, де відбувається розділення пропілену і ПО від ацетонітрилу та води, які накопичуються в кубі колони. Далі, залишковий пропілен відокремлюється від ПО в колонні T03 і надходить під тиском в колону T02. Так забезпечується рецикл пропілену. Разом з пропіленом до абсорберу A01 надходять несконденсовані гази з сепаратора. Тому для

забезпечення оптимального режиму абсорбції застосовано контур проміжного циркуляційного зрошення. Для попередження утворення вибухонебезпечного середовища в абсорбері при підвищенні концентрації побічного кисню застосована автоматична подача азоту як флегматизатора.

Куб колони T01 надходить до колони регенерації ацетонітрилу T04. Зверху колони в рецикл повертають 85% ацетонітрил. З кубу T04 процесна вода з вмістом ацетонітрилу менш 100 ppm подають на очистку стічних вод. З кубу колони T03 пропіленоксид -сирець надходить, після реактора очистки від альдегідів, в товарну колону T06, де зверху відбирають пропіленоксид з полімерною чистотою у > 99.95%.

НРРОа установка являє собою досить складну інженерну систему, окремі елементи якої працюють як під підвищеним (30 атм.), так і зниженим (0.1 атм.) тиском за температур від -30 до 150 °С. Установка, зокрема, включає крім основного обладнання, системи регенерації каталізатора водяною парою, оборотного водопостачання, чилерної води, азоту високого тиску, зберігання 60% пероксиду водню і товарного ПО, а також сучасну систему пожежогасіння.

До основних завдань виведення НРРОа установки на робочий режим, який тривав більше року, слід віднести оптимізацію режиму роботи каталізатора, визначення терміну його роботи та відпрацювання режиму регенерації каталізатора, підбір реагентів та режимів їх застосування для одержання пропіленоксиду високої полімерної чистоти, а також визначення витрат пропілену та пероксиду водню на 1 т товарного ОП. Протягом цього періоду також були внесені суттєві зміни в початкову технологічну схему. Зокрема, це виключення цеолітних модулів для зневоднення ацетонітрилу, що дозволило знизити енергозатрати виробництва. Вперше в практиці НРРО процесів, для нейтралізації реакційної суміші та очистки ПО від альдегідів не застосовуються токсичні аміак і гідразин.

Установка повністю автоматизована. Здійснюється постійний контроль технологічних параметрів процесу з сигналізацією та блокуванням при критичних параметрах, зокрема, при перевищенні гранично-допустимих концентрацій кисню та інше. Цей контроль базується на датчиках та мікропроцесорних контролерах. Програмне забезпечення ISSN 2707-5796. *Kataliz ta naftohimia. 2021, 32*

роботизованного процесу, а також системи ПАС, виконано підрозділом Techinservice Intelligence. Операторський інтерфейс базується на сучасній SCADA-системі. Крім моніторингу і управління, ця система протоколює дії оператора та забезпечує відображення критичних повідомлень. Зараз установка працює в штатному режимі, її обслуговує 16 працівників, в тому числі 4 оператори, що працюють в дві зміни.

Витрати 100% пероксиду водню і пропілену на 1 т ПО становлять 0.68 та 0.75 т відповідно, що відповідає прийнятим нормам для НРРО процесу [3].

Висновки

В результаті співробітництва інжинірингової компанії ТОА «Виробнича група Техінсервіс» з Інститутом сорбції та проблем ендоекології НАН України розроблено нову вітчизняну НРРОа технологію виробництва пропіленоксиду. Введено в експлуатацію НРРОа установку потужністю 2000 тонн ПО/рік на олефіновому заводі ТОВ «Карпатнафтохім» в м. Калуші. ТОВ «Карпатнафтохім» має намір побудувати виробництво ПО потужністю 130 тис. тонн на рік за технологією НРРОа.

Література

1. Russo V., Tesser R., Santacesaria E., Di Serio M. Chemical and Technical Aspects of Propene Oxide Production via Hydrogen Peroxide (HPPO Process) *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. **52** (3). 1168.
2. Ferrández P. Alternatives for the Production of Propene Oxide (Technische Universiteit Eindhoven, 2015).
3. https://ucpcdn.thyssenkrupp.com/_legacy/UCPthyssenkruppBAIS/assets.files/products___services/chemical_plants___processes/organic_chemicals___petrochemicals/2018-06-06_propylene-oxide-broschuere_zf.pdf
4. Liu, Y., Murata K., Inaba M., Mimura N. Syntheses of Ti- and Al-containing hexagonal mesoporous silicas for gas-phase epoxidation of propylene by molecular oxygen, *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. **309**. 91–105.
5. US Patent № 6756503 J. Teles, A. Rehfinger, P. Bassler, N. Rieber, P. Rudolf. 2004.
6. Sugiyama S., Sakuwa Y., Ogino T., Sakamoto N., Shimoda N., Katoh M., Kimura N.; Gas-phase epoxidation of propylene to propylene oxide on a supported catalyst modified with various dopants, *catalysts* 2019. **9**. 638.

7. Брей В.В., Щуцький І.В. Біоетанол в Україні Вісн. Нац. Акад. Наук Укр. 2016. **6**. 71-76.
8. Патент №142563 Україна. Брей В.В., Щуцький І.В., Милін А.М., Шаранда М.С. Спосіб одержання каталізатора епоксидування пропілену "TIS-1". .2020.
9. Патент №133250 Україна. Щуцький І.В., Галузинський О.Г., Пронько Д.Ю., Брей В.В. Спосіб одержання оксиду пропілену. 2018.

References

1. Russo V., Tesser R., Santacesaria E., Di Serio M. Chemical and Technical Aspects of Propene Oxide Production via Hydrogen Peroxide (HPPO Process) Ind. Eng. Chem. Res. 2013. **52** (3): 1168. <https://doi.org/10.1021/ie3023862>
2. Ferrández P. Alternatives for the Production of Propene Oxide (Technische Universiteit Eindhoven, 2015).
3. https://ucpcdn.thyssenkrupp.com/_legacy/UCPthyssenkruppBAIS/assets.files/products___services/chemical_plants___processes/organic_chemicals___

4. Liu Y., Murata K., Inaba M., Mimura N. Synthesis of Ti- and Al-containing hexagonal mesoporous silicas for gas-phase epoxidation of propylene by molecular oxygen, Appl. Catal. A: Gen. 2006. **309**. 91-105.
5. US Patent № 6756503 J. Teles, A. Rehfinger, P. Bassler, N. Rieber, P. Rudolf. 2004.
6. Sugiyama S., Sakuwa Y., Ogino T., Sakamoto N., Shimoda N., Katoh M., Kimura N.; Gas-phase epoxidation of propylene to propylene oxide on a supported catalyst modified with various dopants, catalysts 2019. **9**. 638.
7. Brei V.V., Shchutskyi I.V. Visn. Nac. Acad. Nauk Ukr. 2016. **6**. 71-76.
8. Patent 142563 Ukraine. Brei V.V. et al. The method of obtaining catalyst of epoxidation of propylene «TIS-1» 21.01.2020.
9. Patent 133250 Ukraine. Shchutskyi I.V. et al. The method of obtaining propylene oxide 12.11.2018.

Надійшла до редакції 06.12.2021 р

New HPPOa technology for propylene oxide production: from laboratory reactor to commercial pilot installation

I.V. Shchutskyi¹, V.V. Brei², M.E. Sharanda², Y.V. Kas'kov¹, O.Yu. Dagaev¹, I.M. Pidsadyuk³, A.M. Mylin², Y.O. Mykhailenko¹, O.Yu. Zienchenko¹

¹Manufacturing Group Techinservice Limited, Makiivskyy Provulok, 1, Kyiv, 04114, Ukraine net@techinservice.com.ua

²Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the National Academy of Sciences of Ukraine ,

13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, brei@ukr.net

³LTD "Karpatnaftochim", Promyslova Str. 1, Kalush, 77306, Ukraine, E-mail: mail@knh.com.ua

The development of HPPOa technology on production of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide with the use of acetonitrile as a solvent instead of methanol is shortly described. Laboratory studies included the development of a new catalyst and its testing in a flow fixed bed (4-10 cm³) reactor at 40-55⁰C/3.0 MPa. Proposed TIS-1 catalyst was synthesized using dispersed Newsil 115 silica instead of traditional TEOS for TS-1 zeolite obtaining. Silica Ludox 40 and starch were used in the synthesis of TIS-1 catalyst also. On the basis of determined molar composition of reaction 60% H₂O₂ - propylene- 85% acetonitrile mixture and a load on catalyst the HPPOa (hydrogen peroxide to propylene oxide in acetonitrile) technology for a pilot installation with capacity of 2000 t/y has been developed. The main equipment – 3 reactors, 6 distillation columns, absorber, heat exchangers were made in Ukraine by Techinservice Manufacturing Group Ltd. At the beginning 2019, the construction of HPPOa installation at the olefin plant of Karpatnaftochim Ltd in Kalush began. The first start of this installation took place in June 2020. That is, in a very short time, 3 years after the start of laboratory tests. Technological HPPOa scheme includes epoxidation of propylene, preliminary separation of the product mixture, purification of propylene oxide, propylene compression, purification of propylene from propane, absorption of propylene with acetonitrile, regeneration of acetonitrile. The installation is a rather complex engineering system, some elements of which operate under both high (30 atm) and low (0.1 atm) pressure at temperatures from -30 to 150⁰C. Now the installation is brought to design capacity with the production of commercial propylene oxide with a polymeric purity of 99.95% without the use of traditional ammonia and hydrazine. Fully automated installation is serviced by 4 operators working in two shifts. Consumption of 100% H₂O₂ and propylene per 1 ton of propylene oxide consists 0.68 and 0.75 tons, respectively. Ltd "Karpatnaftochim" intends to build a facility for production of propylene oxide with a capacity of 130,000 tons per year using HPPOa technology.

Keywords: propylene oxide, hydrogen peroxide, heterogeneous catalysis, zeolite TS-1, HPPO process

УДК 544.478-03:544.476.2:544.478.023.5

<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.009>

Активні центри каталізаторів окисно-відновлювальних процесів

Г.Р. Космамбетова

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
03028 Київ-28, проспект Науки, 31 kosmambetova@ukr.net

Розглянуто розвиток уявлень про структуру активного центру твердофазних каталізаторів, починаючи від робіт Х. Тейлора до сучасного розуміння складної та багаторівневої структури каталітичних систем. Проаналізовано основні типи активних центрів каталізаторів окисно-відновлювальних процесів глибокого, селективного та вибіркового перетворення. Показано, що для кожного типу реакцій, незалежно від хімічної природи компонентів каталізатора, структура активного центра характеризується певними спільними ознаками та визначає напрямок перетворення. Особливу увагу приділено структурі активних центрів, сформованих за типом ізольованого активного центра ("single site isolation"), які дозволяють досягти високої селективності каталітичних процесів в напрямку створення цільових продуктів і забезпечити протікання нових реакцій. Зокрема, реакція окиснювального карбонілювання метану в оцтову кислоту вперше була проведена в газовій фазі з використанням як окисника молекулярного кисню та каталізаторах, активні центри яких являли собою ізольовані іони Rh^{3+} у складі селенохлоридів родію. Окремий тип активних центрів представлено атомами, розташованими на границях розділу кристалітів, які виникають внаслідок міжфазної взаємодії між компонентами каталізатора: носієм, активним компонентом, модифікатором, а також границями між однорідними нанокристалітами в агломерованих системах. Показано, що важливу роль у прояві каталітичних властивостей відіграє доступність активних центрів для реагентів, яка обумовлена просторовою структурою каталізаторів. Прикладом таких каталітичних систем є цеоліти, металоорганічні сполуки (MOF), мезоструктурні оксиди, в яких активні центри розташовуються всередині порожнини каналів. Основна стратегія досліджень в галузі створення удосконалених каталізаторів спрямована на розроблення методів синтезу каталітичних матеріалів, у яких забезпечується як утворення максимальної кількості активних центрів, так їх доступність для реагентів і подальше селективне перетворення в цільові продукти. Конструювання таких систем є комплексним завданням, яке ґрунтується на встановленні кореляційних залежностей між складом, структурою і розмірними характеристиками каталітичних матеріалів.

Ключові слова: каталіз, каталізатори, активні центри, окисно-відновлювальні процеси

Вступ

Розвиток уявлень про структуру активного центру каталізаторів

Поняття активного центру є ключовим у каталізі. Ідея про активні центри, як особливі ділянки поверхні, на яких відбувається перебіг каталітичної реакції була вперше висловлена Х. Тейлором у 1925 році [1]. Існуючі на той момент прилади для дослідження властивостей твердих речовин не дозволяли отримати інформацію про їх структуру та стан поверхні, але вже тоді Тейлором була висловлена ідея, про те, що висока каталітична активність дисперсних матеріалів обумовлена неоднорідністю їх поверхні. Він припустив, що тільки деякі ділянки поверхні металів проявляють каталітичну активність, оскільки кількість центрів, де відбуваються стадії, які визначають швидкість каталітичної реакції,

набагато менша від загальної кількості центрів, доступних для адсорбції реагентів. Зіставлення структурних характеристик поверхневих центрів різних каталізаторів зі швидкостями реакцій показало, що розрив хімічних зв'язків спостерігається лише на певних ділянках поверхні, які він назвав «активними центрами». Можна відзначити, що саме з цього моменту виникли перші уявлення про каталіз, як про специфічне явище, що відбувається на молекулярному рівні [2]. На підставі уявлень про активні центри було запропоновано кілька теорій щодо природи каталізу і механізму дії каталізаторів. Відповідно до теорії проміжних поверхневих сполук, що була запропонована Полянї і Евансом [3], на активних центрах відбувається активована адсорбція реагуючих молекул, яка призводить до розриву зв'язків між атомами і утворення проміжного

комплексу з атомами каталізатора. Уявлення про проміжні комплекси та активні центри лягли в основу базових теорій гетерогенного каталізу: теорія активних ансамблів М.І. Кобозєва, ланцюгова теорія М.М. Семенова і В.В. Воеводського, мультиплетна теорія О.О. Баландіна. В теорії Н.І. Кобозєва було висловлено припущення, що каталітичні властивості проявляють окремо розташовані атоми або сукупності невеликого числа атомів - «активні ансамблі», які формуються при нанесенні каталітично активного металу на інертний носій [4]. У мультиплетній теорії каталізу О.О. Баландіна визначальну роль в прояві каталітичної дії виконує структурна відповідність відстаней між атомами в молекулах реагентів і параметрами кристалічної решітки каталізатора [5].

В даний час, за пропозицією комісії IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) для поняття активний центр використовується наступне визначення: активний центр каталізатора – атом або група атомів (іонів) каталізатора, при взаємодії яких з молекулами (іонами, радикалами) реагентів або інтермедіатів відбувається прискорення хімічних реакцій [6].

Для твердофазних каталізаторів поняття «активні центри» найчастіше застосовується до центрів адсорбції, на яких адсорбція і каталіз відбуваються з максимальними величинами константи швидкості і мінімальними енергіями активації, тобто активний центр поєднує в собі функції адсорбційного і каталітичного центрів [7]. Часто активний центр твердофазного каталізатора складається не з одного атома, а з ансамблю атомів, тому для позначення таких складних центрів деякі автори використовують поняття «каталітично активний простір» [8].

Прискорення хімічних реакцій в присутності каталізатора здійснюється за рахунок зниження потенційного бар'єру, необхідного для розриву міцних хімічних зв'язків шляхом утворення активованого комплексу (інтермедіата), що складається з атомів каталізатора і молекул реагентів [9]. Протягом існування такого активованого комплексу відбувається локальна структурна перебудова поверхні, що полегшує формування нових хімічних зв'язків і утворення продуктів реакції. Десорбція продуктів призводить до руйнування комплексу і, відповідно, до можливості здійснення нового циклу каталітичної реакції.

Окисно-відновні реакції відбуваються на поверхні металів або напівпровідників, здатних передавати або приймати неспарені електрони від реагуючих молекул [10]. Відповідно, для таких реакцій, найпростішим типом активного центру є атоми на поверхні металу. В більшості випадків перехідні метали за своїми каталітичними і

адсорбційними властивостями значно перевершують всі інші, що обумовлено наявністю в них d-електронів [11]. Активними центрами адсорбції та каталізу на перехідних елементах є координаційно-ненасичені атоми поверхні твердого тіла з недобудованими d-орбіталями.

Серед напівпровідників каталітичну активність виявляють сполуки елементів VI групи періодичної системи (O, S, Se) з перехідними металами. Зазвичай це оксиди, рідше сульфідні метали. Каталітичні властивості таких речовин визначаються наявністю у атомів перехідних металів декількох ступенів окиснення, що полегшує перенесення електрона від активного центра до реагента в процесі його активації. Більш високу каталітичну активність виявляють оксиди металів зі змінною валентністю. Важливим чинником, що визначає каталітичну активність оксидів, є координація металу і кристалічна структура оксиду [12].

Активні центри каталізаторів глибокого, селективного та вибіркового перетворення

У реакціях глибокого окиснення вуглеводнів і кисень-вмісних сполук більш активними є оксиди, в яких катіон металу знаходиться в октаедричному оточенні аніонів кисню. У такій координації енергія зв'язку метал-кисень нижча, ніж в тетраедричній, що полегшує відрив кисню ґратки, який є лімітуючою стадією реакцій глибокого окиснення. Саме тому у реакціях глибокого окиснення активними є каталізатори на основі оксидів 3-d металів: кобальту, міді, марганцю, заліза, хрому, нікелю, а також змішані оксиди структури шпінелі і перовскіту на основі таких металів [13, 14]. Високу каталітичну активність у реакціях глибокого окиснення виявляють нанесені системи на основі благородних металів. У роботі [15] показано, що каталізатори, в яких активні центри представлені парою Pt-Pd у співвідношенні 1:1 активніші в глибокому окисненні толуолу, ніж чистий Pd, нанесений на мезопористий оксид алюмінію.

Для процесів парціального окиснення та дегідрогенізації вуглеводнів більш прийнятні оксиди з високою енергією зв'язку метал-кисень. До такого типу відносяться каталізатори на основі оксидів ванадію, вольфраму, молібдену, нікелю для процесів парціального окиснення метану в кисень-вмісні сполуки та окиснювального дегідрування вуглеводнів [16]. Активними центрами оксидних каталізаторів окисно-відновних реакцій можуть бути також кисневі вакансії, які виникають через дефекти в структурі або наявності домішок [17]. Для активації великих молекул, наприклад, вуглеводнів з довгим вуглецевим ланцюгом відбувається багаточентрова адсорбція і,

відповідно, активний центр включає не один, а декілька атомів, об'єднаних в ансамбль [18].

Каталізатор може включати декілька видів активних центрів, що дозволяє йому брати участь у кількох хімічних реакціях. Центри, активні в одній реакції, можуть не виявляти активності в іншій. Як правило, активні центри формуються на стадії приготування каталізатора та безпосередньо під час каталітичного процесу. Наприклад, оксиди нікелю і молібдену, як каталізatori гідродесульфування, в процесі каталізу відновлюються і перетворюються в сульфіди, які багатозазво збільшують швидкість реакції [19].

Каталізатор може втрачати активність і селективність, якщо активний центр зазнає будь-яких змін складу або структури, блокування продуктами реакції (приклад, закоксування каталізаторів нафтопереробки) [20]. Інший фактор зниження активності каталізатора пов'язаний зі зменшенням кількості активних центрів в результаті спікання або міграції частинок активної фази.

Важливий момент для вирішення проблеми селективності полягає у створенні заданої структури активного центру, що забезпечує перебіг реакції в бік утворення цільових продуктів [21]. Існує ще низка важливих факторів, які необхідно враховувати при розробленні селективних каталізаторів: реакційна здатність вихідних реагентів і продуктів реакції, локальне оточення активного центру, розмір і форма наночастинок активного компонента, взаємодія між наночастинами активного компонента і носія, умови проведення реакції [22]. Складність реакцій селективного перетворення алканів у кисень-вмісні сполуки обумовлена більш високою реакційною здатністю продуктів реакції у порівнянні з вихідними речовинами. В результаті, продукти реакції, які утворюються на поверхні каталізаторів, зазнають подальшого окиснення до CO_2 , не встигаючи залишити зону реакції. Для ускладнення доокиснення продуктів Р. Граселлі запропонував певну структурну організацію поверхні каталізатора, що являє собою ізольовані активні центри, просторово віддалені один від одного – «single site isolation» [23]. Такі ізольовані активні центри можна розглядати як аналоги активних центрів гомогенних каталізаторів, у яких активація реагентів відбувається шляхом їх впровадження в координаційну сферу центрального атома [24]. Прогрес у цій області перш за все пов'язаний із застосуванням функціональних наноматеріалів, зокрема, молекулярних сит, в структуру яких інкорпоровані іони активних металів, а також металорганічних сполук (MOF, metal-organic framework) [25-26]. Досягненню високої селективності гетерогенно-каталітичних процесів з використанням каталітичних систем, які містять

ізольовані активні центри, присвячені оглядові роботи [27-29]. Такий підхід до створення селективних каталізаторів відкриває можливості до реалізації нових каталітичних маршрутів. Автори [30] вперше здійснили газофазну реакцію окиснювального карбонілювання метану в метилацетат з використанням як окисника закису азоту. Активні центри реакції являли собою ізольовані іони Rh^{3+} , інкорпоровані у структуру FePO_4 у процесі синтезу каталізатора [31]. Нами реакція окиснювального карбонілювання метану в оцтову кислоту вперше була проведена в газовій фазі з використанням як окисника молекулярного кисню та каталізаторів на основі продуктів терморозкладу селенохлоридів родію [32-33]. Показано, що незважаючи на структурну перебудову сполук у процесі термодеструкції, селенохлоридні містки між атомами родію зберігаються у вихідному селенохлориді родію $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$, продукту його терморозкладу $\text{Rh}_3\text{Se}_5\text{Cl}$, а також у каталізаторах на вуглецевих носіях [34]. В основі таких структур лежить кубаноподібне ядро $[\text{Rh}_4(\mu_3\text{-Se})_4]$, яке зберігається навіть за підвищення температури розкладу до 700°C (рис.1).

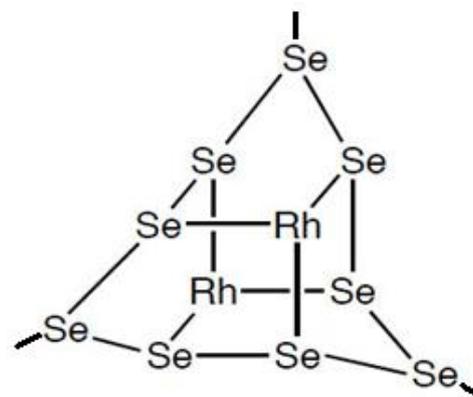


Рис.1. Фрагмент кубаноподібного ядра $[\text{Rh}_4(\mu_3\text{-Se})_4]$ в структурі селенохлоридів родію.

Дослідження ванадій- та молібден-вмісних кремнеземів та мезопористих молекулярних сит SBA-15 і MCM-41, показало, що синтезу оцтової кислоти та її похідних сприяє не тільки певна структурна організація активного центру а також пориста структура каталізатора. Зокрема, встановлено, що $\text{C}_2\text{-C}_3$ -оксигенати утворюються на ванадій- та молібден-вмісних молекулярних ситах SBA-15 і MCM-41, активні центри яких представлені інкорпорованими в їх структуру атомами ванадію і молібдену (рис.2. а, б), а розмір пор 3-4 нм створює просторові обмеження для зростання вуглецевого ланцюжка з утворенням C-C зв'язку [35].

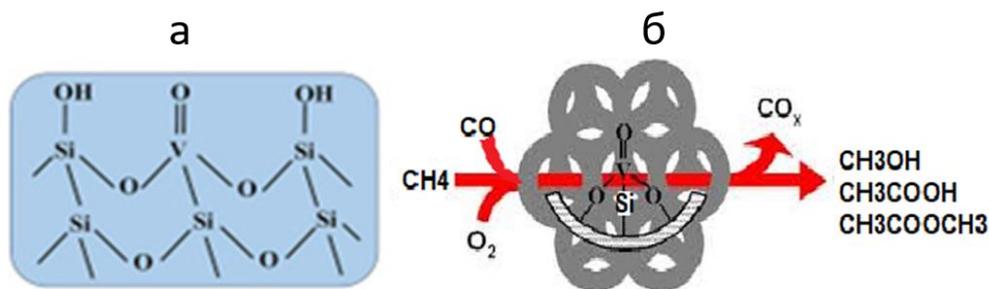


Рис.2. Структура активного центру на поверхні V-MCM-41 (а), та схема утворення оцтової кислота та її похідних у порах V-MCM-41 (б).

Показано, що конструювання атомно дисперсних металевих каталізаторів для реакції електровідновлення кисню є перспективним підходом для досягнення ефективного перетворення енергії. Зокрема встановлено, що темплатний синтез вуглецевої матриці, допованої азотом та сіркою, з ізольованими активними атомами заліза призводить до утворення каталізатора, більш ефективного у порівнянні з промисловим каталізатором Pt/C [36].

Особливий тип активних центрів представлено атомами, розташованими на границях розділу кристалітів, які бувають двох типів [37]. Перший є міжфазною границею між окремими компонентами каталізатора, носієм, активним компонентом, модифікатором. Другий – границя між однорідними нанокристалітами в агломерованих системах [38]. Такий тип називають ще границями зерен [39]. Структура границь залежить перш за все від взаємної орієнтації сусідніх кристалів і типу міжатомної взаємодії. Атомна щільність міжзеренних границь на 20-40% менша від щільності нанокристалітів, що є результатом невідповідності структур різних нанокристалітів, розгорнутих хаотично відносно один одного. У наближенні до сферичної форми зерна, що має діаметр d і товщину границі розділення δ , частка міжзеренних границь розділення в загальному об'ємі частинки дорівнює [40]:

$$\Delta V/V = \left[\frac{\pi}{6} d^3 - \frac{\pi}{6} (d - 2\delta)^3 \right] \left(\frac{\pi}{6} d^3 \right)^{-1} \sim \frac{6\delta}{d}$$

За товщини границі розділення у 3–4 атомних моношари (0,5–1,5 нм), і середньому розмірі зерна 10–20 нм на поверхневий шар припадає до 50% всієї речовини. Міжзеренні границі чітко ідентифікуються методом електронної мікроскопії високої роздільної здатності, як це показано на рис.3 на прикладі наноматеріалу складу $Zr_{52}Ti_6Al_{10}Cu_{18}Ni_{14}$ [40].

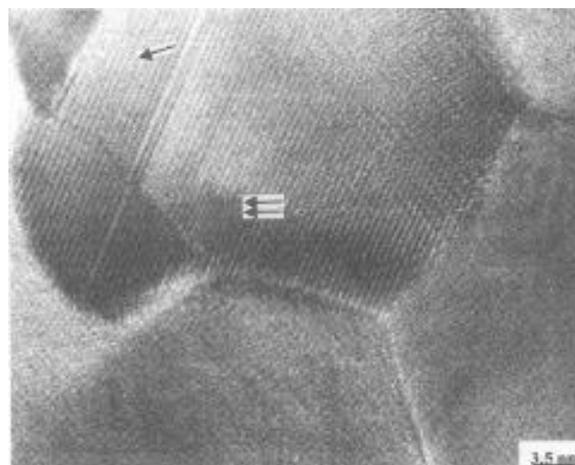


Рис. 3. ПЕМ ВР зображення границь розділення в наноматеріалі складу $Zr_{52}Ti_6Al_{10}Cu_{18}Ni_{14}$ [40].

У наноматеріалах з розміром зерен від 10 до 100 нм міжзеренні границі містять від 10 до 50% атомів нанокристалічного твердого тіла [41]. В нанорозмірних каталізаторах частка атомів, розташованих на границях розділення є значною, але такий тип активних центрів найменш досліджений у гетерогенному каталізі. Є лише декілька робіт, в яких обговорюються активні центри, розташовані на міжзеренних границях. Зокрема показано, що окрім розміру, форми та наявності граней з низькокоординуваними атомами на каталітичну активність монодисперсних наночастинок платини у реакції відновлення нітрофенолу впливає агломерація наночастинок [42]. Встановлено, що швидкість реакції на наночастинках платини, що з'єднані у ланцюжки, істотно вища, порівняно зі швидкістю на ізольованих наночастинках платини на носії. Автори пояснюють отриманий результат великою кількістю міжзеренних границь між наночастинками платини, які зв'язані у ланцюжки. Висока каталітична активність у реакції окиснення метану нанесених нанорозмірних перовскитів $(La-Ce)(Fe, Mn, Co, Pd)O_3$, також обумовлена формуванням міжзеренних границь між окремими

нанокристалітами, які полегшують міграцію кисню в об'ємі каталізатора (рис.4) [43].

В оксидних системах формування міжзеренних границь полегшує міграцію кисню в об'ємі каталізатора і підвищує його активність в окисно-відновних реакціях. На прикладі ітрій-стабілізованого діоксиду цирконію (YSZr) показано, що при переході в наноструктурований стан його каталітична активність в реакції окиснення монооксиду вуглецю підвищується у 2-3 рази. Це обумовлено не лише розміром частинок у нанометровому діапазоні, але й досягненням певного способу організації частинок в наносистемі та формуванням міжзеренних границь, тобто морфологічними змінами [44]. За даними ПЕМ (просвічуючої електронної мікроскопії) формуванню міжзеренних границь в структурі YSZr сприяє підвищення температури прожарювання до 800-1000°C (рис.5).



Рис. 4. Міжзеренні границі в наночастинках перовскитів (La-Ce)(Fe, Mn, Co, Pd)O₃ [43].

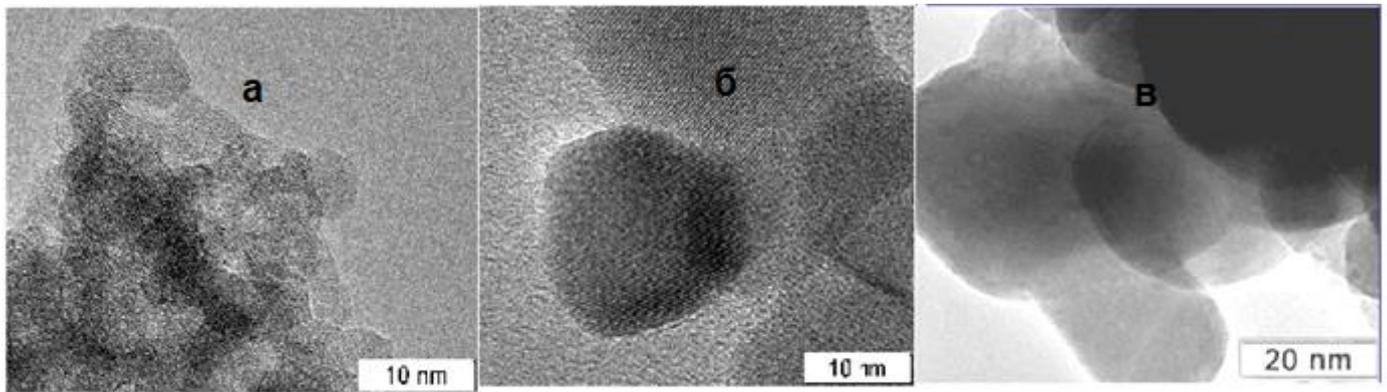


Рис.5. ПЕМ зразків YSZr прожарених за температур 300 °C (а), 800 °C (б), 1000 °C (в).

Швидкість окиснення CO на зразках YSZr зростає зі збільшенням розміру наночастинки та ступеня їх агломерації внаслідок формування за підвищення температури прожарювання кисневих містків розташованих у міжзеренних границях – активних центрів реакції окиснення CO (рис. 6). Найвища швидкість окиснення CO спостерігалась на каталізаторах YSZr -1000 [45].

Активні центри в зонах міжфазної взаємодії виникають в результаті сильної взаємодії компонентів каталізатора, як правило, активного компонента і оксидного носія. Відповідно до визначення, даного в роботі [46], ефектом сильної взаємодії метал-носій (СВМН) називається група явищ, що призводять до зміни електронних і структурних властивостей нанесених металевих частинок, що супроводжується відповідними змінами адсорбційних і каталітичних (швидкість реакції, селективність) характеристик. Зміни електронних і структурних властивостей призводять до прояву синергетичного ефекту та підвищення активності і селективності каталі-

затора, що викликані формуванням активних центрів у зоні контакту неоднорідних фаз [47].

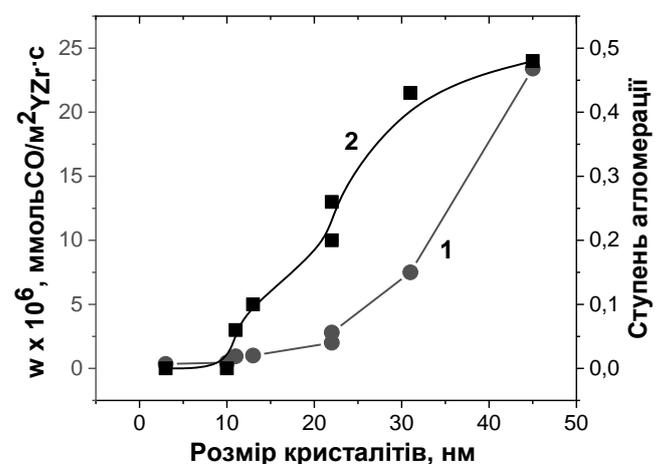


Рис.6. Залежність швидкості окиснення CO (1) та ступеня агломерації (2) наночастинки у каталізаторах YSZr -300-1000 від їх розміру [45].

Ефект СВМН зазвичай проявляється на носіях с відновлювальними властивостями: TiO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 , V_2O_5 [48]. СВМН грає важливу роль у прояві каталітичної активності та стабільності нанорозмірного золота нанесеного на поверхню носія. Наночастинки золота, нанесені на оксидні носії, такі як TiO_2 , Fe_2O_3 і CeO_2 , мають значну вищу активність у реакціях окислення, в порівнянні з нестабілізованими наночастинками золота [49-50]. Важливість взаємодії між золотом і оксидним носієм була продемонстрована в роботі [51]. На прикладі окисно-відновних реакцій: окиснення CO , реакції водяного зсуву та парціального окиснення пропану показано, що активними центрами всіх трьох реакцій є зони контакту золота з оксидним носієм. На підставі експериментальних даних, отриманих трансмісійною ІК спектроскопією, результатів каталітичних досліджень і розрахунку електронних структур в рамках теорії функціонала щільності (DFT – Density function theory) було запропоновано структуру активного центру каталізатора Au/TiO_2 [52]. Показано, що важлива стадія активації кисню відбувається шляхом переносу заряду від золота до антизв'язуючої $2p^*$ орбіталі кисню O_2 внаслідок взаємодії в зоні контакту центрів Au-Ti^{4+} зі створенням проміжного активованого комплексу Au-O-O-Ti^{4+} . На активних центрах, розташованих по периметру наночастинки золота адсорбований кисень здатний безпосередньо реагувати з адсорбованим CO вже за температур нижче 130 К. У той же час відзначається що CO , міцно адсорбований на інших ділянках золота, не активний до 120 К, внаслідок дифузійних обмежень, що не дозволяють йому мігрувати до контактних зон, на яких активується кисень. У цій же роботі було продемонстровано, що окиснення водню і парціальне окиснення оцтової кислоти відбувається за участю кисню, активованого також на ділянках золота, розташованих по периметру наночастинки.

Залежність активності в реакції окислення CO каталізаторів $\text{Au}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ від величини периметру наночастинки золота з носієм вивчена в роботі [53]. Розмір наночастинок золота варіювався в діапазоні 2-20 нм і регулювався вмістом золота на носії від 0,95 до 4,5%, а також методом приготування. На думку авторів, механізм окиснення CO на нанорозмірному каталізаторі $\text{Au}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ принципово відрізняється від механізму на каталізаторі Au/TiO_2 , зокрема адсорбція кисню на $\text{Au}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ відбувається на атомах заліза, розташованих по периметру контактної зони наночастинки золота і носія або ж на сусідніх кисневих вакансіях.

Визначальна роль в активації реагентів атомів активного металу (або оксиду металу),

розташованих місцях їх контакту з носієм, виявлена для наночастинок золота, нанесених на оксид цинку, вуглецевий носій і германій [54-56]. У випадку нанорозмірного паладію, нанесеного на оксид алюмінію показано, що незважаючи на те, що цей носій не є відновлюваним оксидом, більш висока активність центрів, розташованих по периметру наночастинки паладію обумовлена більш високою міцністю зв'язку CO -метал на поверхні наночастинки, в порівнянні з ділянками паладію, що знаходяться в контакті з носієм та гальмують перебіг реакції окиснення CO [57].

Для того, щоб виявити вплив координації атомів, розташованих по периметру наночастинок на їх активність були вивчені каталітичні властивості в реакції окислення CO модельних каталізаторів на основі нікелю, паладію і платини, нанесених на діоксид церію [58]. Були розроблені регульованим розміром наночастинок, вузьким розподілом за розмірами та однаковою формою. Варіюючи природу поверхнево-активної речовини та температуру термічної обробки були отримані наночастинки малого, середнього і великого розміру: для нікелю від 4 до 12 нм, для паладію від 2,5 до 6,3 нм, для платини від 1,6 до 2,9 нм (рис.7).

Отримані монодисперсні наночастинки стабілізували в розчині толуолу, а потім адсорбували на поверхню діоксиду церію і прожарювали на повітрі за 300 °С для видалення органічних речовин. Вміст металу в каталізаторах у всіх випадках було однаковим і становив 0,5%. При оцінці частки атомів на певних ділянках наночастинки виходили з відомого факту, що для будь-якого твердого кристалічного тіла, відмінного від кулі, кількість атомів на грані наночастинки відноситься до його діаметру як d^{-1} , на ребрах як d^{-2} , а на вузлах кристалічної решітки як d^{-3} . Експериментальні дані найкраще узгоджуються з ситуацією, коли активними центрами є атоми металів, розташовані в вузлах кристалічної решітки наночастинки. Це може бути пов'язано з тим, що такі центри мають більш низьку координацію в порівнянні з центрами, розташованими на гранях і ребрах. Відзначається, що отримані залежності активності не впливає співвідношення CO і кисню в газовій фазі.

Таким чином, узагальнюючи дані про внесок в каталітичну активність центрів, розташованих на границі наночастинки активного металу і носія можна зробити висновок, що даний ефект можна розглядати як вторинний розмірний ефект. Він проявляється, коли між активним компонентом і носієм спостерігається сильна взаємодія, яка сама по собі так само залежить від розміру наночастинок. Іншим розмірзалежним фактором, який впливає на каталітичну активність центрів, локалізованих по периметру нано-

частинок, є їх локалізація. Так само, як і на поверхні наночастинки, атоми розташовані по периметру

характеризуються більш низькою координацією і тому активніші в каталізі.

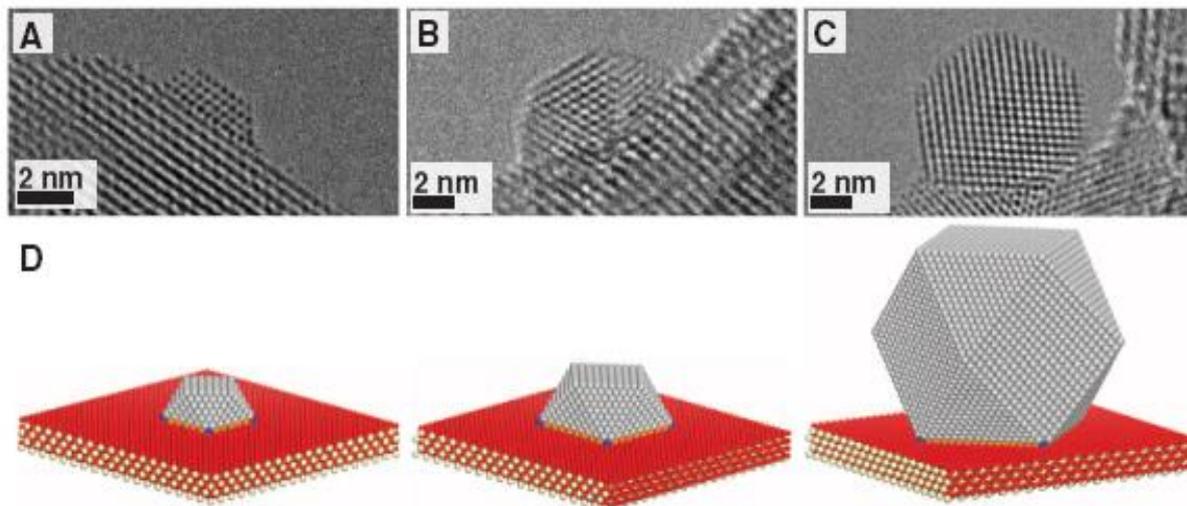


Рис.7. Малі, середні та великі наночастинки платини на поверхні діоксиду церію [58].

Зазначимо, що особливістю фаз взаємодії каталітично активного металу і оксидного носія може бути генерування «гарячих» електронів в екзотермічній каталітичній реакції. На прикладі наночастинок срібла, нанесених на напівпровідниковий оксидний носій, було показано, що завдяки перенесенню таких «гарячих» електронів від металу до напівпровідника полегшується адсорбція і десорбція реагентів [59].

Яскравим прикладом прояву ефекту СВМН є оксидні мідно-церієві каталізатори, що виявляють високу каталітичну активність в окисно-відновних процесах окиснення CO, глибокого окиснення органічних сполук, відновлення оксидів азоту [60-62]. За своїми каталітичними властивостями у

процесі вибіркового окиснення CO (PROX – preferential CO oxidation) оксидні мідно-церієві каталізатори перевершують системи на основі благородних металів, за винятком золотовмісних систем [63]. Високу активність і вибірково селективність мідно-церієвих каталізаторів пов'язують з проявом синергетичного ефекту, обумовленого контактом активних центрів: активацією CO на Cu^{m+} ($m = 1, 2$) і наявністю близько розташованого центру активації кисню Ce^{n+} ($n = 3, 4$) у складі нестехіометричного діоксиду церію. В результаті взаємодії оксидів міді і церію в місці їх контакту обидва компоненти легко відновлюються та окислюються:



забезпечуючи тим самим високі показники (активність, селективність) оксидних мідно-церієвих каталізаторів у PROX-процесі [60].

Кисневі вакансії, які генеруються в результаті такої взаємодії, виконують роль центрів активації кисню, прискорюючи стадію окиснення CO. Присутність міді в різних станах окиснення в мідь-церієвих каталізаторах виявлено за допомогою рентгено-фотоелектронної спектроскопії [61, 64]. Формування контактних зон між CuO і CeO_2 підтверджено DRIFTS и XANES методами [65].

Нами для створення селективних оксидних каталізаторів вибіркового окиснення CO у надлишку водню (PROX) запропоновано підхід, що полягає в інтегруванні нанофазних компонентів

оксидів міді, церію та оксидного носія певних розмірів у просторово-організовану систему, яка забезпечує утворення максимальної кількості активних центрів – зон міжфазної взаємодії оксидів міді і церію [66]. Незалежно від природи носія, активний центр каталізатора повинний включати близько розташовані центри активації CO й кисню, міцно зв'язані між собою в результаті сильної взаємодії. Це забезпечує перебіг цільової реакції окиснення CO і виключає побічну реакцію окиснення водню. Використання носія дозволяє підвищити ефективність каталізатора шляхом стабілізації діоксиду церію у високодисперсному стані, киснева ємність якого збільшується зі зменшенням розміру наночастинок, а крім того значно знизити вартість каталізатора завдяки

зменшенню кількості дороговартісного діоксиду церію. Доведено, що в залежності від хімічної природи носія, активність нанесених мідьвмісних каталізаторів в реакції зменшується в наступному ряду: $ZrO_2 > Al_2O_3 > MnO_2 > TiO_2$ [67]. При дослідженні фізико-хімічними методами РФА, РФЕС, XANES та EXAFS оксидних мідноцерієвих систем, нанесених на оксиди титану, алюмінію, марганцю та цирконію встановлено, що більш висока активність та вибіркова селективність каталізатора $CuO/CeO_2/ZrO_2$ обумовлена формуванням в ньому більшої кількості міді в окисненому стані, що свідчить про наявність зон міжфазної взаємодії оксидів міді та церію – активних центрів PROX-процесу. Підвищенню каталітичної активності та вибіркової селективності каталізаторів сприяє наявність кисневих вакансій в структурі діоксиду церію та зменшення розміру його кристалітів [68].

Одним з ефективних носіїв, здатних стабілізувати високодисперсний стан діоксиду церію, є ітріє-стабілізований діоксид цирконію (YSZr) [69]. Структурно-морфологічні зміни, які відбуваються в процесі прожарювання YSZr, справляють істотний вплив на каталітичні властивості синтезованих на його поверхні оксидних мідно-церієвих систем [66]. Показано, що

на носіях YSZr з меншою питомою поверхнею та великим розміром агломерованих наночастинок утворюється більша кількість зон міжфазної взаємодії оксидів міді і церію – активних центрів реакції PROX (рис. 8, [45]). Низька питома поверхня каталізатора сприяє зменшенню кількості металічної міді, яка каталізує реакцію окиснення водню. Можна припустити, що висока активність таких систем обумовлена також формуванням кисневих містків у міжзеренних границях носія YSZr ($1000^\circ C$) – активних центрів окиснення CO, показаних на рис. 5.

Більш наочно вплив величини питомої поверхні та розміру наночастинок носія на каталітичну активність у PROX процесі демонструє схема активації CO та водню на оксидних мідь-церій-цирконієвих каталізаторах з низькою ($CuCeYZr-1000$) та високою питомою поверхнею ($CuCeYZr-300$), наведена на рис. 8. Схема ілюструє, що низька питома поверхня, обумовлена високим ступенем агломерації наночастинок, забезпечує щільне покриття нанофазного діоксиду церію, на поверхні якого формуються кристаліти оксиду міді та утворюються активні центри PROX – зони взаємодії оксидів міді та церію.

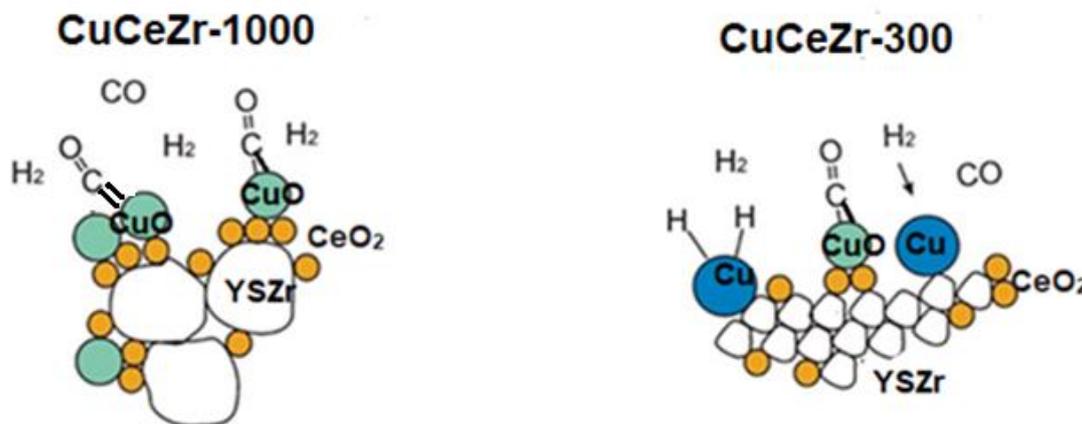


Рис. 8. Схема активації CO та водню на каталізаторах $CuCeYZr-300$ та $CuCeYZr-1000$ [45].

Дослідження активних центрів каталізаторів, закономірностей їх формування під дією реакційного середовища розглядається, як пріоритетне завдання в галузі каталізу, спрямоване на створення фундаментальних засад приготування каталізаторів із заданими властивостями. Зазначимо два основних підходи щодо стратегії таких досліджень. Традиційний підхід полягає в ідентифікації активних центрів промислових каталізаторів шляхом отримання кореляційних залежностей між їх структурними характеристиками і каталітичними властивостями, в тому числі, в ході перебігу реакції «in situ» [70].

Складність ідентифікації активних центрів на поверхні реальних каталізаторів промислових процесів обумовлена двома основними причинами: багатокомпонентністю каталітичних систем та широким діапазоном варіювання структурних і текстурних характеристик каталізаторів, одержаних традиційними методами просочення носія або співосадження [71].

Інший підхід полягає в дослідженні активних центрів модельних систем, що являють собою різні грані монокристалів або наночастинок активних металів, нанесених на різні носії та монодисперсні наночастинок регульованого розміру [72]. В

результаті таких досліджень можна отримати залежності швидкостей реакцій від структурних характеристик і хімічного складу поверхні модельного об'єкту. Різновидом такого підходу є вивчення каталітичної активності окремих структурних блоків складного каталізатора. Недоліком такого підходу є низька каталітична активність модельних систем.

В роботах У. Хейця з співавторами [73] показано, що у наночастинках з переважним вмістом поверхневих атомів збільшення розміру кластера навіть на 1 атом, веде до кардинальних змін електронних, геометричних і каталітичних властивостей. Наприклад, дослідження модельних систем Pd_n/MgO ($1 < n < 30$) у реакції циклізації ацетилену методом термопрограмованої реакції (ТПР) показало, що утворення бензолу відбувається у двох температурних областях за різними механізмами, залежно від кількості атомів у кластері паладію. З даних ТПР, наведених на рис. 9, випливає, що за температурами < 300 К утворення бензолу спостерігається навіть на одиничному атомі паладію.

Селективність каталізаторів Pd_n/MgO у реакції полімеризації ацетилену також залежить від кількості атомів у кластері паладію. На одиночних атомах, а також димерах і тримерах паладію, утворюється лише бензол; на кластерах з великою кількістю атомів, окрім бензолу – молекули C_4H_6 і C_4H_8 , що пов'язано з особливостями структури активованого комплексу (рис.10).

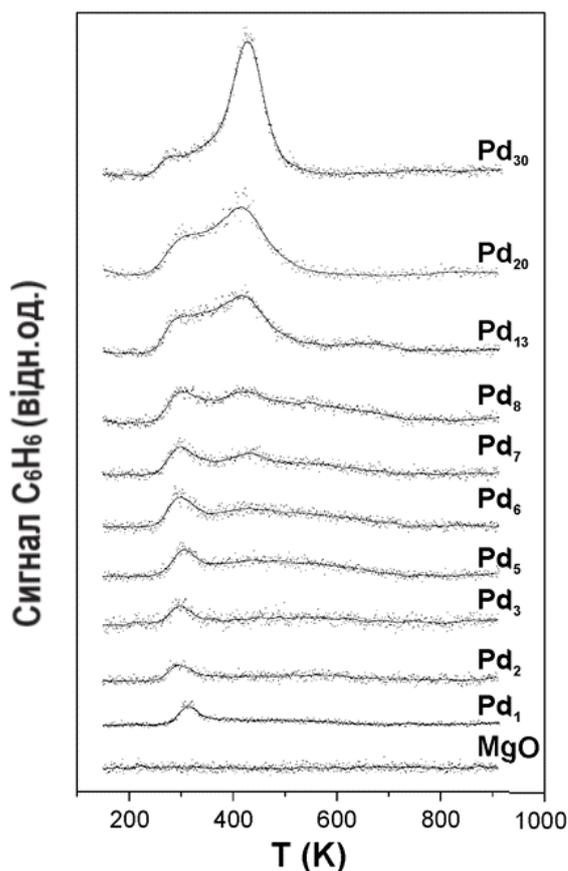


Рис.9. Профілі термопрограмованої реакції циклізації ацетилену на кластерах паладію з різним числом атомів. Поверхня покриття MgO кластерами паладію становить 28 % моношару для всіх зразків. Один моношар відповідає величині $2.25 \cdot 10^{15}$ атомів/см² [73].

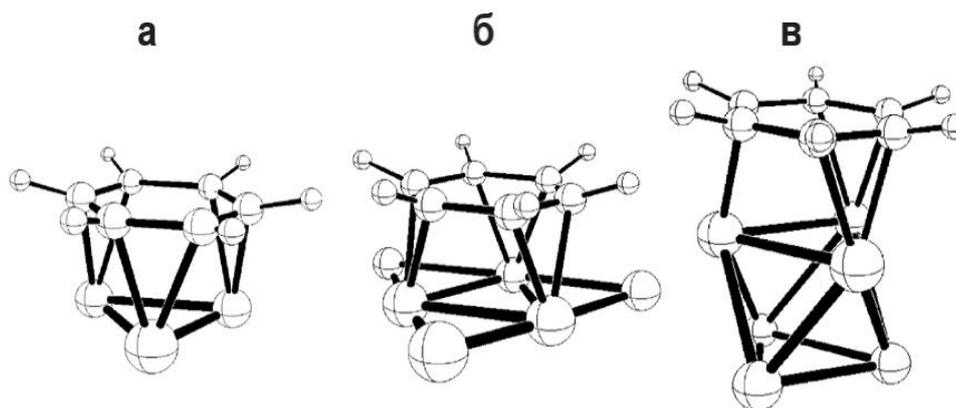


Рис. 10. Моделі адсорбованих комплексів бензолу на кластерах паладію: а – [плаский трикутник Pd_3](C_6H_6); б – [плаский трикутник Pd_6](C_6H_6); в – [октаедр Pd_6](C_6H_6) (в) [76].

Показано, що не лише кількість атомів металу в нанокластері, але й розташування цього кластера на поверхні носія суттєвим чином впливає на каталітичну активність. Було встановлено, що активними центрами активації азоту – визначальної стадії реакції синтезу аміаку, є кластери, що складаються із семи атомів заліза, розташованих на доступних для реагуючих молекул площинах (111) та (211) [74-75].

Швидкість обертів (TOF) на таких ділянках була у 5–6 разів вищою, ніж на атомах заліза, розташованих на площинах (110) та (210). Зазначимо, що співвідношення граней на поверхні кластерів і наночастинок, а відповідно розташованих там активних центрів, є розмірозалежною величиною і становить предмет дослідження розмірних ефектів у гетерогенному каталізі.

Вивченню залежності каталітичної активності речовин від розміру їх частинок присвячена велика кількість монографій і оглядових статей [77-78]. Основними відмінностями наночастинок від масивних об'єктів є висока поверхнева енергія, координаційна ненасиченість і велика адсорбційна ємність, обумовлені співвідношенням некомпенсованих хімічних зв'язків атомів на поверхні (N_s) і загальної кількості атомів (N), причому чим більше значення N_s/N , тим більшою мірою змінюються такі властивості, а також похідна від них величина каталітичної активності [79]. На підставі результатів залежності питомої каталітичної активності від дисперсності каталізатора, М. Будар виявив, що швидкість деяких реакцій збільшується у декілька разів при зміні розміру частинок [80]. Такі реакції були названі «структурно-чутливими» а реакції, для яких швидкість не залежить від розміру – «структурно-нечутливими». Поява даної роботи стимулювала дослідження електронних, структурних і адсорбційних властивостей металічних кластерів у порівнянні з властивостями масивних металів [81-82]. Згідно до класичних уявлень про структурно-чутливі реакції, позитивний і негативний розмірний ефекти обумовлені різною каталітичною активністю активних центрів, розташованих на гранях, ребрах і кутах кристалічної ґратки, тобто проявом геометричного фактора [83].

Як ілюстрацію, наведемо дані щодо каталітичної активності наночастинок платини різної форми. Активність наночастинок платини різної структури збільшується симбатно збільшенню числа поверхневих атомів платини на гранях і кутах кристалічної ґратки платини в такій послідовності: кубічна структура < сферична структура < тетрагональна структура [84]. У більшості випадків атоми металів, розташовані на кутах, ребрах, сходинках кристалічної ґратки, для яких характерна низька координація, значно перевершують за каталітичною активністю атоми металів на плоских гранях. Зменшення розміру кристала супроводжується збільшенням кількості атомів на низькокоординуваних ділянках і, відповідно, зростанням каталітичної активності.

Згідно з Г. Соморджем, поділ реакцій на структурно-чутливі та структурно-нечутливі обумовлений відмінностями в швидкості стадії, яка визначає структурну перебудову поверхні в момент адсорбції і каталітичної стадії, в процесі якої відбувається утворення нових зв'язків [85]. Для структурно-нечутливих реакцій швидкість адсорбції значно вища за швидкість каталітичної стадії. В деяких випадках, в залежності від індексу грані, активність може змінюватися в декілька разів. Наприклад, при дослідженні окремих граней

монокристалів було виявлено, що ступінчаста поверхня платини в декілька разів активніша за гладеньку по відношенню до реакцій воднево-дейтерієвого обміну і конверсії вуглеводнів; швидкість синтезу аміаку на декілька порядків вища на більш відкритих і доступних для реагентів гранях (111) і (211) кристалічної ґратки заліза ніж на грані (110) [86-87].

Нанесені біметалічні системи складають одну з найважливіших груп каталізаторів окисно-відновлювальних реакцій [88]. Синергетичний ефект, що спостерігається при введенні другого металу або його оксиду та виявляється в підвищенні каталітичної активності біметалічного каталізатора може бути обумовлений декількома причинами: більш сильною взаємодією другого металу з носієм [89], зміною положення рівня Фермі [90], створенням певної структури активного центру [91]. Так наприклад, в роботі [92] для реакції метанування CO_2 була запропонована модель активного центру, яка складається з двох атомів Fe і семи атомів Co. На думку авторів лімітуючою стадією реакції є рекомбінації молекули H_2O шляхом взаємодії поверхневих OH груп в складі FeOOH та водню на поверхні каталізатора.

Вплив пористої структури каталізаторів на доступність активних центрів.

Важливу роль у прояві каталітичних властивостей відіграє доступність активних центрів для реагентів, яка обумовлена просторовою структурою наноматеріалів, так звана 3D-архітектура [93]. Прикладом є цеоліти, металоорганічні сполуки (MOF), мезоструктурні оксиди, в яких активні центри розташовуються всередині порожнини каналів [94-96]. Розмір каналів у цеолітах є обмежувальним бар'єром для проникнення в пору молекул реагентів лише певного розміру або форми. Така залежність отримала назву «shape selectivity» (селективність за формою) і є ефективним інструментом при створенні просторової структури каталізатора [97-98]. Необхідно враховувати, що явище «shape selectivity» не можна обмежувати лише рамками геометричного фактора. Відомий підхід, при якому цеоліти й мезопористі структури, розміри пор яких співрозмірні з розмірами реагуючих молекул, розглядаються як тверді розчинники [99]. Електростатична взаємодія реагентів з поверхнею цеоліту подібна до ефекту сольватації, а значить стан реагуючої молекули в мікропорі відрізняється від стану в газовій фазі, що відбивається на термодинаміці системи, процесах дифузії і кінетиці реакції.

Інший важливий аспект – упорядкованість пористої структури каталізатора. Для простих реакцій, таких як окиснення CO на каталізаторах на основі нанорозмірного золота, швидкість реакції

безпосередньо пов'язана з кількістю активних центрів та їх доступністю, тому високу ефективність у цьому процесі виявляють носії типу аерогелів з розвинутою поверхнею [100]. Для більш складних промислових каталітичних процесів фактор селективності є більш значущим, ніж активність каталізатора. Селективні каталізатори характеризуються наявністю певного типу активних центрів. Зі збільшенням поверхні, як правило, кількість дефектів зростає, а значить, активні центри стають менш однорідними, що негативно позначається на їх селективності [101]. Вирішенням проблеми може бути створення періодичних наноструктурних систем, у яких висока питома поверхня поєднується з певною локальною структурою активного центру. Прикладом таких систем є селективні каталізатори нового покоління для процесів нафтопереробки [102].

В упорядкованих мезопористих наносистемах можуть проявлятися ефекти, які не виявляються у матеріалах, що являють собою ансамблі наночастинок, випадковим чином пов'язаних між собою. Так, наночастинки оксиду заліза Fe_2O_3 , які знаходяться всередині вуглецевих нанотрубок, відновлюються легше, ніж розташовані на зовнішній стороні нанотрубки, що позитивним чином позначається на їх каталітичних властивостях [103]. Вихід C_5 -вуглеводнів у процесі Фішера-Тропша на наночастинках оксиду заліза, стабілізованих всередині вуглецевих нанотрубок, вдвічі вищий, ніж на поверхні нанотрубок, та у шість разів вищий, ніж на активованому вугіллі [104]. Таким чином, крім індивідуальних властивостей ізольованих нанорозмірних частинок, нових якостей набувають системи, які виникають при об'єднанні їх у наноструктури або при включенні у пористі матриці. В результаті такої взаємодії формується пориста структура матеріалу. Розмір, форма і локалізація пор є важливими факторами, що забезпечують доступність активних центрів для реагентів а також покращують процеси масо- й теплопереносу.

Локалізація наночастинок активних металів на різних ділянках поверхні пористого носія відкриває можливості для створення високоселективних твердофазних каталізаторів з просторово розділеними функціями. Прикладом практичної реалізації таких підходів є нанокомпозитні каталізатори для окислювальної конверсії метану на основі оксидів перехідних металів, оксидів алюмінію, цирконію та рідкісноземельних оксидів металів [105].

Вплив структури активного центру на напрямок каталітичного перетворення

Оптимальна структура каталізатора передбачає таке просторове розташування

компонентів каталізатора, яке забезпечує наявність на його поверхні максимально можливої кількості активних центрів, їх доступність для реагентів, швидке виведення продуктів із зони реакції, стабільну активність в робочому діапазоні температур і концентрацій реагентів. Основним чинником, що визначає селективність дії каталізаторів у напрямку глибокого, селективного та вибіркового перетворення є структура активного центру, яка характеризується певними ознаками для кожного типу реакцій, незалежно від хімічної природи компонентів каталізатора. Для каталізаторів окиснення CO і водню, глибокого окиснення до CO_2 вуглеводнів та кисень-вмісних органічних речовин активними центрами є атоми, кисневі вакансії та дефекти структури металів та оксидів перехідних металів [10, 106-108]. Метал-оксидні нанокомпозитні системи мають низку потенційних властивостей, вони дозволяють розробити на їх основі каталізатори для гетерогенних процесів глибокого перетворення речовин. До таких властивостей, окрім окисно-відновних і кислотно-основних, відноситься можливість їх існування у декількох структурних модифікаціях, здатність змінювати структуру під дією модифікуючих добавок та утворювати багатокомпонентні кристалічні оксидні системи, такі як перовскити й шпінелі. Перспективними є мезопористі оксидні системи з регульованою мережею каналів.

Створення каталізаторів з ізольованими активними центрами, зокрема, атомарно-дисперсні нанесені системи на основі благородних металів, відкриває можливості для досягнення 100%-ної селективності та високої продуктивності каталітичних процесів. Показано, що каталізатор Pt_1/CeO_2 з ізольованим атомом платини на поверхні діоксиду церію в 40 раз ефективніший в процесі отримання водню з метанолу, в порівнянні з каталізатором, що містить наночастинок платини розміром 2,5 нм і в 800 раз ефективніший каталізатора з розміром наночастинок платини 7 нм [109]. Зазначимо, що сильна взаємодія між ізольованим атомом та носієм забезпечує високу термостійкість таких систем.

Гетерогенно-каталітичне вибіркоче окиснення CO (preferential CO oxidation –PROX) є прикладом процесу в якому один з реагентів, в разі PROX кисень, бере участь більш ніж в одній реакції.: $H_2O + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$ і $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$. Для забезпечення перебігу цільової реакції окиснення CO і виключення побічної реакції окиснення водню критично важливим є створення певної структури активного центру. Активний центр каталізатора повинен включати близько розташовані центри активації CO й кисню, міцно зв'язані між собою в результаті сильної взаємодії,

тобто прояву ефекту СВМН. У масивних оксидних мідноцерієвих системах такі активні центри є зонами міжфазної взаємодії оксидів міді й церію, в яких стабілізація міді в окисненому стані та акумулювання кисню з газової фази забезпечується за рахунок рухомої рівноваги $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Cu}^{+}-\text{V}_\text{O}-\text{Ce}^{3+} + \text{O}$. Використання носія дозволяє підвищити ефективність каталізатора шляхом стабілізації діоксиду церію у високодисперсному стані, киснева ємність якого збільшується зі зменшенням розміру наночастинок, а крім того значно знизити вартість каталізатора завдяки зменшенню кількості дороговартісного діоксиду церію.

Перебіг реакцій у заданому напрямку забезпечується стабілізацією активного центру в умовах високих температур екзотермічних реакцій глибокого окиснення органічних сполук та відновлювального середовища (вибіркове окиснення CO). Це досягається включенням до складу каталізаторів добавок, що підвищують їх термічну стійкість та сприяють збереженню структури активного центра в умовах реакцій.

Експериментальні методи дослідження структури активних центрів каталізаторів

Ідентифікація та дослідження активних центрів каталізатора є ключовим моментом для розуміння механізму каталітичної дії. Це потребує наявності сучасних методів дослідження матеріалів на атомно-молекулярному рівні, у тому числі, під час проведення каталітичної реакції [110]. Методи характеристики поверхні, такі як дифракція електронів низької енергії (LEED), рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS), Оже електронна спектроскопія (AES), силова атомна мікроскопія (AFM), скануюча тунельна мікроскопія (STM) дозволяють безпосередньо характеризувати поверхню каталізатора з розташованими на ній активними центрами.

Крім дослідження поверхневих параметрів, ретельна характеристика загальної структури каталізатора не менш важлива для вивчення активних центрів, враховуючи той факт, що локальне оточення та кристалічна решітка впливають на стан активного центру. Для дослідження об'ємної структури каталізатора доступна велика кількість методів, таких як рентгенівська дифракція (XRD), Raman та інфрачервона спектроскопія (ІЧ), ультрафіолетова спектроскопія (UV-VIS), скануюча електронна мікроскопія/трансмісійна електронна мікроскопія (SEM/TEM), TEM з високою роздільною здатністю (HRTEM), тонка структура рентгенівських спектрів поглинання (EXAFS), а також рентгенівська спектроскопія поблизу структури краю поглинання (XANES) [111].

Ефективним допоміжним методом до створення каталізаторів з заданою структурою активного центру є комп'ютерне моделювання та комп'ютерний скринінг [112]. Зі збільшенням обсягу комп'ютерних ресурсів і розробкою більш точних методів і ефективних алгоритмів комп'ютерна хімія відіграє все більш активну роль в конструюванні каталізаторів. Зокрема, шляхом поєднання комп'ютерного моделювання з експериментальними методами швидкого скринінгу каталізаторів можна значно скоротити час пошукових досліджень. Таким чином, комплексне використання нових експериментальних методів і комп'ютерного моделювання є потужним інструментом для дослідження і розуміння функціонування активних центрів на молекулярному рівні.

Заключення

Проведений аналіз уявлень про активний центр, як ключовий елемент каталізатора, що забезпечує активацію реagentів і здійснення каталітичної реакції у заданому напрямку показує, наскільки складною і різноманітною може бути його структура. Найпростішим типом активного центру є координаційно-ненасичені атоми поверхні твердого тіла. Каталітичні властивості оксидів та сульфідів визначаються наявністю у атомів перехідних металів декількох ступенів окиснення, що полегшує перенесення електрона від атома до реагента в процесі його активації. Слід зазначити, що важливими чинниками, які визначають каталітичну активність і селективність металів та оксидів, є координація металу, кристалічна структура, а також локальне оточення. До активних центрів оксидних каталізаторів відносяться також кисневі вакансії, які виникають внаслідок дефектів в структурі або наявності домішок. Активні центри, розташовані на границях розділення кристалітів, являють собою границю між однорідними нанокристалітами в агломерованих системах, або границю між фазами різної хімічної природи. В оксидних системах формування міжзеренних границь полегшує міграцію кисню в об'ємі каталізатора і підвищує його активність.

Основна стратегія досліджень в галузі створення удосконалених каталізаторів спрямована на розроблення методів синтезу каталітичних матеріалів, у яких забезпечується як утворення максимальної кількості активних центрів, так їх доступність для реагентів і подальше селективне перетворення в цільові продукти. Конструювання таких систем є комплексним завданням, яке ґрунтується на встановленні кореляційних залежностей між складом, структурою і розмірними характеристиками каталітичних матеріалів. Розвиток нанотехнологій і створення нових функціональних матеріалів на основі

вуглецю, розширює сировинну базу каталізаторів і потенційні можливості для розроблення нового покоління каталізаторів із покращеними властивостями.

Завдяки успіхам сучасного матеріалознавства, коло наноматеріалів, придатних для каталізу, постійно розширюється, а отже збільшуються можливості для вдосконалення функціональних властивостей каталізаторів і створення на їх основі принципово нових каталітичних технологій. Відхилення властивостей нанодисперсних матеріалів від їх масивних аналогів є причиною прояву розмірних ефектів. Більш того, в ряді випадків для наночастинок можуть з'являтися нові властивості, які не характерні для крупнодисперсних систем, зокрема, немонотонна залежність активності каталізаторів при зміні розміру в нанодіапазоні. Варто зазначити, що частинки настільки високої дисперсності нестійкі, легко рекристалізуються і тому проблема їх стабілізації є не менш важливою, ніж отримання. Один із можливих варіантів стабілізації наночастинок – включення їх у пористі матриці, дозволяє не тільки стабілізувати і регулювати розмір частинок, але й керовано впливати на дифузійні процеси, що відбуваються у реакційному середовищі. Порівняння нанофазних каталізаторів з промисловими аналогами показує, що нові системи відрізняються більш складною організацією – контрольованою структурою активних центрів вже на молекулярному рівні, а також упорядкованою наноархітектурою пористої системи.

Для створення високотехнологічних каталізаторів нового покоління перспективними є підходи і методи сучасного матеріалознавства, які розглядають матеріали як систему, що складається із декількох структурних рівнів: макро-, мікро-, нано- та молекулярний [113]. Слід підкреслити, що така ієрархія властива більшості твердих матеріалів, але для функціональних властивостей каталітичних систем нанорівень має визначальну роль. Другий інноваційний підхід до створення високоселективних і продуктивних каталізаторів та нових каталітичних технологій полягає в інтегруванні методів гетерогенного, гомогенного та ферментативного каталізу та розробки на їх основі систем з ізольованими активними центрами або в складі нанокластерів інкорпорованих в металоорганічні сполуки [114].

Література

1. Tailor. H.S. A theory of catalytic surfaces, *Proceedings of the Royal Society: A*. 1925. **108** (745), 105-111.
2. Robertson A. J. B. The Early History of Catalysis. *Platinum Metals Reviews*, 1975. **19**(2). 64-69.
3. Evans M., Polyanyi. M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Transactions of the Faraday Society*. 1935. **31**. 875-894.
4. Кобозев Н.И. Теория образования каталитически активных ансамблей на поверхностях, *Журнал физической химии*, 1939. **13**. 1-26.
5. Баландин А.А., К теории гетерогенных каталитических реакций. Модель гидрогенизационного катализа. *Рос.хим. ж. (Журн. Росс. Хим. Об-ва им. Д.В. Менделеева)*. 1929. **61**(6). 909-937.
6. <http://www.iupac.org>
7. Крылов О.В. Гетерогенный катализ, Учебное пособие для вузов, Академкнига, Москва. 2004. 679.
8. Tada M., Iwasawa Y. Advanced design of catalytically active reaction space at surfaces for selective catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*. 2007. **251**. 2702-2716.
9. Somorjai G.A., McCrea K.R., Zhu J. Active sites in heterogeneous catalysis: development of molecular concepts and future challenges. *Topics in Catalysis*. 2002. **18**(3-4). 57-166.
10. Astruc D. Transition - metal Nanoparticles in Catalysis, in *Nanoparticles and Catalysis. Edited by Didier Astruc., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim*. 2008. 1-48.
11. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. Москва: Химия. 1981. 286.
12. Védrine J.C., Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. *Catalysts*, 2017. **7**. 341.
13. Иванов Д.В., Пинаева Л.Г., Садовская Е.М., Исупова Л.А. Влияние подвижности кислорода на реакционную способность перовскитов состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в реакции окисления метана, *Кинетика и катализ*. 2011. **52**(13). 410-418.
14. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я., Глубокое каталитическое окиснение органических веществ, Химия, Москва. 1985. 1986.
15. Liu X., Zhang Q., Ning P., Tang T., Hu J., Su W. One-pot synthesis of mesoporous Al_2O_3 -supported Pt-Pd catalysts for toluene combustion. *Catalysis Communications*. 2018. **115**. 26-30.
16. Reddy B.M., Narsimha K., Rao P.K., Mastikhin V.M. Influence of MoO_3 and WO_3 on the dispersion and activity of V_2O_5 in vanadia-silica catalysts, *Journal of Catalysis*. 1989. **118**. 22-30.
17. Wang M., Wang F., What and where are the active sites of oxide-supported nanostructured metal catalysts?, *Chinese. Journal of Catalysis*. 2014. **35**(4). 453-456.

18. Liotta L. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Applied Catalysis, B*, 2010, **100**(3-4), 403-412.
19. Чукин Г.Д., Строеие оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций, Принта, Москва, 2010, 288.
20. Пахомов Н.А., Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Изд-во СО РАН, Новосибирск. 2011. 262.
21. Somorjai G.A., Rioux R.M. High technology catalysts towards 100% selectivity: Fabrication, characterization and reaction studies, *Catalysis Today*. 2005. **100**. 201-215.
22. Somorjai G.A., Park J.Y. Molecular factors of catalytic selectivity, *Angewandte. Chemie. Int. Ed.*, 2008. **47**. 9212-9228.
23. Graselli R. ChemInform Abstract: Site Isolation and Phase Cooperation: Two Important Concepts in Selective Oxidation Catalysis: A Retrospective. *Catalysis Today*, 2014, **45**(46), 10-27.
24. Drake T., Ji P., Lin W. Site Isolation in Metal–Organic Frameworks Enables Novel Transition Metal Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 2018. **251**. 2129–2138.
25. Thomas J. M., Raja R., Sankar G., Bell R. G. Redox molecular sieve catalysts for the aerobic selective oxidation of hydrocarbons. *Studies in Surface Science of Catalysis*, 2000. **130**. 887-892.
26. Li Z., Ji S.F., Liu Y.W., Cao X., Tian S.B., Chen, Y. J., Niu Z. Q., Li Y. D. Well-defined materials for heterogeneous catalysis: From nanoparticles to isolated single-atom sites. *Chemical Reviews*, 2020. **120**. 623-682.
27. Drake, T., Ji, P., Lin W. Site isolation in metal–organic frameworks enables novel transition metal catalysis. *Accounts of chemical research*, 2018. **51**(9). 2129-2138.
28. Pyatnitskii Yu.I. Contemporary methods for the direct catalytic conversion of methane. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2003 **39**(4). 201-218.
29. Liu L.C., Corma, A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: From single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 2018. **118**. 4981–5079.
30. Wang Y., Katagiri M., Otsuka K. Oxidative carbonylation of methane to methyl acetate on rhodium-doped iron phosphate catalyst. *Chemical Communications*, 1997. 1187-1188.
31. Yuan Q., Zhang Q., Wang Y. Direct conversion of methane to methyl acetate with nitrous oxide and carbon monoxide over heterogeneous catalysts containing both rhodium and iron phosphate. *Journal of Catalysis*. 2005. **233**(1) 221-233.
32. Kosmambetova G.R., Strizhak P.E., Gritsenko V.I., Volkov S.V., Kharkova L.B., Yanko O.G., Korduban O.M. Methane oxidative carbonylation catalyzed by rhodium chalcogen halides over carbon supports, *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2008, **171**, 1-7.
33. Volkov S.V., Kosmambetova G.R., Kharkova L.B., Shvets O.V., Yanko O.G., Stepanenko I.M., Gritsenko V.I., Strizhak P.E. Catalytic performance of rhodium chalcogen halides and rhodium chalcogenides over silica supports in methane oxidative carbonylation. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2009, №4, 399-407.
34. Baranets S.A., Kosmambetova G.R., Kharkova L.B., Strizhak P.E., Rhodium selenochlorides: synthesis, properties and application in heterogeneous catalysis, in *Chemical elements (Fluorine, Rhodium and Rubidium)*. Nova science publishers, 2018, 95-126, 216.
35. Павленко Н.В., Космамбетова Г.Р., Гриценко В.И., Стружко В.Л., Швец А.В. Окислительное карбонилирование метана в газовой фазе на оксидных катализаторах. *Украинский химический журнал*. 2003. №11-12, 27-32.
36. Zhang J. Q., Zhao Y. F., Chen C., Huang Y. C., Dong C. L., Chen C. J., Liu R. S., Wang C.Y., Yan K., Li Y.D. et al., Tuning the coordination environment in single-atom catalysts to achieve highly efficient oxygen reduction reactions, *Journal of American Chemical Society*. 2019. **141**. 20118-20126.
37. Zhao G. F., Yang F, Chen Z. J., Liu Q. F., Ji Y. J., Zhang Y., Niu Z. Q., Mao J. J., Bao X. H., Hu P.J. et al., Metal oxide interfacial effects on the selective oxidation of primary alcohol. *Nature Communications*, 2017. **8**. 14039.
38. Gutkin M.Y., Ovid’ko I.A., Defect structures at interfaces in nanocrystalline and polycrystalline films. *Materials, Physics and Mechanics*. 2009, **8**. 108-148.
39. Ovid’ko I.A., Pande C.S., Masumura R.A. Grain Boundaries in Nano-materials, in *Nanomaterials Handbook, Edited by Yu. Gogotsi,*, CRC Press, 2006. 540-561.
40. Neogy S., Savalia R.T., Tewari R., Srivastava D., Dey G.K., Transmission electron microscopy of nanomaterials. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 2006. **44**. 119-124.
41. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. *Успехи Физических. Наук*, 1998, **168**(1). 55-83.
42. Gaowu Q., Pei W., Ma X., Xu X., Ren Y., Sun W., Zuo L. Enhanced Catalytic Activity of Pt Nanomaterials: From Monodisperse Nanoparticles to Self-Organized Nanoparticle-Linked

- Nanowires. *Journal of Physical Chemistry. C*. 2010. **114**(15). 6909-6913.
43. Khanfekr A., Arzani K., Nemati A., Hosseini M. Production of perovskite catalysts on ceramic monoliths with nanoparticles for dual fuel system automobiles. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2009, **6**(1), 105-112.
44. Kosmambetova G.R., Strizhak P.E., Moroz E.M., Konstantinova T.E., Gural'skii A.V., Kol'ko V.P., Gritsenko V.I., Danilenko I.A., Gorban O.A., Influence of the conditions of manufacture of nanomeric zirconium dioxide, stabilized with yttrium oxide, on its catalytic properties in the oxidation of CO. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2007. **43**(2). 102-107.
45. Kosmambetova, G.R. The Influence of Yttrium Stabilized Zirconia as Support of Copper-Ceria Systems on their Catalytic Properties in the Prox Process. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2020. **56**(5). 346-351.
46. Ermolov, L.V., Slinkin, A.A. Strong metal-carrier interaction and its role in catalysis. *Russian Chemical Reviews*. 1991. **60**(4). 331-357.
47. Hemmingson S.L., Campbell C.T., Trends in adhesion energies of metal nanoparticles on oxide surfaces: understanding support effects in catalysis and nanotechnology. *ACS Nano*. 2017. 1196-120311.
48. Pan C.-Jtsai., M.-C., Su W.-N., Rick J., Akalework N.G., Agegnehu A.K., Cheng S.-Yi, Hwang B.-J., Tuning/exploiting strong metal-support interaction (SMSI) in heterogeneous catalysis). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017. **74**. 154-186.
49. Chen M.S., Goodman D.W. Structure-activity relationships in supported Au catalysts. *Catalysis Today*. 2006. **111**. 22-33.
50. Schubert M.M, Hackenberg S., van Veen A.C., Muhler M., Plzak V., Behm R.J. CO Oxidation over Supported Gold Catalysts—"Inert" and "Active" Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. *Journal of Catalysis*. 2001. **197**(1). 113-122.
51. Wu Yi Y., Mashayekhi N. A., Kung H. H. Au-metal oxide support interface as catalytic active sites. *Catalysis Science & Technology*, 2013. **3**(11). 2881-2892.
52. Green I. X., Tang W., Neurock M., Yates J.T. Insights into Catalytic Oxidation at the Au/TiO₂ Dual Perimeter Sites. *Accounts of Chemical Research*, 2014. **47**(3). 805-815.
53. Akita T., Maeda Y., Kohyama M., Low-temperature CO oxidation properties and TEM/STEM observation of Au/ γ -Fe₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*. 2015. **324**. 127-132.
54. Kahler K., Holz M.C., Rohe M., van Veen A. C., Muhler M., Methanol oxidation as probe reaction for active sites in Au/ZnO and Au/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*. 2013. **299**. 162-170.
55. Yang X., Tian P.-F., Zhangb C., Deng Ya-q., Xu J., Gong J., Han Yi-F. Au/carbon as Fenton-like catalysts for the oxidative degradation of bisphenol. *Applied Catalysis B*. 2013. 134-135. 145-152.
56. Zitouni H., Mehdaoui A., Spiesser A, Driss Khodja K., Josien L, Le V., Pirri T. C. Structural examination of the interface between Au catalysts and Ge(111). *Acta Materialia* . 2015. **90**. 310-317.
57. Kane M.D., Roberts F.S., Anderson S.L., Mass-selected supported cluster catalysts: Size effects on CO oxidation activity, electronic structure, and thermal stability of Pd/alumina ($n \leq 30$) model catalysts. *International journal of mass spectrometry*. 2014. **370**. 1-15.
58. Cargnello M., Doan-Nguyen V V.T., Gordon T.R. et al., Control of Metal Nanocrystal Size Reveals Metal-Support Interface. Role for Ceria Catalysts. *Science*. 2013. **341**. 771-773.
59. Nienhaus H., Gergen B., Weinberg W. H., McFarland E.W. Detection of chemically induced hot charge carriers with ultrathin metal film Schottky contacts. *Surface. Science*, 2002. **514**(1-3). 172-181.
60. Bera P., Hedge M.S., Mitra S., Hegde M.S. Promoting effect of CeO₂ in a Cu/CeO₂ catalyst: lowering of redox potentials of Cu species in the CeO₂ matrix. *Chemical Communications*. 2001. **10**. 927-928.
61. Hočevár S., Krašovec U.O., Orel B., Aricó A.S., Kim H., CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO₂ catalysts. *Applied Catalysis B*. 2000. **28**(2). 113-125.
62. López A.B., Castelló D.L., Anderson J.A. Nox storage and reduction over copper-based catalysts. Part I: BaO + CeO₂ supports. *Applied catalysis. B* 2016. **198**. 189-199.
63. Ko E.-Y., Park E.D., Seo K.W., Lee H.C., Lee D., Kim S. A comparative study of catalysts for the preferential CO oxidation in excess hydrogen. *Catalysis Today*. 2006. **116**(3). 377-383.
64. Zhang R., Miller J.T., Baertsch C.D. Identifying the active redox oxygen sites in a mixed Cu and Ce oxide catalyst by in situ X-ray absorption spec-troscopy and anaerobic reactions with CO in concentrated H₂. *Journal of Catalysis*. 2012. **294**(1). 69-78.
65. Gamarra D., Belder C., Fernández-García M., Martínez-Arias A. Selective CO Oxidation in Excess H₂ over Copper-Ceria Catalysts: Identification of Active Entities/Species. *Journal of American Chemical Society*. 2007. **129**(40). 12064-12065.

66. Kosmambetova, G.R. Structural organization of nanophase catalysts for preferential CO oxidation. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2014. **50**(5). 265-281.
67. Kosmambetova, G.R., Gritsenko, V.I., Strizhak, P.E., Korduban, A.M. Effect of the nature of the support for copper-cerium oxide catalysts on selective oxidation of CO in hydrogen-rich mixtures. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2006. **42**(2). 133-138.
68. Kosmambetova G.R., Moroz E.M., Guralsky A.V., Pakharukova V.P., Boronin A.I., Ivashchenko T.S., Gritsenko V.I., Strizhak P.E. Low temperature hydrogen purification from CO for fuel cell application over copper-ceria catalysts supported on different oxides, *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. **36**(1). 1271-1275.
69. Konstantinova, T.E., Danilenko, I.A., Tokiy, V.V., Glazunova, V.A. Getting Nanopowder of Zirconia from Innovation to Innovation. *Science and Innovation*. 2005. **1**(3). 76-87.
70. Pakhomov, N.A., Buyanov, R.A., Current trends in the improvement and development of catalyst preparation methods. *Kinetics and catalysis*. 2005. **46**(5). 669-683.
71. Schwarz J.A., Contescu C., Contescu A. Methods for Preparation of Catalytic Materials, *Chemical Reviews*. 1995. **95**(3). 477-510.
72. Heiz U., Landman U. *Nanocatalysis*, Springer, 2007. 376 p.
73. Heiz U., Schneider W.D. Nanoassembled model catalysts. *Journal of Applied Physics, D:*. 2000. **33**. R85-R102.
74. Logadottir A., Norskov J.K. The effect of strain for N₂ dissociation on Fe surfaces. *Surface Science*. 2001. **489**(1-3). 135-143.
75. Strongin D.R., Carrazza J., Bare S.R., Somorjai G.A., The importance of C7 sites and surface roughness in the ammonia synthesis reaction over iron. *Journal of Catalysis*. 1987. **103**(1). 213-215.
76. Abbet S., Sanchez A., Heiz U., Schneider W.-D., Ferrari A.M., Pacchioni G., Rösch N. Acetylene Cyclotrimerization on Supported Size-Selected Pd_n Clusters (1 ≤ n ≤ 30): One Atom Is Enough!. *Journal of American Chemical Society*. 2000. **122**(14). 3453-3457.
77. Yang F., Deng D., Pan X., Fu Q., Bao X. Understanding nano effects in catalysis. *National Science Review*. 2015. **2**(2). 183-201.
78. Strizhak P.E. Nanosize effects in heterogeneous catalysis. *Theoretical and experimental Chemistry*, 2013, **49**(1), 2-21.
79. Gubin S. P., Moiseev I.I. Chemistry of clusters, Principles of classification and the structure. 1987, 263.
80. Budart M. Catalysis by Supported Metals, *Advanced Catalysis*. 1969. **20**. 153-166.
81. Bond G.C. The origins of particle-size effects in heterogeneous catalysis. *Surface Science*. 1985. 156. 966-981.
82. Zhdanov V.P., Kasemo B., Simulations of the reaction kinetics on nanometer supported catalyst particles. *Surface Science Rep.*. 2000. **39**. 25-104.
83. Strizhak P.E., Trypolskyi A.I., Kosmambetova G.R., Didenko O.Z. and Gurnyk, T.N. Geometric and electronic approaches to size effects in heterogeneous catalysis. 2011. *Kinetics and Catalysis*. **52**(1). 128-138.
84. Narayanan R., El-Sayed M.A. Some Aspects of Colloidal Nanoparticle Stability. Catalytic Activity, and Recycling Potential, *Topics in Catalysis*, 2008. **47**(1). 15-21.
85. Somorjai G. A. The structure sensitivity and insensitivity of catalytic reactions in light of the adsorbate induced dynamic restructuring of surfaces. *Catalysis Letters*. 1990. **7**(1-4). 169-182.
86. Somorjai G.A., Heterogeneous catalysis: future opportunities in a historical perspective. *Catalysis Today*, 1993. **18**. 113-123.
87. Jacobs P. W., Somorjai G. A. Conversion of heterogeneous catalysis from art to science: the surface science of heterogeneous catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A*, 1985. **131**. 5-18.
88. Fan J., Du H., Zhao Y., Wang, Q., Liu Y., Li D., Feng, J. Recent progress on rational design of bimetallic Pd based catalysts and their advanced catalysis. 2020, *ACS Catalysis*. **10** (22). 13560-13583.
89. Lokteva, E.S., Golubina, E.V., Metal-support interactions in the design of heterogeneous catalysts for redox processes. 2019. *Pure and Applied Chemistry*. **91** (4). 609-631.
90. Wolkenstein, T., The electronic theory of photocatalytic reactions on semiconductors. *In Advances in Catalysis*, Academic Press. 1973. **23**. 157-208.
91. Meshkini Far R., Ischenko O.V., Dyachenko A.G., Bieda O., Gaidai S.V., Lisnyak V.V., CO₂ hydrogenation into CH₄ over Ni-Fe catalysts. 2018, *Functional Materials Letters*. **11** (03). 1850057.
92. Ischenko O.V., Dyachenko A.G., Saldan I., Lisnyak V.V., Diyuk V.E., Vakaliuk A.V., Yatsymyrskyi A.V., Gaidai S.V., Zakharova T.M., Makota O., Ericsson T. Methanation of CO₂ on bulk Co-Fe catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. **46**(76). 37860-37871.
93. Smit B., Maesen T.L.M. Towards a molecular understanding of shape selectivity, *Nature*, 2008, **451**, 671-678.

94. Yang D., Gates B.C. Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research, *ACS Catalysis*. 2019. **9**(3). 1779-1798.
95. Wei Y., Parmentier T.E., de Jong K.P., Zečević J. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*. 2015. **44**. 7234-7261.
96. Lin Li-C., Kim J., Kong X., Scott E., McDonald T.M., Long J.R. Understanding CO₂ Dynamics in Metal–Organic Frameworks with Open Metal Sites. *Angewandte Chemie Int. Ed.*. 2013. **52**. 4410-4413.
97. Smit B., Maesen T.L.M. Molecular Simulations of Zeolites: Adsorption, Diffusion, and Shape Selectivity, *Chemical Reviews*. 2008. **108**. 4125-4184.
98. Zhang W., Liu Y., Lu G., Wang Y., Li S., Cui C., Wu J., Xu Z., Tian D., Huang W., DuCheneu J.S., W.D.Wei, Chen H., Yang Y., Huo F., Mesoporous Metal–Organic Frameworks with Size-, Shape-, and Space-Distribution-Controlled Pore Structure. *Advanced Materials*. 2015. **27**(18). 2923-2929.
99. Marakatti V.S., Halgeri A.B., Shanbhag G.V., Metal ion-exchanged zeolites as solid acid catalysts for the green synthesis of nopol from Prins reaction. *Catalysis Science & Technology*, 2014. **4**. 4065-4074.
100. Pietron J.J., Stroud R.M., Rolison D.R., Using Three Dimensions in Catalytic Mesoporous Nanoarchitectures. *Nano Letters*. 2002. **2**(5). 545-549.
101. Centi G., Cavani F., Trifiro F., Selective Oxidation By Heterogeneous Catalysis, Shpringer Science+Business media, LLC. 2012. 283.
102. Čejka J., Centi G., Perez-Parientec J., Roth W.J., Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. *Catalysis Today*. 2012. **179**(1). 2-15.
103. Pan X., Bao X., The Effects of Confinement inside Carbon Nanotubes on Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 2011, **44**(8), 553–562.
104. Chen W., Fan Z., Pan X., Bao X., Effect of Confinement in Carbon Nano-tubes on the Activity of Fischer–Tropsch Iron Catalyst. *Journal of American Chemical Society*. 2008. **130**(29). 9414-9419.
105. Orlyk S.N., Kantserova M.R., Shashkova T.K., Gubareni E.V., Chedryk V.I., Soloviev S.A., Structure and size effects on the catalytic properties of complex metal oxide compositions in the oxidative conversion of methane. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2013. **49**(1). 22-34.
106. Голодец Г.И., Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода, Наукова думка, Киев. 1977. 360.
107. Алхазов Т.Г., Марголис Л. Я. Высоко-селективные катализаторы окисления углеводородов. Химия. Москва. 1988. 190.
108. Greeley J.P., Active Site of an Industrial Catalyst. *Science*, 2012, **336**(6083), 810-811.
109. Chen L., Hou K., Liu Y., Qi Z., Zheng Q., Lu Y., Chen J., Pao C., Wang S., Li Y., Xie S., Liu. F., Predergast D., Klebanoff L., Stavila V., Allendorf M.D., Guo J., Zheng L., Somorjai G.A., Efficient hydrogen Production from Methanol Using a Single-Site Pt1/CeO₂ catalyst. *Journal of American Chemical Society*, 2019, **141**(45), 17995-17999.
110. Che M., Védrine J.C., Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity; NJ, USA: John Wiley & Sons: Hoboken, 2012, 1181.
111. Pan Y., X.Shen, Yao L., Bentalib A., Peng Z., Active Sites in Heterogeneous Catalytic Reaction on Metal and Metal Oxide: Theory and Practice. *Catalysts*, 2018, **8**, 478-498.
112. Ess D., Gagliardi L., Hammes-Schiffer S., Introduction: Computational Design of Catalysts from Molecules to Materials. *Chemical Reviews*, 2019, **119**(11), 6507-6508.
113. Tretyakov Y.D., Gudilin, E.A., Main directions of fundamental and oriented investigations in the field of nanomaterials. *Successes of Chemistry*. 2009. **78** (9). 867-888.
114. Qi Z., Chen L., Zhang S., Su Ji., Somorjai G.A. Integrating the Fields of Catalysis: Active Site Engineering in Metal Cluster, Metal Organic Framework and Metal Single Site. *Topics in Catalysis*. 2020. **63**. 628-634.

References

1. Taylor. H.S. A theory of catalytic surfaces, *Proceedings of the Royal Society: A*. 1925. **108** (745). 105-111.
2. Robertson A. J. B. The Early History of Catalysis. *Platinum Metals Reviews*, 1975. **19**(2). 64-69.
3. Evans M., Polyanyi. M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Transactions of the Faraday Society*. 1935. **31**. 875-894.
4. Kobzev N.I., The theory of formation of catalytically active ones on surfaces, *Journal of physical chemistry*. 1939. 13. 1-26. [In Russian].
5. Balandin A.A, Eo the theory of heterogeneous catalytic reactions. Model of hydrogenation catalysis. *Mendeleev Chemistry Journal (Zhurnal*

- Ross. Khim. Ob-va im. D.I.Mendeleeva). 1929. **61**(6). 909-937. [In Russian].
6. <http://www.iupac.org>
 7. Krylov O.V. Heterogeneous catalysis, Textbook for universities, Academkniga. Moscow. 2004. 679. [In Russian].
 8. Tada M., Iwasawa Y. Advanced design of catalytically active reaction space at surfaces for selective catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*. 2007. 251. 2702–2716.
 9. Somorjai G.A., McCrea K.R., Zhu J. Active sites in heterogeneous catalysis: development of molecular concepts and future challenges. *Topics in Catalysis*. 2002. **18**(3-4). p. 57-166.
 10. Astruc D., Transition – metal Nanoparticles in Catalysis, in *Nanoparticles and Catalysis*. Edited by Didier Astruc., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.. Weinheim. 2008. 1-48.
 11. Krylov O.V., Kiselev V.F. Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides. Chemistry, Moscow. 1981. 286. [In Russian].
 12. Védrine J.C. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. *Catalysts*. 2017. **7**. 341.
 13. Ivanov D.V., Pinaeva L.G., Sadovskaya E.M., Isupova L.A. The effect of oxygen mobility on the reaction capacity of perovskite composition $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ in the methane oxidation reaction, *Kinetics and catalysis*. 2011. **52** (13). 410-418. [In Russian].
 14. Alkhozov T.G., Margolis L.Ya., Deep catalytic oxidation of organic substances. Chemistry. Moscow. 1986. [In Russian].
 15. Liu X., Zhang Q., Ning P., Tang T., Hu J., Su W. One-pot synthesis of mesoporous Al_2O_3 -supported Pt-Pd catalysts for toluene combustion. *Catalysis Communications*. 2018. **115**. 26-30.
 16. Reddy B.M., Narsimha K., Rao P.K., Mastikhin V.M. Influence of MoO_3 and WO_3 on the dispersion and activity of V_2O_5 in vanadia-silica catalysts, *Journal of Catalysis*. 1989. **118**. 22-30.
 17. Wang M., Wang F., What and where are the active sites of oxide-supported nanostructured metal catalysts?, *Chinese Journal of Catalysis*. 2014. **35**(4). 453-456.
 18. Liotta L. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Applied Catalysis, B*, 2010. **100**(3-4). 403-412.
 19. Chukin G.D., The structure of aluminum oxide and catalysts hydrophobization. Reaction mechanisms, Printa, Moscow. 2010. 288. [In Russian].
 20. Pakhomov N.A., Scientific basis for the preparation of catalysts: Introduction to theory and practice. Publishing House SB RAS, Novosibirsk. 2011. 262. [In Russian].
 21. Somorjai G.A., Rioux R.M., High technology catalysts towards 100% selectivity: Fabrication, characterization and reaction studies. *Catalysis Today*. 2005. **100**. 201-215.
 22. Somorjai G.A., Park J.Y., Molecular factors of catalytic selectivity, *Angewandte. Chemie. Int. Ed.* 2008. **47**. 9212-9228.
 23. Graselli R. ChemInform Abstract: Site Isolation and Phase Cooperation: Two Important Concepts in Selective Oxidation Catalysis: A Retrospective. *Catalysis Today*. 2014. **45**(46). 10-27.
 24. Drake T., Ji P., Lin W. Site Isolation in Metal–Organic Frameworks Enables Novel Transition Metal Catalysis. *Accounts of Chemical Research*. 2018. **51**. 2129–2138.
 25. Thomas J. M., Raja R., Sankar G., Bell R. G, Redox molecular sieve catalysts for the aerobic selective oxidation of hydrocarbons. *Studies in Surface Science of Catalysis*. 2000. **130**. 887-892.
 26. Li Z., Ji S.F., Liu Y.W., Cao X., Tian S.B., Chen, Y. J., Niu Z. Q., Li Y. D. Well-defined materials for heterogeneous catalysis: From nanoparticles to isolated single-atom sites. *Chemical Reviews*, 2020. **120**. 623-682.
 27. Drake, T., Ji, P., Lin, W., Site isolation in metal–organic frameworks enables novel transition metal catalysis. *Accounts of chemical research*, 2018, **51**(9), 2129-2138.
 28. Pyatnitskii Yu.I. Contemporary methods for the direct catalytic conversion of methane. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2003. **39**(4). 201-18.
 29. Liu L.C., Corma, A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: From single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*. 2018. **118**. 4981-5079.
 30. Wang Y., Katagiri M., Otsuka K. Oxidative carbonylation of methane to methyl acetate on rhodium-doped iron phosphate catalyst. *Chemical Communications*, 1997. 1187-1188.
 31. Yuan Q., Zhang Q., Wang Y. Direct conversion of methane to methyl acetate with nitrous oxide and carbon monoxide over heterogeneous catalysts containing both rhodium and iron phosphate. *Journal of Catalysis*. 2005. **233**(1). 221-233.
 32. Kosmambetova G.R., Strizhak P.E., Gritsenko V.I., Volkov S.V., Kharkova L.B., Yanko O.G., Korduban O.M., Methane oxidative carbonylation catalyzed by rhodium chalcogen halides over carbon supports, *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2008. **17**1. 1-7.
 33. Volkov S.V., Kosmambetova G.R., Kharkova L.B., Shvets O.V., Yanko O.G., Stepanenko I.M., Gritsenko V.I., Strizhak P.E., Catalytic performance of rhodium chalcogen halides and rhodium chalcogenides over silica supports in methane oxidative carbonylation *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2009. **18**4. 399-407.

34. Baranets S.A., Kosmambetova G.R., Kharkova L.B., Strizhak P.E., Rhodium selenochlorides: synthesis, properties and application in heterogeneous catalysis, in *Chemical elements (Fluorine, Rhodium and Rubidium)*. Nova science publishers. 2018. 95-126, 216.
35. Pavlenko N.V., Kosmambetova G.R., Gritsenko V.I., Strohko V.L., Shvets A.V. Oxidative carbonylation of methane in the gas phase on oxide catalysts. *Ukrainian Chemical Journal*. 2003. **11-12**. 27-32.
36. Zhang J. Q., Zhao Y. F., Chen C., Huang Y. C., Dong C. L., Chen C. J., Liu R. S., Wang C.Y., Yan K., Li Y.D. et al., Tuning the coordination environment in single-atom catalysts to achieve highly efficient oxygen reduction reactions, *Journal of American Chemical Society*. 2019. **141**. 20118-20126.
37. Zhao G. F., Yang F, Chen Z. J., Liu Q. F., Ji Y. J., Zhang Y., Niu Z. Q., Mao J. J., Bao X. H., Hu P.J. et al., Metal/oxide interfacial effects on the selective oxidation of primary alcohol. *Nature Communications*. 2017. **8**. 14039.
38. Gutkin M.Y., Ovid'ko I.A., Defect structures at interfaces in nanocrystalline and polycrystalline films. *Materials, Physics and Mechanics*. 2009. **8**. 108-148.
39. Ovid'ko I.A., Pande C.S., Masumura R.A., Grain Boundaries in Nano-materials, in *Nanomaterials Handbook, Edited by Yu. Gogotsi*, CRC Press. 2006. 540-561.
40. Neogy S., Savalia R.T., Tewari R., Srivastava D., Dey G.K. Transmission electron microscopy of nanomaterials. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 2006. **44**. 119-124.
41. Gusev A.I. The effects of a nanocrystalline state in compact metals and compounds. *Physics-Uspekhi*. 1998. **168** (1). 55-83. [In Russian].
42. Gaowu Q., Pei W., Ma X., Xu X., Ren Y., Sun W., Zuo L. Enhanced Catalytic Activity of Pt Nanomaterials: From Monodisperse Nanoparticles to Self-Organized Nanoparticle-Linked Nanowires. *Journal of Physical Chemistry. C*. 2010. **114**(15). 6909-6913.
43. Khanfekr A., Arzani K., Nemati A., Hosseini M. Production of perovskite catalysts on ceramic monoliths with nanoparticles for dual fuel system automobiles. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 2009. **6**(1). 105-112.
44. Kosmambetova G.R., Strizhak P.E., Moroz E.M., Konstantinova T.E., Gural'skii A.V., Kol'ko V.P., Gritsenko V.I., Danilenko I.A., Gorban O.A. Influence of the conditions of manufacture of nanomeric zirconium dioxide, stabilized with yttrium oxide, on its catalytic properties in the oxidation of CO. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2007 **43**(2). 102-107.
45. Kosmambetova, G.R., The Influence of Yttrium Stabilized Zirconia as Support of Copper-Ceria Systems on their Catalytic Properties in the Prox Process. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2020. **56**(5). 346-351.
46. Ermolov, L.V., Slinkin, A.A., Strong metal-carrier interaction and its role in catalysis. *Russian Chemical Reviews*. 1991. **60**(4). 331-357.
47. Hemmingson S.L., Campbell C.T., Trends in adhesion energies of metal nanoparticles on oxide surfaces: understanding support effects in catalysis and nanotechnology. *ACS Nan*. 2017. 1196–120311.
48. Pan C.-Jtsai., M.-C., Su W.-N., Rick J., Akalework N.G., Agegnehu A.K., Cheng S.-Yi, Hwang B.-J. Tuning exploiting strong metal-support interaction (SMSI) in heterogeneous catalysis). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017. **74**. 154-186.
49. Chen M.S., Goodman D.W. Structure-activity relationships in supported Au catalysts. *Catalysis Today*. 2006. **111**. 22-33.
50. Schubert M.M, Hackenberg S., van Veen A.C., Muhler M., Plzak V., Behm R.J., CO Oxidation over Supported Gold Catalysts-“Inert” and “Active” Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. *Journal of Catalysis*. 2001. **197**(1). 113-122.
51. Wu Yi Y., Mashayekhi N. A., Kung H. H. Au-metal oxide support interface as catalytic active sites. *Catalysis Science & Technolog*. 2013. **3**(11). 2881-2892.
52. Green I. X., Tang W., Neurock M., Yates J.T. Insights into Catalytic Oxidation at the Au/TiO₂ Dual Perimeter Sites. *Accounts of Chemical Research*. 2014. **47**(3). 805-815.
53. Akita T., Maeda Y., Kohyama M., Low-temperature CO oxidation properties and TEM/STEM observation of Au/ γ -Fe₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*. 2015. **324**. 127-132.
54. Kahler K., Holz M.C., Rohe M., van Veen A. C., Muhler M., Methanol oxidation as probe reaction for active sites in Au/ZnO and Au/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*. 2013. **299**. 162-170.
55. Yang X., Tian P.-F., Zhangb C., Deng Ya-q., Xu J., Gong J., Han Yi-F., Au/carbon as Fenton-like catalysts for the oxidative degradation of bisphenol. *Applied Catalysis B*. 2013. **134-135**, 145-152.
56. Zitouni H., Mehdaoui A., Spiesser A, Driss Khodja K., Josien L, Le V., Pirri T. C., Structural examination of the interface between Au catalysts and Ge(111). *Acta Materialia*. 2015. **90**. 310-317.
57. Kane M.D., Roberts F.S., Anderson S.L., Mass-selected supported cluster catalysts: Size effects

- on CO oxidation activity, electronic structure, and thermal stability of Pd_n/alumina ($n \leq 30$) model catalysts. *International journal of mass spectrometry*. 2014, **370**. 1-15.
58. Cargnello M., Doan-Nguyen V V.T., Gordon T.R. et al., Control of Metal Nanocrystal Size Reveals Metal-Support Interface. Role for Ceria Catalysts, *Science*, 2013. **341**. 771-773.
59. Nienhaus H., Gergen B., Weinberg W. H., McFarland E.W., Detection of chemically induced hot charge carriers with ultrathin metal film Schottky contacts. *Surface. Scienc.* 2002. **514**(1-3). 172-181.
60. Bera P., Hedge M.S., Mitra S., Hegde M.S., Promoting effect of CeO₂ in a Cu/CeO₂ catalyst: lowering of redox potentials of Cu species in the CeO₂ matrix. *Chemical Communications*. 2001. **10**. 927-928.
61. Hočevár S., Krašovec U.O., Orel B., Aricó A.S., Kim H., CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO₂ catalysts. *Applied Catalysis, B*. 2000. **28**(2). 113-125.
62. López A.B., Castelló D.L., Anderson J.A. Nox storage and reduction over copper-based catalysts. Part 1: BaO + CeO₂ supports. *Applied catalysis, B*, 2016. **198**. 189-199.
63. Ko E.-Y., Park E.D., Seo K.W., Lee H.C., Lee D., Kim S., A comparative study of catalysts for the preferential CO oxidation in excess hydrogen. *Catalysis Today*. 2006. **116**(3). 377-383.
64. Zhang R., Miller J.T., Baertsch C.D. Identifying the active redox oxygen sites in a mixed Cu and Ce oxide catalyst by in situ X-ray absorption spec-troscopy and anaerobic reactions with CO in concentrated H₂. *Journal of Catalysis*. 2012. **294**(1). 69-78.
65. Gamarra D., Belver C., Fernández-García M., Martínez-Arias A. Selective CO Oxidation in Excess H₂ over Copper-Ceria Catalysts: Identification of Active Entities/Species. *Journal of American Chemical Society*. 2007. **129**(40). 12064-12065.
66. Kosmambetova, G.R. Structural organization of nanophase catalysts for preferential CO oxidation. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2014. **50**(5). 265-281.
67. Kosmambetova, G.R., Gritsenko, V.I., Strizhak, P.E., Korduban A.M. Effect of the nature of the support for copper-cerium oxide catalysts on selective oxidation of CO in hydrogen-rich mixtures. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2006. **42**(2). 133-138.
68. Kosmambetova G.R., Moroz E.M., Guralsky A.V., Pakharukova V.P., Boronin A.I., Ivashchenko T.S., Gritsenko V.I., Strizhak P.E. Low temperature hydrogen purification from CO for fuel cell application over copper-ceria catalysts supported on different oxides. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. **36**(1). 1271-1275.
69. Konstantinova, T.E., Danilenko, I.A., Tokiy, V.V., Glazunova, V.A. Getting Nanopowder of Zirconia from Innovation to Innovation. *Science and Innovation*, 2005. **1**(3). 76-87.
70. Pakhomov, N.A., Buyanov, R.A., Current trends in the improvement and development of catalyst preparation methods. *Kinetics and catalysis*, 2005. **46**(5). 669-683.
71. Schwarz J.A., Contescu C., Contescu A., Methods for Preparation of Catalytic Materials, *Chemical Reviews*, 1995. **95**(3). 477-510.
72. Heiz U., Landman U., Nanocatalysis, Springer, 2007. 376.
73. Heiz U., Schneider W.D. Nanoassembled model catalysts. *Journal of Applied Physics, D*. 2000. **33**. R85-R102.
74. Logadottir A., Norskov J.K. The effect of strain for N₂ dissociation on Fe surfaces. *Surface Science*, 2001. **489**(1-3). 135-143.
75. Strongin D.R., Carrazza J., Bare S.R., Somorjai G.A. The importance of C7 sites and surface roughness in the ammonia synthesis reaction over iron. *Journal of Catalysis*, 1987. **103**(1). 213-215.
76. Abbet S., Sanchez A., Heiz U., Schneider W.-D., Ferrari A.M., Pacchioni G., Rösch N. Acetylene Cyclotrimerization on Supported Size-Selected Pd_n Clusters ($1 \leq n \leq 30$): One Atom Is Enough!. *Journal of American Chemical Society*. 2000. **122**(14). 3453-3457.
77. Yang F., Deng D., Pan X., Fu Q., Bao X. Understanding nano effects in catalysis. *National Science Review*. 2015. **2**(2). 183-201.
78. Strizhak P.E. Nanosize effects in heterogeneous catalysis. *Theoretical and experimental Chemistry*. 2013. **49**(1). 2-21.
79. Gubin S. P., Moiseev I.I. Chemistry of clusters, Principles of classification and the structure. 1987, 263.
80. Budart M., Catalysis by Supported Metals, *Advanced Catalysis*. 1969. **20**. 153-166.
81. Bond G.C, The origins of particle-size effects in heterogeneous catalysis. *Surface Science*. 1985. **156**. 966-981.
82. Zhdanov V.P., Kasemo B., Simulations of the reaction kinetics on nanome-ter supported catalyst particles. *Surface Science Rep.*. 2000. **39**. 25-104.
83. Strizhak P.E., Trypolskyi A.I., Kosmambetova G.R., Didenko O.Z. and Gurnyk, T.N. Geometric and electronic approaches to size effects in heterogeneous catalysis. 2011. *Kinetics and Catalysis*. **52**(1). 128-138.
84. Narayanan R., El-Sayed M.A. Some Aspects of Colloidal Nanoparticle Stability. *Catalytic*

- Activity, and Recycling Potential. *Topics in Catalysis*. 2008. **47**(1). 15-21.
85. Somorjai G. A., The structure sensitivity and insensitivity of catalytic reactions in light of the adsorbate induced dynamic restructuring of surfaces. *Catalysis. Letters*. 1990. **7**(1-4). 169-182.
86. Somorjai G.A., Heterogeneous catalysis: future opportunities in a historical perspective. *Catalysis Today*. 1993. **18**. 113-123.
87. Jacobs P. W., Somorjai G. A. Conversion of heterogeneous catalysis from art to science: the surface science of heterogeneous catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A*. 1985. **131**. 5-18.
88. Fan J., Du H., Zhao Y., Wang, Q., Liu Y., Li D., Feng, J. Recent progress on rational design of bimetallic Pd based catalysts and their advanced catalysis. 2020, *ACS Catalysis*. **10**(22). 13560-13583.
89. Lokteva E.S., Golubina E.V., Metal-support interactions in the design of heterogeneous catalysts for redox processes. 2019. *Pure and Applied Chemistry*. **91**(4). 609-631.
90. Wolkenstein T., The electronic theory of photocatalytic reactions on semiconductors. In *Advances in Catalysis*, Academic Press. 1973. **23**. 157-208.
91. Meshkini Far R., Ischenko O.V., Dyachenko A.G., Bieda O., Gaidai S.V., Lisnyak V.V., CO₂ hydrogenation into CH₄ over Ni-Fe catalysts. *Functional Materials Letters*. 2018. **11**(03). 1850057.
92. Ischenko O.V., Dyachenko A.G., Saldan I., Lisnyak V.V., Diyuk V.E., Vakaliuk A.V., Yatsymyrskiy, A.V., Gaidai S.V., Zakharova, T.M., Makota O., Ericsson, T. Methanation of CO₂ on bulk Co-Fe catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. **46**(76). 37860-37871.
93. Smit B., Maesen T.L.M., Towards a molecular understanding of shape selectivity. *Nature*. 2008. **451**. 671-678.
94. Yang D., Gates B.C., Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research, *ACS Catalysis*. 2019. **9**(3). 1779-1798.
95. Wei Y., Parmentier T.E., de Jong K.P., Zečević J., Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. *Chemical. Society Reviews*. 2015. **44**. 7234-7261.
96. Lin Li-C., Kim J., Kong X., Scott E., McDonald T.M., Long J.R., Understanding CO₂ Dynamics in Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites. *Angewandte Chemie Int. Ed*. 2013. **52**. 4410-4413.
97. Smit B., Maesen T.L.M., Molecular Simulations of Zeolites: Adsorption, Diffusion, and Shape Selectivity, *Chemical Reviews*. 2008. **108**. 4125-4184.
98. Zhang W., Liu Y., Lu G., Wang Y., Li S., Cui C., Wu J., Xu Z, Tian D., Huang W., DuCheneu J.S., W.D.Wei, Chen H., Yang Y., Huo F., Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Size-, Shape-, and Space-Distribution-Controlled Pore Structure. *Advanced Materials*. 2015. **27**(18). 2923-2929.
99. Marakatti V.S., Halgeri A.B., Shanbhag G.V., Metal ion-exchanged zeolites as solid acid catalysts for the green synthesis of nopol from Prins reaction. *Catalysis Science & Technology*, 2014. **4**. 4065-4074.
100. Pietron J.J., Stroud R.M., Rolison D.R. Using Three dimensions in catalytic mesoporous nano architectures. *Nano Letters*, 2002. **2**(5). 545-549.
101. Centi G., Cavani F., Trifiro F., Selective Oxidation By Heterogeneous Catalysis, Shpringer Science+Business media, LLC. 2012. 283.
102. Čejka J., Centi G., Perez-Parientec J., Roth W.J. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. *Catalysis Today*. 2012. **179**(1). 2-15.
103. Pan X., Bao X. The Effects of Confinement inside Carbon Nanotubes on Catalysis. *Accounts of Chemical Research*. 2011. **44**(8). 553-562.
104. Chen W., Fan Z., Pan X., Bao X., Effect of Confinement in Carbon Nano-tubes on the Activity of Fischer-Tropsch Iron Catalyst. *Journal of. American Chemical Society*. 2008. **130**(29). 9414-9419.
105. Orlyk S.N., Kantserova M.R., Shashkova T.K., Gubareni E.V., Chedryk V.I., Soloviev S.A. Structure and size effects on the catalytic properties of complex metal oxide compositions in the oxidative conversion of methane. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2013. **49**(1). 22-34.
106. Golodets G.I., Heterogeneous-catalytic reactions involving molecular molecular oxygen, Naukova Dumka, Kiev. 1977. 360.
107. Alkhozov T. G., Margolis L. Ya. High-selective hydrocarbon oxidation catalysts. Chemistry, Moscow. 1988. 190.
108. Greeley J.P. Active Site of an Industrial Catalyst. *Science*. 2012. **336**(6083), 810-811.
109. Chen L., Hou K., Liu Y., Qi Z., Zheng Q., Lu Y., Chen J., Pao C., Wang S., Li Y., Xie S., Liu. F., Predergast D., Klebanoff L., Stavila V., Allendorf M.D., Guo J.,Zheng L, Somorjai G.A., Efficient hydrogen Production from Methanol Using a Single-Site Pt1/CeO₂ catalyst. *Journal of. American Chemical Society*. 2019. **141**(45), 17995-17999.

110. Che M., Védrine J.C., *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity*; NJ, USA: John Wiley & Sons: Hoboken. 2012. 1181.
111. Pan Y., X.Shen, Yao L., Bentalib A., Peng Z., *Active Sites in Heterogeneous Catalytic Reaction on Metal and Metal Oxide: Theory and Practice. Catalysts*. 2018. **8**, 478-498.
112. Ess D., Gagliardi L., Hammes-Schiffer S., *Introduction: Computational Design of Catalysts from Molecules to Materials. Chemical Reviews*. 2019. **119**(11). 6507-6508.
113. Tretyakov Y.D., Gudilin, E.A., *Main directions of fundamental and oriented investigations in the field of nanomaterials. 2009, Successes of Chemistry*. **78**(9).867-888.
114. Qi Z., Chen L., Zhang S., Su Ji., Somorjai G.A., *Integrating the Fields of Catalysis: Active Site Engineering in Metal Cluster, Metal Organic Framework and Metal Single Site. Topics in Catalysis*. 2020. **63**. 628-634.

Надійшла до редакції 04.11.2021 р.

Active centers of redox catalysts

G.R. Kosmambetova

*L. V. Pisarzhevskii Institute of physical chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine
03028 Kyiv-28, Nauki av., 31 email: kosmambetova@ukr.net*

The development of representations about the active site structure of solid-phase catalysts, ranging from the work of H. Taylor to a modern understanding of the complex and multi-level structure of catalytic systems, is considered. The main types of active centers of catalysts for redox processes of deep, selective, and preferential conversion are analyzed. It is shown that for each type of reaction, regardless of the chemical nature of the catalyst components, the structure of the active center is characterized by certain common features and determines the direction of conversion. Particular attention is paid to the structure of active sites formed by the type of an isolated active center ("Single Site Isolation"), which allows achieving high selectivity of catalytic processes in the direction of target products obtaining and implementation of new reactions. In particular, the reaction of methane oxidative carbonylation to acetic acid was first carried out in a gas phase using molecular oxygen as an oxidant and catalysts whose active centers were presented by isolated Rh³⁺ ions in the composition of rhodium selenochloride. A separate type of active center is presented by atoms located on the grain boundaries of crystallites, which arise as a result of interfacing interaction between catalyst components: support, active component, modifier, as well as grain boundaries between homogeneous nanocrystallites in agglomerated systems. It is shown that an important role in the manifestation of catalytic properties plays the availability of an active center for reagents, caused by the spatial structure of catalysts. Zeolites, organometallic compounds (MOF), mesostructural oxides in which active centers are located inside the cavity channels are examples of such catalytic systems. The main strategy of research in the field of advanced catalysts is aimed at developing methods for the synthesis of catalytic materials, which provide formation as the maximum number of active centers, so their availability for reagents and subsequent conversion to target products. Designing such systems is a complex task, based on establishing a correlation between composition, structure, and size characteristics of catalytic materials.

Keywords: heterogeneous catalysis, catalysts, active sites, redox processes

PACS 88.20.fk

<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.032>

Alkaline synthesis of fatty acids *iso*-propyl esters

S.O. Zubenko*, S.V. Kononov, B.A. Denysiuk, L.K. Patrylak

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine
1, Murmanska str., 02660 Kyiv, Ukraine., e-mail: S.O.Zubenko@ukr.net

Fatty acid alkyl esters are widely used products. Most of them are used as renewable transport fuel named "biodiesel". Production of fatty acid *iso*-propyl esters mainly based on acid process but using of alkaline catalysts may give good yields also. Alkaline catalysts have some advantageous such as low corrosivity and higher reaction rate. In current work the effectivity of potassium hydroxide and treated potassium hydroxide solution as catalyst for transesterification was compared. It was shown that using of KOH solution in *iso*-propyl alcohol after special treatment gives almost twice higher yields (95-96 %) from refined sunflower oil triglycerides than over KOH under the same conditions. Yield of fatty acids *iso*-propyl esters from wasted frying oil stabilized after 1-1.5 hours of reaction over both catalysts. Using 1.8 and 2.0 % treated catalyst at 90 °C leads to yield of about 86-88 % at 9:1 alcohol-to-oil ratio. Reaction temperature has significant impact on a yield which decreases with temperature reduce in the range from 30 to 90 °C. During reaction proceeding the alkali saponification and thus loss the catalytic activity, which displayed in stopping the yield rising. The lower yield of esters from wasted oil comparing to the refined oil may be caused by presence of heavy polymerized triglycerides components formed during frying. Such components cannot be fully converted into monoalkylesters and gives also the oligomerized esters, which is not visible in standard gas chromatographic analysis of biodiesel. Indirect confirmation of the presence of such compounds in wasted frying oil sample is the sufficiently larger mass of the cube residue in vacuum distillation. For refined oil amount of such residue was only 5.4%, while for wasted oil it was three time higher (14.9%). In case of wasted frying oil as raw stuff, even after full conversion and effective self-separation conventional purification methods (like water washing or dry washing with adsorbents) may not provide the necessary purity of resulted biodiesel due to the presence of heavy oligomeric admixtures. In such cases vacuum distillation should be included as necessary final purification stage.

Keywords: *iso*-propyl alcohol, alkaline catalyst, wasted frying oil, transesterification

Introduction

Fatty acid alkyl esters are widely used products. Most of them are used as renewable transport fuel named "biodiesel". Biodiesel manufacturing is mainly based on methanol, utilizing as reagent both in the triglycerides transesterification and fatty acids esterification processes. This is due to its lowest price among the monohydric alcohols, as well as its high efficiency in this reaction. But methanol using has also some disadvantageous. First of all, these are high methanol toxicity and impossibility of "winter biodiesel" obtaining without using of specific additives, enhancing methyl esters cold flow properties. All another aliphatic monohydric alcohols have much lower toxicity and better low temperature properties of their fatty acid esters.

iso-propyl alcohol has good perspectives as transesterification reagent. First of all, it is widely used large-scale product of basic organic synthesis, having relatively low price. It is also known from literature sources, that fatty acid *iso*-propyl esters are characterized by better cold flow properties than methyl and ethyl esters, obtained from the same raw materials [1-7].

Effective transesterification of triglycerides by *iso*-propyl alcohol, resulting in high conversion of raw stuff and high yield of *iso*-propyl esters, is possible in case of reaction catalysis by strong mineral acids [2, 3, 8]. Alkaline-catalyzed transesterification by *iso*-propyl alcohol is strongly influenced by reaction parameters: temperature, catalyst concentration, molar ratio of alcohol-to-oil (R_{AO}) and time of reaction. Because of this, different authors reported different results even at the same catalyst – KOH. So, authors [9] did not obtain *iso*-propyl esters at 25 °C, 1% of catalyst load, $R_{AO} = 6$ after 1 hour of reaction. Carrying out transesterification at higher temperature (45 °C, 0.5% KOH, $R_{AO} = 6$, 0.5 hour) resulted in 43 % yield of *iso*-propyl esters, while further increasing the temperature to 60 °C enhanced the yield to about 80% both at 0.5% and 1.0% KOH and unchanged another reaction conditions [10]. Under close reaction conditions (50 °C, 0.5% KOH, $R_{AO} = 6:1$, 0.5 hour) another authors achieved 86% yield of *iso*-propyl esters [11], however it was not observed any separation of glycerol layer. Authors [8] failed in preparing *iso*-propanol-based biodiesel via alkaline catalysis over KOH even under unacceptable harsh reaction conditions (77 °C,

1.5% KOH, $R_{AO} = 70$, 48 h) and preferred to carry out acid-catalyzed process over H_2SO_4 . Low reactivity of *iso*-propyl alcohol was attributed to its branched structure. As generally known, the branched monohydric alcohols are characterized by far lower acid strength, than linear once. Namely *iso*-propanol has almost two-magnitude weaker acid strength, than methanol [12]. When catalyzing transesterification with hydroxides, weaker acidity of the alcohol strongly suppresses the formation of alkoxide-anion, which acts as real catalyst in this process. In case of *iso*-propanol, its concentration would be very low comparing with methanol-based process. Another difference from methanolysis consists in better miscibility of triglycerides with *iso*-propanol, which is favorable for saponification, resulting in catalyst loss. From our point of view, the difference in results with KOH as catalyst is first of all due to the inequality of the hydroxide reagents used in terms of water content. It is widely known, that KOH reagents may contain about 15% of water. For example, in work [13] 16% moisture content was revealed in high-pure KOH. Higher water content during transesterification both decrease the alkoxide concentration and increase the saponification rate. Direct utilization of alkoxides reagents is able to provide the very high concentration of *iso*-propoxide anions in reaction media, which is necessary for the effective transesterification. Earlier it was described the using of potassium and sodium *iso*-propoxides [7]. The former was the commercially purchased substance, while the later was obtained by reaction of *iso*-propanol with metallic Na, which is non-option on the large production scale. The fullness of feed-stock conversion was controlled by measuring total glycerol content in reaction products after washing. Best results (0.04% total glycerol content) were obtained in reflux condition at $R_{AO} = 20:1$ over potassium *iso*-propoxide (1.34% in terms of K, or 1.9% in terms of KOH relative to oil mass) after 8 hours of reaction. Utilization of 1-1.5% Na under the same conditions provided higher total glycerol content – 0.18-0.34%. Decreasing the alcohol-to-oil ratio ($R_{AO} = 10$ or $R_{AO} = 6$) provided closer result at 1.25% Na load, but in case of potassium *iso*-propoxide conversion was substantially lower (total glycerol content 0.64-0.70%). However, no phase separation was observed under any reaction conditions over both catalysts.

Regardless of relatively lower yields of *iso*-propyl esters, than in case of acid catalysis, alkaline-catalyzed route has some advantageous such as low corrosivity and high reaction rate. So, we decide to develop the method of preparing the alkaline catalyst, which will be free from some disadvantageous, having alkaline metal hydroxides. Also, we used the really valuable from practical point of view source of

triglycerides such as wasted frying oil, instead of high-expensive fresh vegetable oils.

Materials and methods

Chemicals

Oil raw stuff included commercial refined sunflower oil (Ukraine; acid value 0.07 mg KOH/g and 0.03% of water and fatty acids composition: C16:0 – 6.7%, C18:0 – 2.8%, C18:1 – 33.0%, C18:2 – 54.6%, others – 2.9%) and wasted frying sunflower oil (Ukraine: 0.86 mg KOH/g and 0.03% of water and fatty acids composition: C16:0 – 8.8%, C18:0 – 4.1%, C18:1 – 35.1%, C18:2 – 47.6%, others – 4.4%). Another chemicals, used in current study, were the following: analytical grade KOH (China, 83% KOH; as catalyst of refined oil transesterification); technical grade KOH (China, 84% KOH; as catalyst of wasted oil transesterification); chemical grade *iso*-propyl alcohol (Russian Federation); 0.1 N HCl water solution (prepared from fixanales); indicators bromophenol blue and phenolphthalein; reagent-grade methyl palmitate (>97%); reagent-grade *n*-hexane; synthetic molecular sieves KA-Y/3A (Russian Federation, dynamic water vapor capacity – 150 mg/cm³); technical grade anhydrous calcium chloride.

Experimental

Preparation of catalytic solution

Solution of alkaline catalyst based on KOH and *iso*-propyl alcohol (SMC – self-made catalyst) was prepared by analogous to the method of the hydroxide/ethanol based alkaline catalyst preparation, described in patent [14]. Procedure consisted in boiling of the KOH solution in *iso*-propanol and selective dehydration of alcohol water azeotrope, condensed over the bed of KA-Y/3A molecular sieves in Soxhlet extractor. Dried *iso*-propanol was returned into the alkali solution. The boiling-condensation-drying sequence was repeated for several times.

Comparison of hydroxide and prepared alkaline solution

In these series of experiments KOH, previously dissolved in dried with molecular sieves *iso*-propyl alcohol, was used as catalyst. Also, SMC, obtained as above mentioned from KOH *iso*-propanol solution, was utilized. Investigations were carried out using refined sunflower oil with specified content of triglycerides about 99.9%. For each synthesis 2% KOH load (hereinafter catalyst load expressed relative to mass of oil) was used. Contents of alkali in reagent (KOH), measured by titration, was about 83%, catalyst amount is expressed in terms of 100-% KOH. In each synthesis 100 g of oil was used. In order to compare the efficiency of the catalysts, the same load of SMC in equivalent of reagent KOH was used (1.66 %_{eq. KOH}). R_{AO} ratio was in range of 6-15 mol/mol. Syntheses were carried out in 500 cm³ round-bottom flask,

equipped with reflux condenser and water trap tube (filled with CaCl_2) in reflux conditions (bath temperature 120-125 °C) for 2 hours. Heating of the mixture was provided with oil bath, placed on electric stove.

Influence of catalyst concentration and reaction temperature

In this series of experiments only SMC alkaline catalytic solution was used. It was prepared from KOH and *iso*-propyl alcohol. Investigations were carried out utilizing used frying sunflower oil. Marked concentration of alkaline catalyst was calculated in equivalent of KOH (%_{eq. KOH}). Syntheses were carried out in 250 cm³ two-neck heart-like flask, equipped with thermometer, reflux condenser and water trap tube (filled with CaCl_2), reaction mixture was stirred by magnetic stirrer. In each synthesis 70 g of oil was used. Heating of mixture was provided with oil bath, placed on the magnetic stirrer. Sampling was carried out each 0.5 hour, beginning sample was taken immediately after immersion of the flask into hot oil bath.

Enlarged synthesis of fatty acid iso-propyl esters

In this process was used SMC alkaline catalytic solution and wasted frying oil sample. Synthesis was carried out under next conditions: 2%_{eq.} KOH to oil, $R_{AO} = 9$, reaction time – 2 hours, loading of oil – 250 g, bath temperature – water trap tube (filled with CaCl_2) under reflux conditions. Heating of mixture was provided with oil bath, placed on electric stove.

Analysis

Determination of iso-propyl esters yield

The yield of the *iso*-propyl esters during and after syntheses was estimated from the decrease of the *iso*-propyl alcohol content in reaction products, measured by the mass loss of the sample due to evaporation at room temperature. The sample (5-10 g) was placed into the open Petri dish and periodically weighted until the stable mass achievement. All the mass losses were regarded as evaporated alcohol due to high boiling temperature of all another reaction components. Then the theoretically possible mass of *iso*-propyl esters, which can be formed from the alcohol consumed in reaction, was calculated.

In particular case (enlarged synthesis after chose the reaction parameters), yield of the *iso*-propyl esters after finishing synthesis was also calculated from their known concentrations in reaction products. The latter was measured by gas chromatographic analysis, using modified method based on European standard method of determination of methyl esters in biodiesel EN14103. When analyzing fatty acid *iso*-propyl esters far more affordable methyl palmitate may be used as internal standard instead of expensive methyl heptadecanoate. Samples and standard were dissolved in *n*-hexane. Analyses were performed on the gas

chromatograph Agilent 7890A Series, equipped with split/splitless inlet, flame-ionization detector and Agilent J&W HP-5 capillary column ((5% phenyl)-methyl polysiloxane, 30 m length, 0.32 mm internal diameter, 0.25 μm film thickness); high-purity helium was used as carrier gas. Conditions of analyses were the following: inlet temperature 250 °C, inlet excess pressure 82.7 kPa, split ratio 36:1, chromatographic column oven temperature program 210 °C/27 min – 5 °C/min up to 320 °C, detector temperature 250 °C. The yield of fatty acid *iso*-propyl esters was calculated as the ratio of their total mass in reaction products to mass, which could be formed when triglycerides fully convert to esters. After subtraction of free fatty acids, oil was regarded as pure triglycerides having average molar mass, calculated from known oil fatty acid composition.

Estimation of heavy residue in samples of oil

Residue of heavy polymerized compounds in oils samples, which could not be converted into compounds, visible in gas chromatographic analyses was determined by complicated method of successive treatment of oil samples. It included saponification of the oil, acid hydrolysis of formed soaps, washing, drying and vacuum distillation of obtained fatty acids as described in detail in earlier work [15].

Titration of the reaction products

Alkaline catalyst and soap content in the reaction products were determined by two-step acid-base titration method as described in [16]. Alkali was determined in a first titration step, using HCl 0.1 N solution as reactant, *iso*-propanol as solvent and phenolphthalein as indicator. In a second titration step, the soap content was determined using the same titrant and bromophenol blue as indicator.

Results and Discussions

After transesterification of refined sunflower oil both over KOH and SMC solutions one-phase clear mixtures of reaction products, showing no tends for phase separation, were formed. Yield of fatty acids *iso*-propyl esters over KOH appeared to be not higher, than 53% at highest excess of alcohol used (Fig. 1, yield values, estimated from the alcohol content decrease, are given). Using of SMC was remarkably more efficient and resulted in yield of about 92% at $R_{AO} = 6$ and about 95-96% at higher excess of *iso*-propanol.

For further investigation of transesterification of wasted oil sample over SMC reagents ratio $R_{AO} = 9$, which was the lowest among that providing enough high fullness of refined oil transformation (see Fig. 1), was chosen. Yield of *iso*-propyl esters stabilized after 1-1.5 hours of reaction at 90 °C (Fig. 2, yield values, estimated from the alcohol content decrease, are given).

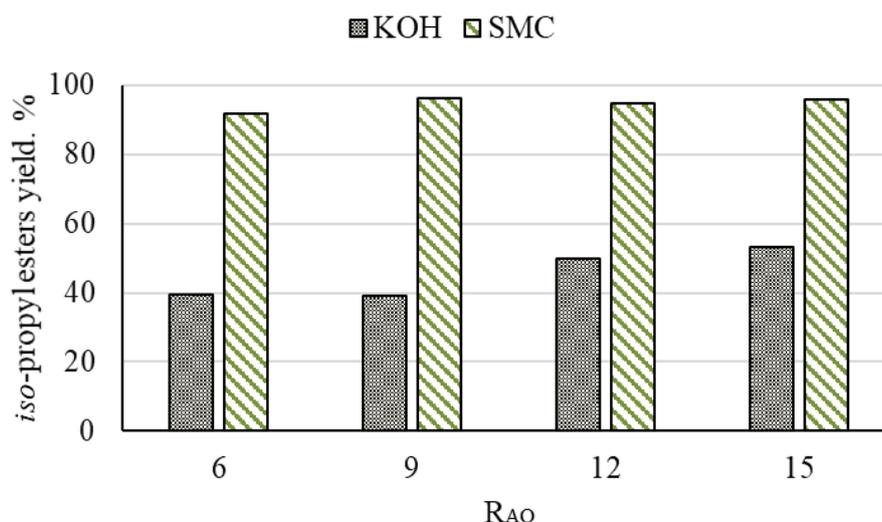


Fig. 1. Yield of *iso*-propyl esters in refined sunflower oil transesterification over KOH and SMC (reflux – 90 °C, 2 h, 2% KOH or 1.66%_{eq.} KOH SMC).

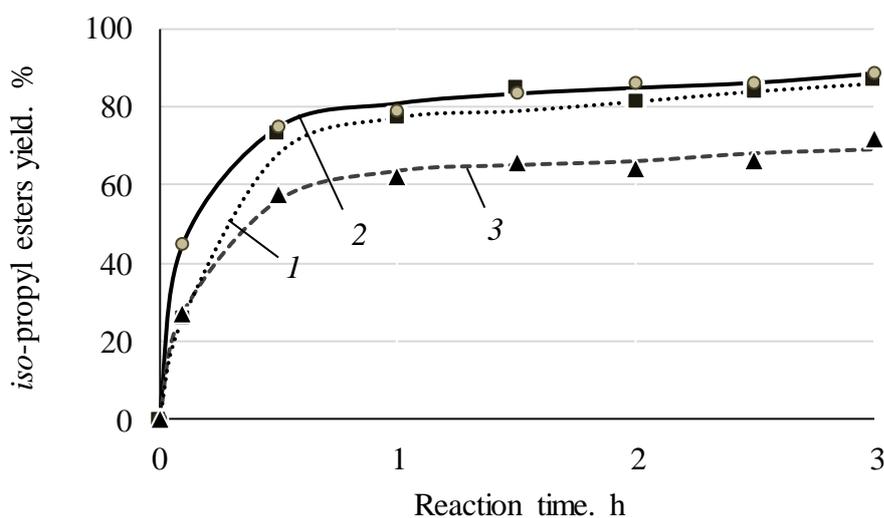


Fig. 2. Changing of *iso*-propyl esters yield in course of wasted sunflower oil transesterification using different load (1 – 2.0, 2 – 1.8, 3 – 1.6%_{eq.} KOH) of SMC (90 °C, R_{AO} = 9).

Using of 1.8 and 2.0%_{eq.}KOH catalyst load provided almost the same yield of esters about 86–88%, while decreasing of the catalyst load to 1.6%_{eq.}KOH resulted in reducing the yield by about 15%.

Further attempts to gradually decrease the reaction temperature under the unchanged other conditions (SMC load – 2%_{eq.}KOH, R_{AO} = 9) in order to provide more environmental friendly energy-saving process resulted in regular decreasing of the *iso*-propyl esters yield (Fig. 3, yield values, estimated from the alcohol content decrease, are given). It is interesting to mentioned, that the temperature impact on the alkaline *iso*-propanolysis appeared to be totally different from that observed in our previous studies for butanolysis using the similar approaches for the alkaline catalytic solution preparing [17, 18]. Namely, alkaline-synthesis

of *n*-butyl esters proceeds very fast even at 15 °C and, moreover, carrying out reaction without heating provides the effective phase self-separation. Another synthesis with larger mass of oil loaded was carried out under reaction conditions, which was chosen as most efficient on the base of discussed results (2%_{eq.}KOH SMC, reflux, 2 hours, R_{AO} – 9:1). In these cases *iso*-propyl esters yield was determined both from the alcohol losses due to evaporation and from the results of gas chromatographic analysis.

Both values were enough close – 72 and 74% respectively. However, these values are some lower, than achieved in smaller synthesis (see Fig. 2 and Fig. 3). Probably, this is due to faster saponification under reflux conditions than during mechanical stirring at close temperature.

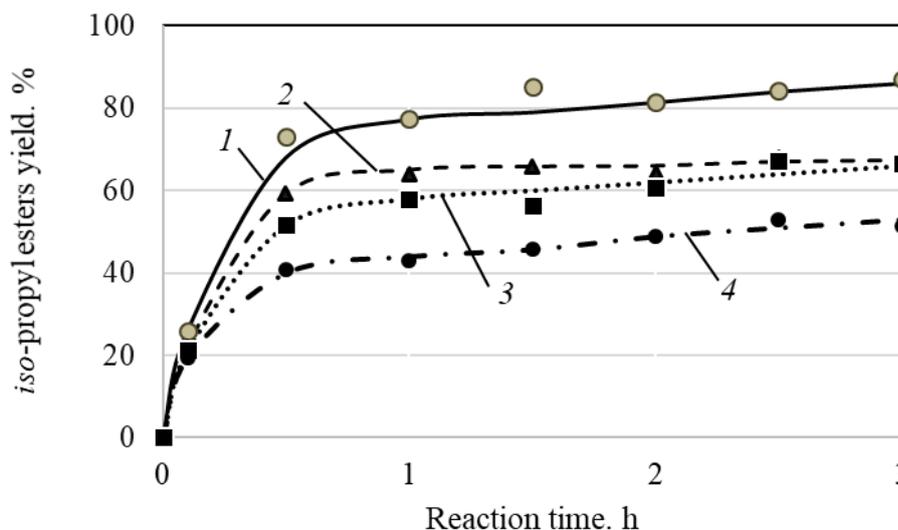
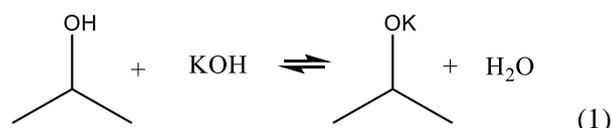


Fig. 3. Changing of *iso*-propyl esters yield in course of wasted sunflower oil transesterification over SMC at different reaction temperatures: 1 – 90, 2 – 70, 3 – 50, 4 – 30 °C (2%_{eq.} KOH, R_{AO} = 9).

It should be emphasized, that titration of reaction mixture after 2 hours of synthesis revealed the absence of the alkaline catalyst due its full saponification. Only saponified alkali was determined via titration with bromophenol blue (concentration of soaps – more than 10% in whole mixture). This may explain stopping rising of esters yield at some stable level before reaching full conversion of the oil or reaction equilibrium (see Fig. 2 and Fig. 3).

There arise the question concerning the reasons of the higher catalytic efficiency of SMC comparing with ordinary KOH, dissolved in *iso*-propyl alcohol. The answer is first of all the difference in water content in the alkaline catalytic solution, and thus in reaction medium during the process. In homogeneous alkaline catalysis of transesterification water content is known to be a critical factor [19-22]. Water leads to secondary hydrolysis and saponification reactions which cause a drop in yield and consume part of the catalyst. Although there are no official specifications, one can be met information about maximum water content in the reaction medium about 0.1% for biodiesel applications [19]. In case of transesterification with branched alcohols, such as *iso*-propanol, the water content influence may be even more critical.

The preparing procedure of SMC consisted in selective water removal from initial KOH alcohol solution. The main source of the water was the potassium hydroxide reagents, containing only 83-84% of KOH (water was the main admixture). Some water also where present in the *iso*-propanol. The removing of this water leads to the shift of the equilibrium of alcohol reaction with alkali towards the alkoxide formation:



Also, additional water, formed in reaction (1) may be removed as process goes on. This may result in further growth of the alkoxide content. As was already mentioned, the alkoxide is the real active catalytic specie in alkaline transesterification. As generally known, alkoxide-anions play a role of nucleophile particles attacked the carbonyl groups of glycerides on each of three successive stages of triglycerides transesterification [23]. The water impact on the equilibrium (1) should be far more pronounced, than in case of methanol with alkali reaction due to difference in acid strength between branched and linear alcohols.

Thus, it may be assumed, that in case ordinary KOH solution the alkali was consumed in saponification reactions before the target transesterification had time to pass sufficiently. In case of SMC both higher saponification reaction rate in presence of water and lower transesterification reaction rate (during to the lower alkoxide-anions content) may be assumed. As result, the higher yield of *iso*-propyl esters may be achieved before the moment of total loss of alkaline catalyst due to soaps formation.

As for the lower yield of esters from wasted oil comparing to the refined oil, this is may be due to presence of heavy polymerized triglycerides components formed during frying [24, 25]. Such components cannot be fully converted into monoalkyl esters and gives also the oligomerized esters, which is not visible in standard gas chromatographic analysis of biodiesel. Indirect confirmation of the presence of such compounds in wasted frying oil sample, used in current study, is the sufficiently larger mass of the cube residue in vacuum distillation of fatty acids,

obtained from oil samples. In case of refined oil amount of such residue was only 5.4%, while in case of wasted oil it was three times higher (14.9%).

Cleaning of reaction products to obtain biodiesel-grade *iso*-propyl esters from resulting mixture will be complicated problem till glycerol self-separation achieved. However, in case of wasted frying oil as raw-stuff, even after full conversion and effective self-separation conventional purification methods (like water washing or dry washing with adsorbents) may not provide the necessary purity of resulted biodiesel due to the presence of heavy oligomeric admixtures. In such cases vacuum distillation should be included as necessary final purification stage.

Conclusions

Obtained results showed that KOH solution in *iso*-propyl alcohol after special treatment (SMC) gives almost twice higher yield of esters from refined sunflower oil triglycerides than at KOH under same conditions. Using both 1.8 and 2.0%_{eq.} KOH amount of SMC gives same highest yield (about 86-88%) of *iso*-propyl esters from wasted frying oil. Enough high yields *iso*-propyl esters yield is achieved only at maximum reaction temperature (90 °C), which is possible to maintain in unpressurized conditions. It was also shown, that stopping of yield rising during *iso*-propanolysis is due to full alkali saponification, but not due to achievement of reaction equilibrium.

References

1. The Biodiesel Handbook, 2nd edn. (G. Knothe, J. Krahl, J. van Gerpen). Elsevier, Urbana, Illinois, 2010. 482.
2. Malins K., Kampars V., Kampare R., Prilucka L., Brinks J., Murnieks R., Apseniece L. Properties of rapeseed oil fatty acid alkyl esters derived from different alcohols. *Fuel*. 2014. **137**. 28-35.
3. Wang W., Li F., Li Y. Effect of biodiesel ester structure optimization on low temperature performance and oxidation stability. *J. Mater. Res. Technol.* 2020. **9** (3). 2727-2736.
4. Kleinová A., Paligová J., Vrbová M., Mikulec J., Cveňgroš J. Cold flow properties of fatty esters. *Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection*. 2007. **85** (B5). 390-395.
5. Dunn R.O. Cold-flow properties of soybean oil fatty acid monoalkyl ester admixtures. *Energy Fuels*. 2009. **23**. 4082-4091.
6. Silva L.N., Cardoso C.C., Pasa V.M.D. Synthesis and characterization of esters from different alcohols using Macauba almond oil to substitute diesel oil and jet fuel. *Fuel*. 2016. **166**. 453-460.
7. Wang P.S., Tat M.E., Gerpen V. The production of fatty acid isopropyl esters and their use as a diesel engine fuel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2005. **82**. 845-849.
8. Sanli H., Canakci M. Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. *Energy Fuels*. 2008. **22**. 2713-2719.
9. Hanh H.D., Dong N.T., Okitsu K., Nishimura R., Maeda Y. Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field. *Renew. Energy*. 2009. **34**. 766-768.
10. Sánchez M., Bergamin F., Peña E., Martínez M., Aracil J. A comparative study of the production of esters from *Jatropha* oil using different short-chain alcohols: Optimization and characterization. *Fuel*. 2015. **143**. 183-188.
11. Likožar B., Levec J. Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and *tert*-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. *Appl. Energy*. 2014. **123**. 108-120.
12. Becker H. Introduction to the electronic theory of organic reactions; "Mir": Moscow, 1977. 658. (In Russian)
13. Hájek M., Skopal F., Vávra A., Kocík J. Transesterification of rapeseed oil by butanol and separation of butyl ester. *J. Clean. Prod.* 2017. **155** (Part 1). 28-33.
14. Patent UA123473 C2. Zubenko S.O., Konovalov S.V., Patrylak L.K. Method of preparing catalyst for fatty acid esters production. Ukraine. 2021. (In Ukrainian)
15. Zubenko S.O. The simple method of vegetable oils and oleochemical products acid value determination. *Catalysis and Petrochemistry*. 2021. **N31**. 69-74.
16. Thoai D.N., Tongurai C., Prasertsit K., Kumar A. A novel two-step transesterification process catalyzed by homogeneous base catalyst in the first step and heterogeneous acid catalyst in the second step. *Fuel Proc. Technol.* 2017. **168**. 97-104.
17. Patrylak L.K., Zubenko S.O., Konovalov S.V., Povazhnyi V.A. Alkaline transesterification of sunflower oil triglycerides by butanol-1 over potassium hydroxide and alkoxides catalysts. *Issues of chemistry and chemical technology*. 2019. **5**. 93-103.
18. Konovalov S., Patrylak L., Zubenko S., Okhrimenko M., Yakovenko A., Levterov A., Avramenko A. Alkali synthesis of fatty acid butyl and ethyl esters and comparative bench motor testing of blended fuels on their basis. *Chem. Chem. Technol.* 2021. **15** (1). 105-117.

19. Brunshwig C., Moussavou W., Blin J. Use of bioethanol for biodiesel production. *Prog. Energ. Combust.* 2012. **38** (2). 283-301.
20. Balat M., Balat H. Progress in biodiesel processing. *Appl. Energy.* 2010. **87**. 1815-1835.
21. Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Convers. Manag.* 2009. **50**. 14-34.
22. Murugesan A., Umarani C., Chinnusamy T.R., Krishnan M., Subramanian R., Neduzchezain N. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils-a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2009. **13**. 825-834.
23. Ejikeme P.M., Anyaogu I.D., Ejikeme C.L., Nwafor N.P., Egbonu C.A.C., Ukogu R., Ibeesi J.A. Catalysis in Biodiesel Production by Transesterification Processes-An Insight E- J. Chem. 2010. **7**. 1120-1132.
24. Ruiz-Méndez M.V., Marmesat S., Liotta A., Dobarganes M.C. Analysis of used frying fats for the production of biodiesel. *GRASAS ACEITES.* 2008. **59**. 45-50.
25. Vieitez I., Callejas N., Irigaray B., Pinchak Y., Merlinski N., Jachmanian I. Grompone M. Acid value, polar compounds and polymers as determinants of the efficient conversion of waste frying oils to biodiesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2014. **91**. 655-664.

Надійшла до редакції 11.11.2021 р.

Лужний синтез ізопропілових естерів жирних кислот

С.О. Зубенко*, С.В., Коновалов, Б.А. Денисюк, Л.К. Патриляк

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1. e-mail: S.O.Zubenko@ukr.net*

Алкілестери жирних кислот є широко використовуваними продуктами. Більшість із них застосовують як відновлюване паливо для транспорту, яке називають «біодизелем». Виробництво ізопропілових естерів жирних кислот в основному базується на кислотному процесі, але з використанням лужних каталізаторів також можна отримати хороші виходи. Лужні каталізатори мають деякі переваги, такі як низька корозійна активність та вища швидкість реакції. У даній роботі було порівняно ефективність гідроксиду калію та додатково обробленого розчину гідроксиду калію як каталізаторів переестерифікації. Показано, що розчин КОН в ізопропіловому спирті після спеціальної обробки сприяє одержанню майже вдвічі вищого виходу (95-96%) естерів з тригліцеридів рафінованої соняшникової олії, ніж на КОН за тих же умов. Вихід ізопропілових естерів жирних кислот з відпрацьованої олії після фритюру стабілізується через 1-1,5 години реакції на обох каталізаторах. З використанням 1,8 і 2,0% обробленого каталізатора за 90°C було одержано виходи близько 86-88 % за співвідношення спирту до олії 9:1. Встановлено, що температура реакції має суттєвий вплив на вихід, який спадає із пониженням температури від 30 до 90 °C. Впродовж реакції луг омилюється і втрачає каталітичну активність, що проявляється у зупинці зростання виходу. Нижчий вихід естерів з відпрацьованої олії порівняно з рафінованою олією може бути спричинений присутністю важких полімеризованих компонентів тригліцеридів, які формуються впродовж смаження. Такі компоненти не можуть бути повністю перетворені в моноалкілестери та утворюють олігомеризовані естери, які не фіксуються при стандартному газохроматографічному аналізі біодизелю. Непрямим підтвердженням присутності таких сполук у зразку відпрацьованої олії після фритюру є значно більша маса кубового залишку, одержаного при вакуумній перегонці. Для рафінованої олії кількість такого залишку становила лише 5,4%, а для фритюрної втричі більше – 14,9%. У разі використання як сировини фритюрної олії навіть за повного перетворення та ефективного саморозділення загальноприйняті методи очищення (промивання водою або сухе очищення із застосуванням адсорбентів) можуть не забезпечити необхідної чистоти отриманого біодизеля через наявність важких олігомерних домішок. У таких випадках необхідною кінцевою стадією очищення має бути вакуумна перегонка.

Ключові слова: ізопропіловий спирт, лужний каталізатор, використана олія після смаження, переестерифікація

PACS 88.20.fk

<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.040>

Fuel-grade sunflower oil butyl esters: synthesis, purification, oxidation stability

S.V. Konovalov, S.O. Zubenko, L.K. Patrylak, A.V. Yakovenko

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 1, Murmanska str., Kyiv 02660, Ukraine, konovalovserhiy@gmail.com

Current paper deals with production, purification and oxidative stability enhancement of fuel-grade sunflower oil butyl esters as more ecological alternative of methyl esters as biodiesel. The oil feedstock, used in this study, included refined sunflower oil (acid value – 0.05 mg KOH/g; 25.3% of oleic and 61.2% of linoleic acids) and wasted frying high-oleic sunflower oil (acid value – 1.20 mg KOH/g; 6.1% of linoleic and 81.7% of oleic acids). Butanolysis was carried out using potassium butoxide, obtained from KOH and alcohols via original patent-pending method, under mild reaction conditions (alcohol-to-oil molar ratio – 4.5-5.0, 15°C, 1.4-1.6%_{eq. KOH} of butoxide, 20-30 min). High molar yield of butyl esters (93-96%) was achieved, while glycerol and vast majority of alkaline catalyst formed the separate reaction products phase mainly in the course of reaction. Ester enriched phases were purified in order to obtain fuel-grade butanol-based biodiesel. Samples after removing of butanol under vacuum followed by water washing and drying were characterized by not enough high butyl esters content (about 94-95%), as well as higher than allowed content of unconverted glycerides. Vacuum distillation as final purification step allowed fitting butyl esters samples composition within the requirements for biodiesel fuel. Distilled samples contained about 99% of butyl esters, 0.4-0.5% of monoglycerides and almost no *n*-butanol, glycerol, di- and triglycerides. Oxidative treatment (110°C, 6 h, air bubbling) revealed the high oxidation stability of the sample, originated from wasted high-oleic oil, due to the predominance of oleic acid in its fatty acid composition. The sample, obtained from refined sunflower oil (mainly linoleic acid in fatty acid composition), demonstrated very low stability. Addition of at least 2000 mg/kg of antioxidant 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol was shown to be able to improve this characteristic to the level of biodiesel requirements.

Keywords: fatty acid butyl esters, biodiesel, potassium butoxide, oxidation stability, antioxidant

Introduction

Biodiesel is alternative biomass-derived fuel for compression-ignition engines. About its production, utilization, advantages and disadvantages relative to traditional petroleum diesel many are told elsewhere [1-3]. Biodiesel is a mixture of long-chain fatty acids alkyl esters, which are usually produced via catalytic transesterification of both fresh and wasted vegetable oils or animal fats with corresponding monohydric alcohol. Only fatty acid methyl esters (FAME) have practical significance as biodiesel fuel. Methanol, used in FAME production, is known as the most toxic and dangerous among monohydric alcohols, but it is also the cheapest one. Besides that, since methanol is mainly produced from natural gas, FAME cannot be regarded as fully biorenewable fuel. Also, current 2021th gas crisis in Europe may probably turns the manufacturers towards the diversification of alcohols feedstock, used in biodiesel production. Among most obvious alternatives for methanol are bioalcohols. After obvious ethanol, biobutanol (*n*-butanol, obtained from biomass via biofermentative processes) is the best candidate. The main advantage of fatty acids butyl

esters (FABE) comparing with FAME is sufficiently better cold flow properties [4], which makes them more valuable fuel under cold weather conditions. As for Ukraine, all the targets to develop the motor biofuels field (for instance, to produce yearly about 90 mln. tones of biodiesel till 2020 [5]) remained no more than declarations and there is still no biodiesel production or using. According to abovementioned, FAME production in Ukraine, having permanent problems with natural gas supply and no domestic methanol production, do not seem to have any real perspectives in close future.

The common way of biodiesel production via alkaline-catalyzed transesterification of triglycerides (TG) is far more complicated in case of methanol substitution with butanol. This is mainly due to the lower acidity and polarity of longer-chain monohydric alcohols comparing with methyl alcohol. Related issues are discussed in detail in previous works of our group [6, 7]. There exists the problem with self-separation of alkaline butanolysis products, as their mixture forms single phase unlike to the methanolysis process. Formation of separate glycerol layer,

containing most of reaction glycerol and also catalyst, soaps and alcohol, is common for metanolysis. The absence of self-separation makes downstream processing of biodiesel more complicated.

There are enough examples of effective alkaline butanolysis of oils using both hydroxide [8, 9] and alkoxides catalysts [4, 9, 10]. In work [4] butanolysis of low-acidic rapeseed and wasted frying oil (0.05 and 0.07% of FFA – free fatty acids) was catalyzed by potassium methoxide and 93-96% molar yields were achieved in synthesis under optimal reaction conditions (alcohol-to-oil molar ratio – 6:1, 1 h; 70-75 °C and 1.2% of catalyst for wasted oil or 90 °C and 1.1-1.15% of catalyst for rapeseed oil). Reaction products separated after butanol removal by distillation, obtained butyl esters were washed. Final product contained 96.64% and 96.85% of FABE, which fulfills the requirements for biodiesel (at least 96.5%). In work [10] sodium butoxide, obtained by reaction of Na with alcohol, were used as catalyst of food grade soybean oil (<0.5% FFA) butanolysis. High molar yield of FABE was achieved in very short reaction time (5 min) without heating (22 °C) using alcohol-to-oil molar ratio 6:1 and 0.66% of catalyst. Products remained in single phase; their separation was enforced by removing of butanol by vacuum distillation. Crude esters were purified via extraction by deep eutectic solvents (choline chloride with glycerol or ethylene glycol). Under certain purification conditions resulting FABE content was in biodiesel normative range. Effective catalysis of butanolysis by hydroxides needs higher alcohol excess and longer reaction time. In work [8] enough high oil conversion (rapeseed, about 1% of FFA) was achieved using 12-15:1 alcohol-to-oil molar ratio, 1.2-1.5% KOH at 30 °C or 80 °C after 2-4 h. Separation of reaction products was enforced by neutralization (strong mineral acids or CO₂ bubbling) followed by removing of alcohol by vacuum distillation. Neutralization by strong acids resulted in high acid value of butyl esters. In case of CO₂ final mass yield of crude esters relative to initial oil was in range 80-100%, while maximal theoretically possible mass yield of FABE is near 115 % on the oil basis. But these were not biodiesel yet, since the content of glycerol and soaps was higher then allowed. In the next paper of the same research group butanolysis of rapeseed oil (no properties specified) and separation of products using the same approach resulted in only 56-66% mass yield of crude butyl esters relative to oil in case of KOH as catalyst and 79-89% in case of potassium *tert*-butoxide as catalyst. In previous works of our group [6, 7] the high efficiency of potassium *n*-butoxide catalytic solution, obtaining from KOH and *n*-butyl alcohol only in patent-pending way [11], was demonstrated. The high yields and glycerol layer separation were achieved under low excess of alcohol within short reaction time.

Stability is important criteria concerning any motor fuel properties. The stability of biodiesel is known to be one of the problem characteristic, it is always lower than stability of common mineral diesel fuel [12]. This is, obviously, due to the presence of the residues of unsaturated fatty acids, containing highly reactive olefinic bonds. The formation of deposits and gum, the darkening of fuel due to contaminants emergence, including alcohols, acids, aldehydes, peroxides etc. occurs in course of biodiesel storage [12-14]. The oxidative stability is one of the major issues for implementation the use of biodiesel as an alternative to petrodiesel fuel [12]. Oxidation is possible both during storage or directly in diesel engine fuel supply system. In modern diesel engines with high-pressure fuel pumping, the recirculating fuel may be heated to 60-150 °C and contact with hot air and, thus, can be partially oxidized [15-17]. There are the wide variety of biodiesel stability characterization techniques, including thermal stability (ASTM D6468-08), storage stability (ASTM D4625-16, ASTM D5304-15 and EN 15751) and oxidation stability tests (ASTM D2274, ASTM D7545-14, and EN 14112) [15]. The common normative standards for biodiesel fuel, such as European EN14214, set the requirements for oxidation stability at 110 °C (at least 6 h), measuring by accelerated high-temperature oxidation methods (so-called Rancimat methods).

Oxidation of fatty acids esters forms peroxy radicals. It is initiated by free radical formation at the allylic position due to reaction with oxygen [15, 18]. Formed peroxy radicals convert to hydroperoxides and alkyl radicals. The former may convert to hydroxyl and alkoxy radicals, which can decompose to alkyl aldehydes and alkyl radicals, to form acids in result of oxidation or to polymerize with other alkenes [1, 15, 19-20]. Oxidation of biodiesel is difficult to avoid, the most effective method for its preventing includes special approaches for storing, excluding the air, light and high-temperature exposure etc. However, such conditions are difficult to achieve, and the most practically valuable methods is introduction of antioxidants, extending the oxidation induction period [12]. Chain breakers (peroxide radical quenchers) and hydroperoxide decomposers (reducing agents) are the most common antioxidants [12, 21]. The major widely used synthetic antioxidants are butylated hydroxytoluene (BHT), butylated hydroxyanisole (BHA), *tert*butylated hydroquinone (TBHQ), pyrogallol, i.e., 1,2,3-trihydroxybenzene (PY), and propylgallate, i.e., propyl 3,4,5-trihydroxybenzoate (PG) [12, 22].

The general aim of the present work was to obtain fuel quality butanol-based biodiesel. For such a purpose a number of tasks was completed: to carry out effective alkaline butanolysis of fresh and wasted frying sunflower oil based on earlier developed

approaches, using potassium butoxide catalytic solution; to develop the purification method of reaction products; to test the oxidation stability of the latter and to prove the applicability of common synthetic antioxidant for enhancement of this characteristic of sunflower oil butyl esters.

Materials and methods

Chemicals

Refined frozen deodorized sunflower oil sample (DSTU 4492), having acid value (AV) 0.05 mg KOH/g and water content – 0.05%) was purchased from local market. Fatty acid composition was the following: palmitic acid (C16:0) – 7.0%, stearic acid (C18:0) – 3.7%, oleic acid (C18:1) – 25.3 %, linoleic acid (C18:2) – 61.2%, other fatty acids (FA) – 2.8%. Wasted frying high-oleic sunflower oil sample (acid number – 1.20 mg KOH/g, water content – 0.05 %; 4.4% C16:0, 2.6% C18:0, 81.7% C18:1, 6.1% C18:2, 5.2% other FA) was kindly provided by local reseller. Fresh high-oleic sunflower oil was produced according TUU10.4-0033358-004:2016.

n-Butyl alcohol (Turkey, GC area assay – 99.37%, water content about 0.15%), used as transesterification reagent, was technical grade. Analytical grade potassium hydroxide (Czech Republic, 83.0% KOH according to titration of fresh reagent batch), technical rectified ethyl alcohol, reagent grade anhydrous *i*-propyl alcohol, synthetic zeolite KA-Y/3A (Russian Federation, dynamic water vapor capacity – 150 mg/cm³) as well as already mentioned *n*-butanol were used in preparation of potassium butoxide (KOBu) catalytic solutions. Also, technical grade sodium hydroxide (China, 99.8% NaOH) was the reagent for synthesis of sodium butoxide for the analytical purposes. Anhydrous technical grade sodium sulfate was applied in drying of washed biodiesel.

Reagent grade methylpalmitate (gas chromatographic (GC) area assay – 98.65%), pharmaceutical grade glycerol, reagent grade *n*-butanol, *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (MSTFA, for GC derivatization), glyceryl tridecanoate (≥99%, GC grade) and ASTM D6584 standard solution kit (5 pyridine solutions of 1-monoolein, 1,3-diolein, triolein and glycerol of various concentration) were used in gas chromatographic analyses.

0.1 N HCl water solution (prepared from fixanale), as well as indicators bromophenol blue and phenolphthalein were used in acid-base titration.

2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (also known as butylated hydroxytoluene – BHT) produced according TU 38.5901237-90 (Russian Federation) was used as antioxidant additive.

N,N-dimethylformamide (DMFA, 99.9%), reagent grade *n*-hexane, analytic grade anhydrous

pyridine and reagent grade *i*-propanol were used as solvents for the analytic purposes.

Gas chromatographic analyses were carried out using high pure helium and hydrogen gases. Technical purity argon gas was used in vacuum distillation of butyl esters.

Synthetic and purification methods

Potassium butoxide catalytic solution in *n*-butanol was obtained through the intermediate stage of potassium ethoxide synthesis from KOH, dissolved in ethyl alcohol. Synthetic procedure consisted in repeated drying of ethanol-water azeotrope, condensed over zeolite KA in Soxhlet extractor, followed by returning of the dehydrated ethanol in reaction media. The method is described in detail in patent of Ukraine [23]. Thereafter, *n*-butanol was added to resulted ethoxide solution (1:1 by volume) and ethanol was removed by distillation with dephlegmator. Samples of KOBu solutions were also obtained in similar way from *iso*-propanol alkali solution.

Transesterification of oil samples was carried out in 0.5 l conic flask with continuous stirring. At first, oil was put into reaction flask (100 g of refined oil or 200 g of wasted frying oil), then the pre-determined masses of KOBu solution and *n*-butanol were quickly added and stirring was started (500 rpm, magnetic stirrer with triangular anchor). Amount of loaded alkaline catalyst is presented in %_{eq. KOH} units relative to mass of oil. Maintaining of the lower-ambient reaction temperature (15 °C) was provided by water bath, filled with chilled water. In course of syntheses dense non-fluent primary glycerol layer (GL) was deposited on the bottom of reaction flask. It remained there after transferring the reaction products into separation funnel, where additional amount of secondary glycerol layer settled during few next hours or overnight.

Obtained ester-enriched upper phases (ester layers – EL) after self-separation was subjected to successive purification steps. At the first step EL was placed in round bottom flask and butanol was removed by distillation under mild vacuum (waterjet pump, 3-4 kPa) and continuous stirring (500 rpm) with heating by water bath. The temperature of the latter was gradually increased from ambient to 90 °C. Resulting mixture was transferred into separation funnel, where additional phase separation occurred. The upper of two obtained phases was repeatedly washed with hot tap water (60-80 °C, 1:1 by volume each time) until formation of clear water layer with neutral pH (5-7 successive washing steps). Washed butyl esters were dried over anhydrous sodium sulfate. Thereafter one half of washed samples were subjected to batch vacuum distillation (~0.1-0.3 kPa) under continuous bubbling of argon gas. Heating was provided by oil bath (190-260 °C), butyl esters fraction condensed in temperature range 170-230 °C.

The block-scheme of whole process of FAFE production and purification is given in the Fig. 1. KOBu preparation is presented by example, which includes the initial stage of ethoxide preparation from

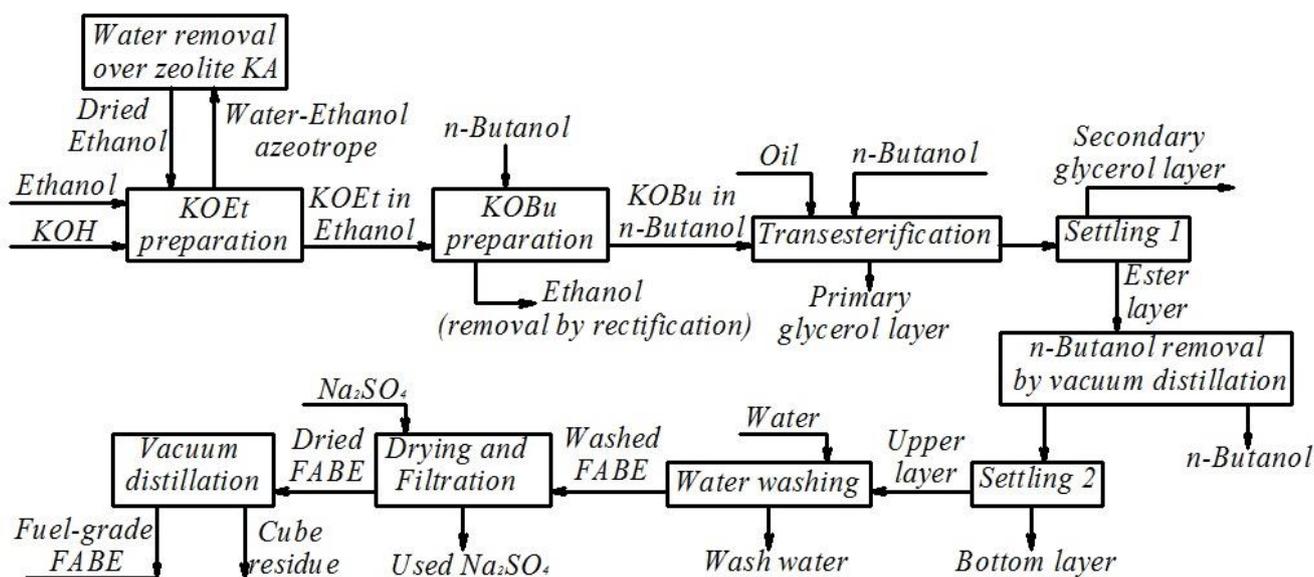


Fig.1. Block-scheme of the lab-scale process of FAFE production.

Indicators of efficiency of the butanolysis process

The main indicator of the efficiency of the oil transesterification was the effective molar yield of butyl esters Y_{ef} (%) in composition of ester layer:

$$Y_{ef} = \frac{C_{FAFE} \cdot m_{EL} \cdot M_{oil}}{3 \cdot (m_{oil} - m_{FFA}) \cdot M_{FAFE}}, \quad (1)$$

where C_{FAFE} is concentration (%) of butyl esters in ester layer after phase separation; m_{EL} , m_{oil} , m_{FFA} are masses (g) of ester layer, oil and free fatty acids in oil; M_{oil} , M_{FAFE} are molar masses (g/mol) of oil triglycerides and butyl esters, averaged according to the fatty acid composition. Term «effective yield» implies the taking into account only the FAFE in composition of ester layer, since in general case some fraction of esters may also transfer into glycerol layer.

Also, the mass yields of EL or purified esters relative to initial oil was calculated:

$$Y_{mass} = \frac{m_{prod}}{m_{oil}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

where m_{prod} is mass (g) of ester layer or purified FAFE.

The fraction (%) of the alkaline catalyst, which remains in composition of ester or glycerol layer or transforms into soaps, from its loaded amount was calculated as follows:

$$\text{Fraction from loading} = \frac{C_x \cdot m_{layer}}{n_{cat} \cdot m_{oil}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

where C_x is content (%_{eq.KOH}) of catalyst or soaps, calculated as KOH; m_{layer} is mass (g) of ester or

KOH solution in ethanol. The scheme would be the same also in the case of *iso*-propanol alkali solution utilization on the first stage.

glycerol layer; n_{cat} is amount (%_{eq.KOH}) of loaded catalyst, calculated as KOH, relative to mass of oil.

Oxidation stability determination

Samples of distilled butyl esters, containing 500, 1000, 1500 and 2000 mg/kg BHT antioxidant, were prepared by simple mixing with magnetic stirrer. 5.0 g of the sample (containing antioxidant or not) was placed into the sealed tube and bubbled with atmospheric air (300 cm³/min) under continuous heating (110 °C, oil bath) for 6 h. Such a treatment procedure is the same as in the standard EN14112 Rancimat method. But instead of the determination of oxidation induction period by measuring the conductivity changes, samples of treated butyl esters were subjected to GC analysis and also titrated to determine the acid value. In separate case, the samples for GC analysis were also taken directly in course of oxidative treatment. If composition of the sample did not undergo considerable alterations and remained in the range of the biodiesel normative requirements, it was regarded as meeting the requirements for antioxidant stability.

Gas chromatography methods

Butyl esters samples composition was analyzed using Agilent 7890A Series gas chromatograph equipped with split/splitless (SS) and cool-on-column (COC) inlets, flame-ionization detector (FID) and J&W HP-5 (30 m, 0.32 mm, 0.25 μm) and DB-5HT (15 m, 0.32 mm, 0.1 μm) capillary columns with ((5% phenyl)-methyl polysiloxane stationary phase. High-purity helium was used as carrier gas.

FABE content was measured by modified method based on standard method of determination of methyl esters in biodiesel EN14103. Methyl palmitate (MP) was used as internal standard instead of methyl heptadecanoate. Sample (0.15-0.20 g) and standard (about 0.02 g) were weighted with analytic accuracy and dissolved in 5 cm³ of *n*-hexane. At least two of such probes were taken for each FABE sample, each of them were analyzed twice. Analyses were carried out under following chromatographic conditions: SS inlet temperature – 250 °C; constant pressure mode (82.7 kPa); split ratio 36:1; column (HP-5) temperature 210 °C/27 min, 5 (°C/min)/min up to 320 °C, 280 °C/10 min; FID temperature 250 °C. This method also was applied to measure the changes in content of butyl esters of major fatty acids (C16:0, C18:0, C18:1, C18:2) as well as to monitor the BHT antioxidant consumption in oxidation stability studies.

Monoglycerides (MG), diglycerides (DG) and TG concentrations were determined by means of derivatization with MSTFA followed by chromatographic analyses (DB-5HT column with 1 m/0.53 mm fused silica retention gap, COC inlet) with tricaprין as internal standard according ASTM D 6584 standard method. Original ASTM D 6584 method involves also determination of free glycerol with 1,2,4-butanetriol as standard, but its delivery in Ukraine is prohibited. About 0.1 g of FABE sample was weighted with analytic accuracy in 10 cm³ vial, then tricaprין solution in pyridine (200 µl, 4000 µg/cm³) and MSTFA (100 µl) were added. Vial was sealed, shaken, and left for 20 min at ambient temperature. Then its content was dissolved in 8 cm³ of *n*-hexane and chromatographic analysis was carried out under conditions described in [24]. MG, DG and TG content was calculated from calibration, which was built using ASTM D6584 standard solution kit.

For measurement of low glycerol concentrations separate analysis was set up. About 0.1 g of FABE sample was weighted with analytic accuracy in 4 cm³ vial followed by addition of 200 µl of pyridine and 100 µl of MSTFA. Vial was sealed, shaken and left for 20 min at ambient temperature, then 3 cm³ of *n*-hexane was added. Resulting solution was analyzed under such conditions: SS inlet temperature – 300 °C; constant flow mode (3 cm³/min); split ratio 36:1; column (HP-5) temperature 110 °C/7 min, 30 °C/min up to 320 °C, 320 °C/15 min; FID temperature 300 °C. Concentration of glycerol was calculated from previously built calibration line.

Concentration of butanol was measured in another chromatographic analysis. 0.6 cm³ of the FABE sample was weighted in 10 cm³ vial and dissolved in 5 cm³ of DMFA, containing 0.230% MP as internal standard. This solution was also used to estimate the glycerol concentration higher than 0.5% in EL (without derivatization), using the same MP in role

of standard. Analyses was carried out under following conditions: SS inlet temperature – 300 °C; constant flow mode (3 cm³/min for 9 min, 3 (cm³/min)/min up to 9 cm³/min and 9 cm³/min to the end of analysis); split ratio 20:1; column (HP-5) temperature 35 °C/9 min, 10 °C/min up to 80 °C, 80 °C/1 min, 5 °C/min up to 320 °C, 320 °C/7.5 min; FID temperature 300 °C. *n*-Butanol and glycerol concentration were calculated relative to MP peak area using previously built calibrations.

Another analytic methods

Acid value (AV) of oils and purified butyl esters was measured by means of titration with sodium butoxide solution in *n*-butanol with indicator bromothymol blue as described in [25]. Alkaline catalyst and soaps content in the butanolysis products were determined by two-step acid-base titration method as described in [26]. Alkali was determined in a first titration step, using HCl 0.1 N solution as titrant, *iso*-propanol as solvent and phenolphthalein as indicator. In a second titration step, the soap content was determined using the same titrant and bromophenol blue as indicator.

Water content in oils samples was determined by heterogenic azeotrope distillation using benzene to form heterogeneous azeotrope with water (Dean-Stark method). Density of butyl esters samples was measured at 15 °C by means of areometers according to EN ISO 3675. Kinematic viscosity (KV) of FABE was determined at 40 °C as described in EN ISO 3104 using glass capillary viscometer.

Results and discussions

FABE synthesis

Butanolysis of refined sunflower oil was carried using 3 samples of KOBu catalytic solutions, prepared both from KOH solution in ethanol (KOBu(Et)) and *iso*-propanol (KOBu(*i*Pr1) and KOBu(*i*Pr2)). Though such method of the butoxide synthesis required additional reagents (ethanol or *iso*-propanol) and molecular sieves, it is less time-consuming and energy-consuming comparing with the earlier used method [6,7, 11] based on the azeotropic distillation of alkali metal hydroxide solution in *n*-butanol. Results of experiments on transesterification of the refined oil sample under the same reaction conditions are given in Table 1 (samples BRSO-1, BRSO-2 and BRSO-3, *t* = 15 °C). Such reaction parameters were chosen on the base of previous studies [6, 7] as providing both high yield of butyl esters and effective phase separation. In all three experiments at the same reaction conditions, but using three different samples of KOBu catalytic solutions, the very close results were obtained. Namely, in all syntheses both high FABE yield (93-94%) and removing of vast majority of glycerol and alkaline catalyst into separate phase were achieved. Obtained results demonstrated the good reproducibility

of the KOBu preparation methods, using different alcohols (ethanol or *iso*-propanol), as well as reproducibility of KOBu parallel synthesis in case of the same *iso*-propanol (KOBu(*i*Pr1) and KOBu(*i*Pr2) samples). In case of wasted oil butanolysis (BWFO-1) slightly higher excess of butanol was used, process was carried out for additional 10 min. Also, additional KOBu was included for FFA neutralization. As result,

even higher butyl esters yield was achieved, however ester layer contained more glycerol and potassium. The latter was almost exclusively in composition of soaps, as was revealed by acid-base titration with two indicators. Less effective phase separation of BWFO-1 synthesis product is most likely due to the presence of FFA in wasted oil, but also higher alcohol-to-oil ratio and longer reaction time may have some impact.

Table 1. Conditions and results of the experiments on transesterification of oil samples ($t = 15^{\circ}\text{C}$)

Sample	Butoxide sample	¹ R _{AO} , mol/mol	² τ, min	³ n _{cat} , % _{eq.KOH}	Y _{ef} , %	Y _{mass} (EL), %	Concentration in EL, %			
							FABE	<i>n</i> -Butanol	Glycerol	⁴ K
BRSO-1	KOBu(Et)	4.5	20	1.40	92.7	128.8	82.5	12.4	0.6	0.05
BRSO-2	KOBu(<i>i</i> Pr1)	4.5	20	1.40	92.9	128.9	82.6	12.4	0.6	0.04
BRSO-3	KOBu(<i>i</i> Pr2)	4.5	20	1.40	93.7	129.1	83.3	12.3	0.7	0.04
BWFO-1	KOBu(Et)	5.0	30	1.56	95.6	132.9	82.4	14.4	1.7	0.12

¹ alcohol-to-oil molar ration

² reaction time

³ amount of loaded alkaline catalyst, calculated as initial KOH, relative to mass of oil

⁴ potassium content in EL.

Distribution of alkaline catalyst between the layers of reaction products and its deactivation due to saponification reactions (both of acylglycerides and butyl esters) need separate attention to pay. Previous studies of our research group [6, 7] revealed the total difference of the composition of glycerol layers, formed during alkaline butanolysis, comparing with that formed in more common processes of oils transesterification with methyl or ethyl alcohols. In the latter cases glycerol layers contain beside glycerol also the significant fraction of esters and alcohol, some unconverted acylglycerides as well as soaps and alkaline catalyst in different proportions. On the contrary, the GL of butanolysis is composed almost exclusively of neat glycerol and alkali. Such

observations were never earlier reported in literature sources.

Data of the Table 2 show the distribution of the alkali and soaps between ester layers and primary glycerol layers after refined oil butanolysis. All ester layers contain no alkaline catalyst and only minor amount of soaps. Vast majority of loaded catalyst transfer into the primary GL (settled during synthesis), whereas soaps are presented in very limited quantities. The amount of primary GL the latter was 7.4-7.6% from oil mass, besides that 2.2-2.6% of secondary GL of close nature formed during settling. It worth be mentioned, that the maximal possible amount of GL, containing only glycerol and alkali, in case of full oil conversion is about 11% from oil mass.

Table 2. Distribution of alkaline catalyst and soaps in refined sunflower oil butanolysis products

Sample	Ester layer				Primary glycerol layer			
	Catalyst		Soaps		Catalyst		Soaps	
	Content, % _{eq.KOH}	Fraction from loading, %	Content, % _{eq.KOH}	Fraction from loading, %	Content, % _{eq.KOH}	Fraction from loading, %	Content, % _{eq.KOH}	Fraction from loading, %
BRSO-1	0	0	0.069	6.3	13.71	72.6	0.71	3.8
BRSO-2	0	0	0.063	5.6	13.89	74.8	0.42	2.3
BRSO-3	0	0	0.064	5.9	14.07	75.8	0.38	2.0

The transfer of major part of the catalyst into GL in course of synthesis from one point of view mostly

prevents the saponification. Soaps formation leads to the conversion decrease and difficulties with

separation and purification of esters. At the same time, the catalyst concentration decreases fast due to its removing into separate phase. Such the details are discussed in [7], where also the transformation of KOBu into potassium glyceroxide in course of transesterification was grounded. More likely, the alkali in GL composition is presented by glyceroxide, which is known as effective transesterification catalyst [27]. So, preserving the major part of alkaline catalyst after butanolysis in mixture with glycerol opens prospects for its reuse in transesterification or for another purposes.

Isolation of biodiesel-grade butyl esters.

In Table 3 the composition and some properties of butyl esters samples after different steps of purification are compared with requirements of European standard for methanol-based biodiesel. "W" in the end of the samples name refers to butyl esters after alcohol removal, washing with water and drying,

while "D" means the distilled butyl esters. Carrying out the water washing of EL after butanolysis is strongly complicated by *n*-butanol with water partial miscibility. So, the prior butanol removing by distillation is needed, which also provides its recycling in the process. Products of refined oil transesterification were mixed together and then purified. FABE content after washing in BRSOW sample was a bit lower, than EN 14214 required, which mainly due to the presence of unconverted glycerides. For such cases the higher conversion of oil in synthesis will provide both increasing the FABE and decreasing the MG, DG and TG concentrations. This is easy achievable by increasing alcohol-to-oil molar ratio up to about 5.0-6.0. This also may decrease to some extent the fullness of phase separation, however this is may be the serious problem in case of high-acidic low-grade oils, but not refined ones.

Table 3. Comparison of composition and physico-chemical properties of purified FABE samples versus normative requirements

Sample	Concentration of components, %						AV, mg KOH/g	KV (40°C), mm ² /s	Density (15°C), kg/m ³	Y _{mass} , %
	FABE	<i>n</i> -Butanol	Glycerol	MG	DG	TG				
BRSOW	95.0	0.11	0.041	1.59	1.04	0.33	0.28	5.65	877	93.1
BRSOD	98.9	0.04	0.017	0.45	0.01	0.00	0.26	5.13	873	86.1
BWFOW	93.7	0.28	0.002	0.84	0.23	0.04	0.10	5.90	869	93.5
BWFOD	98.9	0.02	0.005	0.39	0.01	0.00	0.12	5.68	868	89.4
¹ EN 14214	96.5 (min)	0.20 (max)	0.02 (max)	0.70 (max)	0.20 (max)	0.20 (max)	0.50 (max)	3.5-5	860-900	-

¹ Requirements of EN14214 standard for FAME as BD

Sample of washed esters from wasted oil BWFOW had other features of composition. Nonetheless some higher conversion, resulting in lower glycerides content, FABE concentration appeared to be lower than in BRSOW sample. This is more likely due to the presence of so-called polar compounds in wasted oil samples, which includes oligomerized or polymerized cross-linked triglycerides, yielding in transesterification heavy oligomeric esters. The presence of such compounds is known problem, which complicates the achieving target 96.5% ester content in wasted oil derived biodiesel [28, 29]. Some excess content of the alcohol in BWFOW sample is a result of not enough full washing, as well as glycerol content in BWFOD sample. At the same time, water washing is almost ineffective for removal of MG, DG and TG.

Vacuum distillation of both samples improved the FABE, MG and DG concentrations, fitting them

within EN 14214 requirements. Moreover, DG and TG are almost absent in distilled samples composition. Contents of glycerol and butanol were also within acceptable limits. As for the kinematic viscosity, it also decreased after distillation, but remained higher than 5 mm²/s. Such KV values is intrinsic property of FABE due to the longer alcohol moiety in their molecules compared with methyl esters. The difference in KV between BRSOD and BWFOD samples is more likely caused by their fatty acid composition. It worth emphasizing, that relatively high FABE viscosity is not critical for their utilization like biodiesel, as some national standard, for example ASTM D6751 (USA), allows higher biodiesel KV (up to 6.0 mm²/s).

Optimization of purified FABE yield was not the task in the current study. Let us reminded, that theoretically possible butyl esters mass yield from pure TG is near 115%. Mass yield of final biodiesel can be sufficiently improved by reducing product losses in

intermediate purification steps. For instance, the drying over Na_2SO_4 resulted in up to 10% product losses. Such stage should not be incorporated in a large production scale, instead of its drying under vacuum is more rational to use. However, in case of further vacuum distillation, drying stage is not needed. It is also possible to refuse from washing step and to carry out distillation of FASE after butanol removal. However, in this case the problems with glycerol content in distillate may arise. It can be resolved by dry washing step, coupled with vacuum distillation, which can be realized by condensation of FASE fraction over the layer of proper adsorbent. This also may purify the distillate from another relatively light polar compounds, possibly forming at high temperatures.

Separate attention should be paid to some non-fat admixtures, which may originate from initial oil. Composition of refined oil, mentioned by manufacturer, included only TG (99.9%), while the composition of fresh high-oleic oil beside actual deodorized frozen oil also included additives E320 (antioxidant BHA – butylated hydroxyanisole) and E900 (defoamer polydimethylsiloxane) in unspecified amounts. The latter surely should not be present in

biodiesel composition. It cannot be removed by water washing, but it also cannot be distilled and thus remained in composition of cube residue.

Oxidative stability of butanol-based biodiesel

Oxidative treatment of distilled butyl esters revealed the totally different oxidative stability of BRSOD and BWFOD samples. The former, containing mostly C18:2 fatty acid residues underwent severe degradation after 6 h air bubbling at 110 °C. The concentration of FASE decreased strongly (Fig. 2a), while oxidation products appeared in the composition of the treated sample (Fig. 2b). Acid value also increased many times (Fig. 2d). Addition of BHT antioxidant in BRSOD sample decreased the degradation rate, its concentration 2000 mg/kg appeared to be enough to protect the sample from chemical changes. Only at this highest antioxidant content, some relatively significant amount of BHT (about 350 mg/kg) remained in the composition of the sample (Fig. 2c). In other cases, BHT additive was totally consumed in course of oxidation. As for the sample BWFOD, which fatty acid composition are predominantly presented by monounsaturated oleic acid, no any changes of its composition were observed even without antioxidant addition.

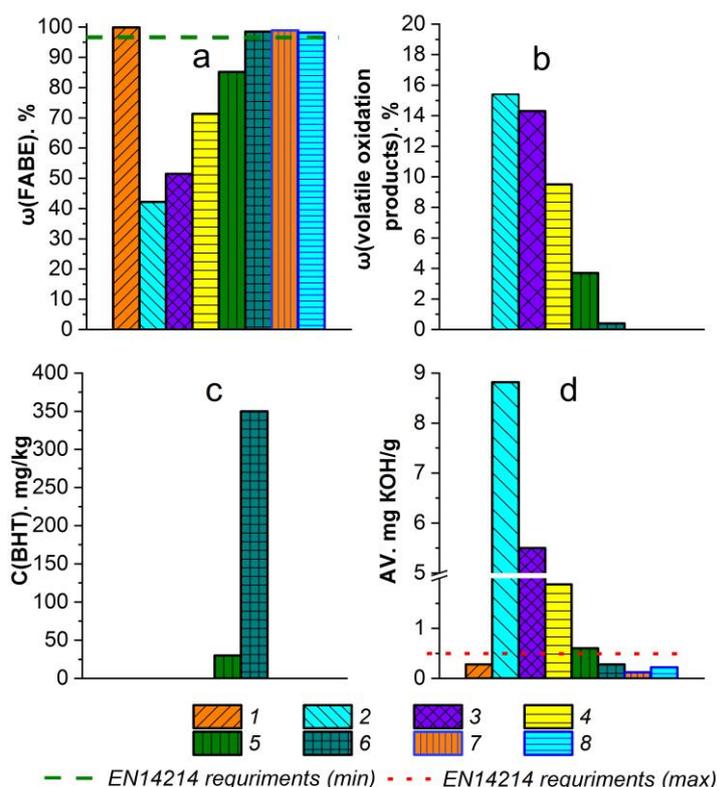


Fig. 2. Content of FASE (a), volatile oxidation products (b) and antioxidant (c) in butyl esters samples and their acid value (d): 1 – initial BRSOD; 2 – oxidized BRSOD; 3 – oxidized BRSOD + 500 mg/kg BHT; 4 – oxidized BRSOD + 1000 mg/kg BHT; 5 – oxidized BRSOD + 1500 mg/kg BHT; 6 – oxidized BRSOD + 2000 mg/kg BHT; 7 – initial BWFOD; 8 – oxidized BWFOD.

Chromatograms of the initial and treated BWFOD samples (Fig. 3a) are totally identical and contain the same peaks, having the same relative

intensities comparing with internal standard MP (retention time about 6 min). The chromatogram of BRSOD sample after 6 h treatment without antioxidant

(Fig. 3b) contains, besides peaks of butyl esters of main fatty acids (C16:0 near 6 min, C18:1 and C18:2 in range near 18-19 min and C18:0 near 20 min), a wide variety of oxidation products signals. Among them there is a set of peaks of light oxidation products (in range about 2.5-8 min and 13-15 min), as well as peaks, corresponding to oxidized FAME of C18 unsaturated fatty acids (in range about 28-38 min) and containing the same number of carbon atoms. All such compounds are referred as «volatile oxidized products» in Fig. 2b, while FAME content (Fig. 2a) takes into account only peaks of component, which are presented both on the initial and oxidized BRSOD sample chromatograms. The same signals were presented in chromatograms of oxidized BRSOD sample, containing 500-1500 mg/kg BHT. The higher was the antioxidant concentration, the lower was the fraction of oxidation products. As for the sample, containing 2000 mg/kg of antioxidant, its

chromatograms almost did not change comparing with initial BRSOD and FAME content and AV remained in the range of biodiesel normative. It is worth emphasizing, that the total concentration of FAME and volatile oxidation products was substantially lower than FAME concentration before treatment and no other signals were presented on the chromatograms. This is the evidence of the presence of heavier non-volatile oligomeric components, formed in course of oxidative treatment. Such components cannot be revealed via gas chromatographic analyses, and believed to be of the similar nature as oligomeric or dimeric esters, which are presented in wasted oils transesterification products and complicates the achievement of target 96.5% ester content in wasted oil based biodiesel [28]. However, the long-chain FFA are not determined under the used conditions of chromatographic analysis also.

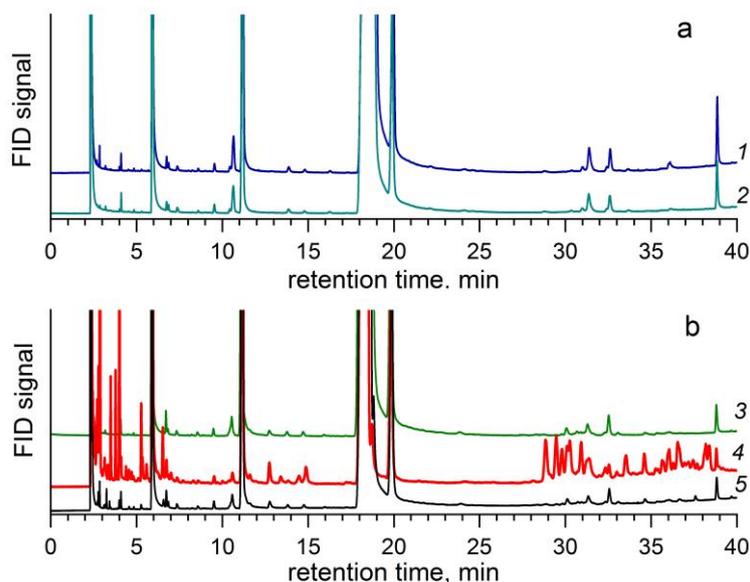


Fig. 3. Chromatograms of butyl esters samples before and after oxidative treatment (6 h): 1 – initial BWFOD; 2 – oxidized BWFOD; 3 – initial BWFOD; 4 – oxidized BWFOD; 5 – oxidized BWFOD + 2000 mg/kg BHT.

Changing of individual fatty acids esters concentration in result of oxidation treatment are presented in the Fig. 4. As clearly seen from given data, predominantly esters of diunsaturated linoleic acid underwent the degradation. Their concentration decreased by about 5 times (Fig. 4d), while lowering of the oleic acid esters content did not exceed one quarter from initial content (Fig. 4c). The decreasing of saturated fatty acids esters content was even less significant. The same trend was observed in the course of oxidation of BRSOD sample, containing 1000 mg/kg of antioxidant (Fig. 5). FAME content began to decrease (predominantly due to C18:2 esters) after vast majority of antioxidant consuming in course of first 4 h of treatment (Fig. 6).

It is interesting, that the concentration of C18:2 ester in BWFOD sample, originated from high-oleic oil, remained unchanged, most likely, due to their insignificant content (about only 6%). The excellent oxidation stability of the BWFOD sample is obviously due to the domination of many times more stable C18:1 (about 82%) ester in its composition. However, the presence of the antioxidants in the composition of initial high-oleic sunflower oil may have separate influence on the stability of discussed sample. Tocopherols (vitamin E) are known as the most powerful natural-occurring fat-soluble antioxidant [30], their content and isomeric composition have significant impact on the oxidative stability of vegetable oils, including high-oleic sunflower oil [31].

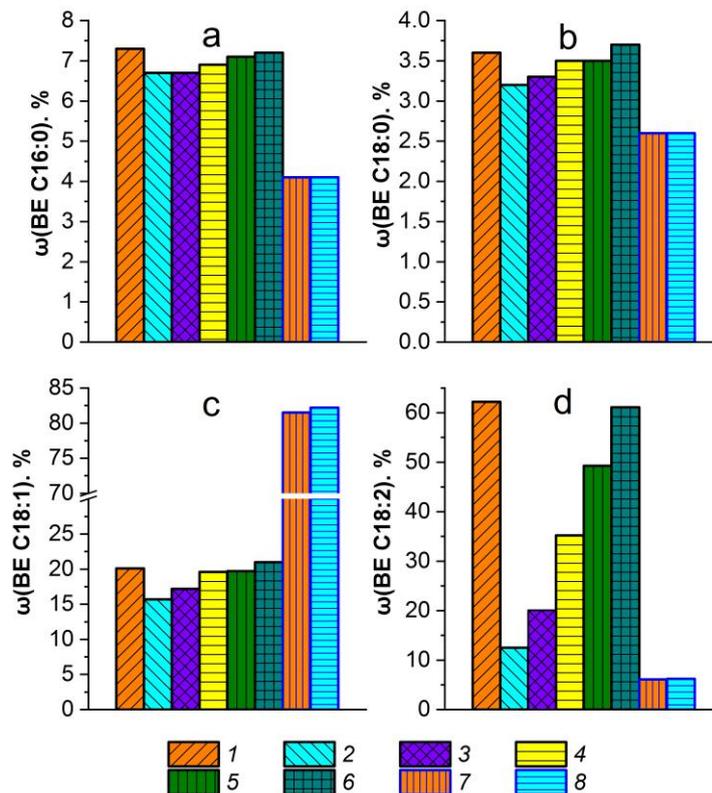


Fig. 4. Content of esters of palmitic (a), stearic (b), oleic (c) and linoleic (d) fatty acids in butyl esters samples: 1 – initial BRSOD; 2 – oxidized BRSOD; 3 – oxidized BRSOD + 500 mg/kg BHT; 4 – oxidized BRSOD + 1000 mg/kg BHT; 5 – oxidized BRSOD + 1500 mg/kg BHT; 6 – oxidized BRSOD + 2000 mg/kg BHT; 7 – initial BWFOD; 8 – oxidized BWFOD.

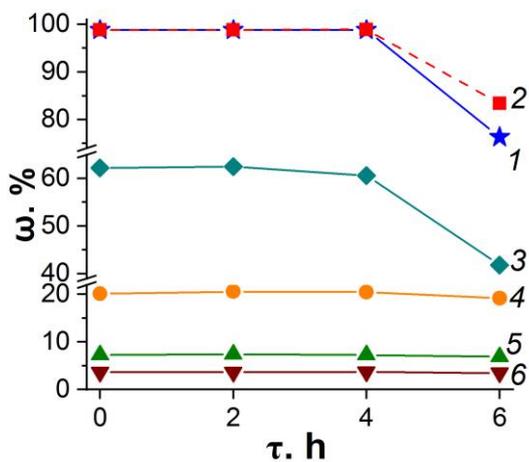


Fig. 5. Changing of the content of FABE (1), FABE and volatile oxidation products content (2), C18:2 esters (3), C18:1 esters (4), C18:0 esters (5) and C16:0 esters (6) in BRSOD sample with 1000 mg/kg BHT concentration in course of oxidative treatment.

However, the stability of the high-oleic sunflower oil was shown to be primarily influenced by its linoleic acid content. Its value lower than 10% provided excellent frying stability of oil, while C18:2 content higher than named value may be too high to achieve comparably high performance of oil during frying [31]. The close trend should be preserved also

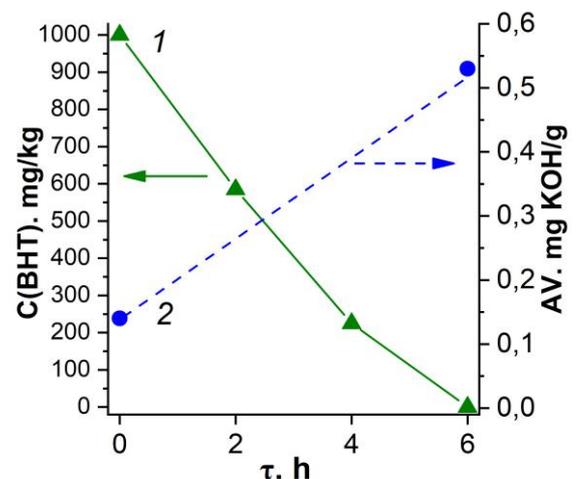


Fig. 6. Changing of BHT content (1) and acid value (2) for the BRSOD sample with initial BHT concentration 1000 mg/kg in course of oxidative treatment.

for fatty acids esters, namely for BWFOD sample, containing only about 6% C18:2 ester. The presence of tocopherols in BWFOD sample is questionable, since they may be consumed during utilization of initial oil in frying, as well as remained mainly in cube residue in course of butyl esters distillation. However, the presence of tocopherols cannot be surely excluded

both for BRSOD and BWFOOD samples. The results of work [32], in which ethyl esters of high-oleic sunflower oil (78.8% C18:1, 12.5% C18:2) were synthesized and characterized, looks interesting in this respect. Ethyl esters samples, purified via water washing, dry washing and distillation, were all characterized by unsatisfactory oxidation stability. But distilled sample has the lowest value of this parameter (<1 h at 110 °C), which is caused, from our point of view, by loss of natural antioxidants during distillation. But, as was mentioned above, initial high-oleic sunflower oil also contained synthetic antioxidant BHA (content is not specified), which also may contribute in the excellent stability of butyl esters. Its concentration in wasted oil, estimated from chromatogram, was only about 400 mg/kg. Such a low content of BHT appeared to be totally ineffective to prevent degradation of the FABE sample with high C18:2 ester content. Moreover, BHA was fully consumed during the oxidation, which did not result in any changes of the composition of treated BWFOOD sample. At the same time, BRSOD sample began to degrade before the full consumption of BHT. Thus, the presence of BHA probably enhanced the oxidative stability of corresponding FABE sample, in addition to its high stability due to fatty acid composition. Nonetheless, the results of current work prove the wasted frying high oleic sunflower oil as valuable and very suitable feedstock for biodiesel production. Its fatty acid composition, free from linoleic acid high content, provides not only high resistance for biodiesel oxidative degradation, but also prevents such a degradation in course of food frying. As result, wasted oil may contain lesser amount of polar admixtures, which is favorable for higher biodiesel yield, its easier purification and higher quality.

As for the chemical composition of the oxidation products and reaction pathways, leading to their formation, their elucidation was not the aim of current study. Much is said on this topic in literature, but sources mainly deal with FAME [12, 15, 33, 34]. Since the chemical alteration mainly affects the double bounds in the fatty acids moieties of esters, the nature of their alcohol moiety should not have the crucial effect on the oxidation stability. However, the decrease of induction period of oxidation in row methyl – ethyl – *n*-butyl esters were earlier reported [4]. Nonetheless of the chemical pathways of biodiesel degradation during oxidation treatment, BHT proved to be efficient in prevention of formation of both low-molecular oxidation products and products of oxidative polymerization. There exists question concerning the inconsistency of accelerated oxidation tests conditions to the conditions of long-term biodiesel storage. But earlier the authors of current work also proved the high efficiency of BHT antioxidant in preventing the degradation of butyl esters of linseed and rapeseed oils

during their prolonged storing at ambient temperature under free access of the air and light exposure [35].

Conclusions

Results of current study have proven the high efficiency of alkaline-catalyzed route of fatty acid butyl esters synthesis using potassium butoxide catalytic solution. The latter may be produced using only potassium hydroxide and widespread monohydric alcohols. Transesterification of oils with *n*-butanol proceeds under mild reaction conditions (alcohol-to-oil molar ratio – 4.5-5.0, temperature – 15 °C, butoxide loading – 1.4-1.6 %_{eq. KOH}) within short reaction time (20-30 min) and results in 93-96% molar yield of butyl esters. The reaction products are separated on its own mainly in course of synthesis, resulting in formation of primary glycerol layer, which contains predominantly glycerol and about three-quarters from loading alkali (more likely as potassium glyceroxide). Such primary glycerol layer may be useful for reuse in alkaline catalysis of oil transesterification or in other processes. Ester phases contains about 82-83% of butyl esters, only minor amounts of glycerol and soaps and no alkaline catalyst.

The sequence of purification operations, enabling to obtain biodiesel grade butyl esters was proposed. It includes removing of alcohol under vacuum, followed by additional phase separation, washing of obtained upper phase with water and vacuum distillation of washed butyl esters. In case of full conversion of fresh high-quality oil feedstock, it is also possible to obtain biodiesel-grade product without final distillation step.

The approach to the estimation of biodiesel oxidative stability, grounded on accelerated high-temperature oxidation with atmospheric air followed by gas chromatographic and titrimetric analyses, was developed. High oxidative stability of butyl esters, obtained from wasted frying high-oleic oil (87.1% and 6.1% of oleic and linoleic acids), and unsatisfactory low oxidative stability of esters, originated from refined mid-linoleic sunflower oil (25.3% and 61.2% of oleic and linoleic acids), were demonstrated. Addition of at least 2000 mg/kg of antioxidant 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol was shown to be able to improve this characteristic to the level of biodiesel requirements.

References

1. The Biodiesel Handbook, 2nd edn. (G. Knothe, J. Krahl, J. van Gerpen). Elsevier, Urbana, Illinois. 2010. 482.
2. Advances in Biodiesel Production. (R. Luque, J. Melero). Woodhead Publishing, Cambridge. 2012. 304.
3. Fonseca J.M., Teleken J.G., Almeida V.C., Silva C. Biodiesel from waste frying oils: Methods of

- production and purification. *Energ. Conv. Manage.* 2019. **184**. 205-218.
4. Bouaid A., El Boulifi N., Hahati K., Martinez M., Aracil J. Biodiesel production from biobutanol. Improvement of cold flow. *Chem. Eng. J.* 2014. **238**. 234-241.
 5. Trypolska G.S, Podolets R.Z. The biofuels market in Ukraine. *Economy and forecasting.* 2017. **N2**. 75-92. [in Ukrainian]
 6. Konovalov S., Patrylak L., Zubenko S., Okhrimenko M., Yakovenko A., Levterov A., Avramenko A. Alkali synthesis of fatty acid butyl and ethyl esters and comparative bench motor testing of blended fuels on their basis. *Chem. Chem. Technol.* 2021. **15**. 105-117.
 7. Patrylak L.K., Zubenko S.O., Konovalov S.V., Povazhnyi V.A. Alkaline transesterification of sunflower oil triglycerides by butanol-1 over potassium hydroxide and alkoxides catalysts. *Issues of chemistry and chemical technology*, 2019. **5**. 93-103.
 8. Hájek M., Skopal F., Vávra A., Kocík J. Transesterification of rapeseed oil by butanol and separation of butyl ester. *J. Clean. Prod.* 2017. **155**. 28-33.
 9. Musil M., Skopal F., Hajek M., Varva A. Butanolysis: Comparison of potassium hydroxide and potassium terpd-butoxide as catalyst for biodiesel preparing from rapeseed oil. *J. Environ. Manage.* 2017. **218**. 28-33.
 10. Homan T., Shahbaz K., Farid M. M. Improving the production of propyl and butyl ester-based biodiesel by purification using deep eutectic solvents. *Sep. Purif. Technol.* 2017. **174**. 570-576.
 11. Patent UA108271. Zubenko S.O., Okhrimenko M.V., Patrylak L.K., Voloshyna Yu.G., Yakovenko A.V., Konovalov S.V., Sushko N.M. The method of the catalyst preparing for biodiesel production. 2016. [In Ukrainian]
 12. Yaakob Z., Narayanan B.N., Padikkaparambil S., Unni S.K., Akbar M.P. A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2014. **35**. 136-153.
 13. Yamane K., Kawasaki K., Sone K., Hara T., Prakoso T. Oxidation stability of biodiesel and its effect on diesel combustion and emission characteristics. *J. Engine Res.* 2007. **8**. 307-19.
 14. Dunn Robert O. Effect of temperature on the oil stability index (OSI) of biodiesel. *Energy Fuels.* 2008. **22**. 657-62.
 15. Kim. J.-K., Jeon Ch.-H., Lee H.W., Park Y.-K., Min K., Hwang I., Kim Y.M. Effect of Accelerated High Temperature on Oxidation and Polymerization of Biodiesel from Vegetable Oils. *Energies.* 2018. **11**. 3514.
 16. Nwafor O.M.I. The effect elevated fuel inlet temperature on performance of diesel engine running on neat vegetable oil at constant speed conditions. *Renew. Energy.* 2003. **28**. 171-181.
 17. Chuck C.J., Bannister C.D., Jenkins R.W., Lowe J.P., Davidson M.G., A comparison of analytical techniques and the products formed during the decomposition of biodiesel under accelerated conditions. *Fuel.* 2012. **96**. 426-433.
 18. McCormick R.L. Westbrook S.R. Storage stability of biodiesel and biodiesel blends. *Energy Fuels.* 2010. **24**. 690-698.
 19. Choe E., Min D.B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2006. **5**. 169-186.
 20. Russell G.A. Deterium-isotope effects in the autoxidation of aralkyl hydrocarbons. Mechanism of the interaction of Peroxy radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 1957. **79**. 3871-3877.
 21. Wojdyło A, Oszmian´ski J, Czemerzys R. Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs. *Food Chem.* 2007. **105**. 940-949.
 22. Tang H, Wang A, Salley S, Ng KYS. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 2008. **85**. 373-82.
 23. Patent UA123473. Zubenko S.O., Konovalov S.V., Patrylak L.K. The method of the catalyst preparing for fatty acid esters production. 2021. [In Ukrainian].
 24. McCurry J.D., Wang Ch.-X. Analysis of Glycerin and Glycerides in Biodiesel (B100) Using ASTM D6584 and EN14105. *Agilent Technologies.* 2007.
 25. Zubenko S.O. The simple method of vegetable oils and oleochemical products acid value determination. *Catalysis and Petrochemistry.* 2021. **N31**. 69-71.
 26. Thoai D.N., Tonguraia Ch., Prasertsita K., Kumar A. A novel two-step transesterification process catalyzed by homogeneous base catalyst in the first step and heterogeneous acid catalyst in the second step. *Fuel Proc. Technol.* 2017. **168**. 97-104.
 27. Pradhan S., Shen J., Emami S. et al. Synthesis of potassium glyceroxide catalyst for sustainable green fuel (biodiesel) production. *J. Ind. Eng. Chem.* 2017. **46**. 266-272.
 28. Ruiz-Méndez M.V., Marmesat S., Liotta A., Dobarganes M.C. Analysis of used frying fats for the production of biodiesel. *GRASAS ACEITES.* 2008. **59**. 45-50.
 29. Vieitez I., Callejas N., Irigaray B., Pinchak Y., Merlinski N., Jachmanian I. Grompone M. Acid Value, Polar Compounds and Polymers as Determinants of the Efficient Conversion of Waste Frying Oils to Biodiesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2014. **91**. 655-664.

30. Demurin Y., Scoric D., Karlovic D. Genetic variability of tocopherol composition in sunflower seeds as a basis of breeding for improved oil quality. *Plant Breed.* 1996. **115**. 33-36.
31. Aladedunye F., Przybylski R. Frying stability of high oleic sunflower oils as affected by composition of tocopherol isomers and linoleic acid content. *Food Chem.* 2013. **141**. 2373-2378.
32. Pighinelli A.L.M.T., Ferrari A.R., Miguel A.M.R.O, Park K.J. High oleic sunflower biodiesel: quality control and different purification methods. *Grasas Aceites.* 2011. **62**. 171-180.
33. Jakeria M.R., Fazal M.A., Haseeb A.S.M.A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2014. **30**. 154-163.
34. Pullen J., Saeed K. An overview of biodiesel oxidation stability. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2012. **16**. 5924-5950.
35. Zubenko S.O., Okhrimenko M.V., Курпач К.О., Konovalov S.V., Patrylak L.K. Degradation of ethyl and butyl fatty acids esters obtained from rapeseed and linseed oils during protracted storage and ways of its prevention. *XXXI Scientific conference on bioorganic chemistry and petrochemistry of the Institute of bioorganic chemistry and petrochemistry of the NAS of Ukraine (Kyiv, March 31 – April 1, 2016)* Catalysis and petrochemistry. 2016. **N25**. 95.

Надійшла до редакції 24.11.2021 р.

Бутилові естери соняшникової олії: синтез, очищення, окисна стабільність**С.В. Коновалов, С.О. Зубенко, Л.К. Патриляк, А.В. Яковенко***Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Україна,
вул. Мурманська, 1, Київ 02660, Україна, konovalovserhiy@gmail.com*

Дана робота присвячена одержанню, очищенню та покращенню окисної стабільності паливних бутилових естерів соняшникової олії як більш екологічної альтернативи метиловим естерам в ролі біодизелю. Олійна сировина включала зразки рафінованої соняшникової олії (кислотне число – 0,05 мг КОН/г; 25,3 % і 61,2 % олеїнової та лінолевої кислот) та використаної в смаженні високоолеїнової соняшникової олії (кислотне число – 1,20 мг КОН/г; 6,1 % і 81,7 % лінолевої та олеїнової кислот). Бутаноліз проводили за участі бутоксида калію, одержаного з КОН та спиртів за оригінальним запатентованим способом, за м'яких умов (молярне співвідношення спирту до олії – 4,5-5,0, 15 °С, 1,4-1,6 %_{екв. КОН} бутоксида, 20-30 хв). Було одержано високий молярний вихід бутилових естерів (93-96 %), а гліцерин та основна частина лужного каталізатора формували окрему фазу продуктів вже переважно в ході реакції. Естерову фазу піддавали очищенню з метою одержання бутанольного біодизелю паливної якості. Зразки після видалення бутанолу під вакуумом, наступного розшарування та відмивки і сушіння верхньої з одержаних фаз характеризувалися дещо заниженим вмістом естерів (94-95 %), а вміст гліцеридів був вище дозволеного рівня. Вакуумна дистиляція як кінцевий етап очищення дозволила покращити склад продуктів до рівня вимог до біодизельного палива. Дистиляти містили близько 99 % бутилових естерів, 0,4-0,5% моногліцеридів, а н-бутанол, гліцерин, ди- та тригліцериди були фактично відсутні. Окисна обробка (110 °С, 6 год барботування повітря) продемонструвала високу окисну стабільність зразка, одержаного з використаної високоолеїнової олії, завдяки домінуванню в його жирнокислотному складі олеїнової кислоти. Зразок на основі рафінованої олії (переважно лінолева кислота в жирнокислотному складі), продемонстрував дуже низьку стабільність. Було показано, що введення принаймні 2000 мг/кг антиоксиданта 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолу сприяє покращенню даної характеристики до рівня вимог до біодизельного палива.

Ключові слова: бутилові естери жирних кислот, біодизель, калію бутоксид, окисна стабільність, антиоксидант

УДК 546.46:47:56:77+547-327+547.395+542.943

<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.054>

Вплив комплексів $\text{MoO}_2(\text{VI})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ та $\text{Mg}(\text{II})$ з N -метилдеканогідроксамовою кислотою на термоокиснювальну стабільність біодизелю

Л. І. Коваль, В. І. Дзюба, В. І. Пехньо

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського, Національна академія наук України,
пр. Палладіна, 32/34. Київ 03680, Україна, l_koval@ionc.kiev.ua

Глобальні зміни клімату та катастрофічне забруднення навколишнього середовища обумовлюють неухильно зростаючий інтерес в світі до біо-базованих технічних рідин, зокрема, і до мастильних матеріалів. Для повної відповідності останніх сучасним екологічним вимогам, присадки, що вводять до їх складу, не повинні містити небезпечних для довкілля компонентів та забезпечувати при цьому максимальну термоокиснювальну стабільність мастила. Суттєвим недоліком діалкілдитіокарбаматів та діалкілдитіофосфатів цинку, що наразі широко використовуються як високоефективні поліфункціональні присадки, є вміст екотоксичних сірко- та фосфорорганічних складових. У зв'язку з цим перспективними можуть стати комплекси біометалів з гідроксамовими кислотами. В роботі представлені результати дослідження впливу координаційних сполук MoO_2L_2 , ZnL_2 , CuL_2 , MgL_2 з N -метилдеканогідроксамовою кислотою (HL) та сумішей MoO_2L_2 з трет-бутилкатехолом та 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом (іонолом) на окиснення дистильованих метилових естерів жирних кислот соняшникової олії. Наведені методики синтезу та спектральні характеристики нових біс-гідроксаматних гомолептичних комплексів $\text{Mg}(\text{II})$ та $\text{Zn}(\text{II})$. Протиокисні властивості комплексів у складі модельних розчинів визначались методом поглинання кисню в герметичній системі при 110 °С. Встановлено, що комплекс магнію не впливає на окиснення субстрату, комплекс міді в умовах експерименту розкладається до металевої міді, яка є промотором окиснення. Комплекси цинку і молібдену проявляють властивості антиоксидантів. Показано, що ефективним співкомпонентом для MoO_2L_2 є іонол, але ефекту синергізму при цьому не виявлено. З урахуванням високих трибологічних характеристик комплекс MoO_2L_2 є перспективним прототипом для розробки поліфункціональної екобезпечної присадки до товарних мастильних композицій на основі біодизелю.

Ключові слова: біс-гідроксаматні комплекси, магній, цинк, молібден, мідь, біодизель, метилові естери жирних кислот, антиоксиданти, мастильні композиції.

Вступ

Глобальні зміни клімату та катастрофічне забруднення навколишнього середовища обумовлюють неухильно зростаючий інтерес в світі до екологічно-чистих технологій та матеріалів. Зокрема, це стосується і мастильних оливо, базованих на відновлюваній рослинній сировині (біодизелі) [1]. Порівняно з нафто- продуктами біодизель, як продукт переробки рослинних олій, має суттєві екологічні переваги: не містить токсичних речовин, має високий ступінь біологічного розкладу за відносно короткий період, крім того при використанні біодизелю суттєво зменшується емісія в атмосферу всіх шкідливих речовин, і зокрема парникових газів (біомаса є CO_2 нейтральною). Крім того, біодизель, має відмінні трибологічні характеристики [2], особливо, це стосується продуктів переестерефікації метилових (етилових) естерів жирних кислот триметиллол-

пропаном [3]. В зв'язку з цим використання біодизелю в провідних країнах світу неухильно зростає, всупереч різним економічним чинникам. Виробництво та використання паливно-мастильних матеріалів з біодизелю є важливим і для України в контексті стратегічного курсу до енерго-незалежності та кліматично нейтральної економіки [4], а також з урахуванням великого потенціалу доступної для переробки біомаси та нагальної потреби покращення стану довкілля [5].

Ключовим моментом у розробці та впровадженні біо-базованих мастильних матеріалів, що схильні до окиснення та полімеризації за рахунок фрагментів ненасичених жирних кислот, є введення ефективних додатків-антиоксидантів з широким спектром інших хімотологічних властивостей [1]. Серед широкого кола інгібіторів окиснення викликають увагу металокомплексні антиоксиданти, для яких можливий багаторазовий

обрив ланцюгів окиснення на одній молекулі інгібітора (каталіз) [6]. Сполуки металів з органічними лігандами як інгібітори окиснення характеризуються високою ефективністю при малих робочих концентраціях (0,01-0,5% мас.), малою витратою їх у ході інгібування окиснення і здатністю розкладати гідроперокси до молекулярних продуктів [7]. Крім того, координаційні сполуки у складі базових олив мінерального та біологічного походження можуть виступати як поліфункціональні добавки, тобто проявляють протиокисні, антифрикційні, протизношувальні, протирадіаційні, бактеріцидні та інші властивості [8].

Ефективність металокомплексних антиоксидантів обумовлюється природою центрального атома, електронними та стеричними властивостями замісників у лігандах, стереохімією координаційного вузла, полярністю середовища у рідинно-фазних реакціях, будовою та окисно-відновлювальними властивостями пероксильних радикалів, що є носіями ланцюгів окиснення [9].

За літературними даними [10] антиоксидантна ефективність комплексів, які містять у координаційній сфері атоми сірки та азоту, суттєво вища за комплекси з атомами кисню у координаційному оточенні: $M[S,S]_2$ j $M[O,N]_2$ j $M[O,O]_2$. Так, металокомплекси на основі диалкілдитіофосфатів та диалкілдитіокарбаматів проявляють високу антиоксидантну активність у складі олив на мінеральній та рослинній основах [11]. Наприклад, для дитіофосфатів $[(RO)_2P(S)S]_2M$ в складі мінеральної оливи наводиться такий ряд зменшення протиокисної ефективності [10]: Co, Ni, Zn, Cu, Cd, Ba, Ca. Диалкілдитіокарбамати та диалкілдитіо фосфати цинку широко застосовуються як інгібітори окиснення в технічних оливах. Крім антиоксидантної активності останні, проявляють також суттєву протизношувальну та антикорозійну дію і тому застосовуються як поліфункціональні добавки, зокрема, диалкілдитіофосфат цинку $(Zn(DDTP))_2$ був запатентований ще в 1944 р [12]. Суттєвим недоліком цих сполук є їх екотоксичність, внаслідок присутності фосфор- та сіркоорганічних фрагментів. У відповідності до сучасних жорстких екологічних вимог добавки до біо-базованих олив не повинні містити компонентів, потенційно небезпечних для довкілля [13]. У зв'язку з цим, з позицій біоміметичного підходу [14], перспективними є комплекси біометалів (Mo, Cu, Zn, Mg та інш.) з гідроксамовими кислотами, що модифіковані масивними алкільними замісниками для забезпечення високої розчинності (ліпофільності) в естерних органічних середовищах.

Як відомо, гідроксамові кислоти є пастками короткоживучих радикалів [15]. Ймовірно, металохелати на їх основі здатні гальмувати аутоокиснення органічних субстратів в реакціях, локалізованих як на ліганді, так і на центральному атомі (у випадку перехідних металів) [6]. Так, відомий промисловий додаток ІМ-28 на основі комплексу нікелю з гідроксамовими кислотами (NiL'_2), що застосовується у складі мастил (внаслідок обмеженої розчинності в базових оливах), за трибологічною і протиокисною ефективністю перевищує $Zn(DDTP)_2$ [16]. Таким чином, для комплексів з N-метилдеканогідроксамовою кислотою також можна очікувати антиоксидантної активності.

У наших попередніх дослідженнях було показано, що комплекси Mo(VI), Cu(II) та Mg(II) з гідроксамовими кислотами у складі модельних мастильних композицій на основі етиллаурату проявляють властивості ефективних мастильних додатків. Окрім високих протизношувальних та антифрикційних властивостей, комплекси-додатки активно впливають на мікроструктуру та склад тертьових поверхонь, внаслідок проникнення їх елементів як легувальних домішок вглиб металевої матриці тіл тертя [17, 18]. Метою даного повідомлення є дослідження впливу N-метилдеканогідроксамової $C_9H_{19}CON(CH_3)OH$ кислоти (HL), комплексів MgL_2 , CuL_2 , ZnL_2 , MoO_2L_2 на її основі та сумішей MoO_2L_2 з трет-бутилкateхолом та 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом (іонолом) на термоокиснювальну стабільність дистильованих метилових естерів жирних кислот соняшникової олії та оцінка вказаних комплексів як потенційних поліфункціональних додатків до біомастильних композицій.

Експериментальна частина

Для синтезу комплексів використовували: толуол, диметилформамід (ДМФА), хлороформ, гексан, безводний $MgCl_2$, молекулярні сита 4 Å фірми Merck, триетиламін (чистота $\geq 99,5\%$), диетилцинк (1 М розчин в гексані) фірми Sigma-Aldrich, ZnO („хч“) від НВФ "Синбиас". N-метилдеканогідроксамову кислоту. Комплекси молибдену MoO_2L_2 та міді CuL_2 синтезували за методиками, що описані відповідно в [19] та [20].

Синтез біс(N-метилдеканогідроксамато) магнію(II).

До розчину проліганду (HL) (4,0 г, 0,02 моль) та триетиламіну (2,02 г, 0,02 моль) в сухому ДМФА при інтенсивному перемішуванні в атмосфері аргону по краплям додавали розчин хлориду магнію (0,95 г, 0,01 моль) в сухому ДМФА. Загрузку вихідних реагентів і реакцію проводили в повній ізоляції від атмосферної вологи. Далі

реакційну суміш перемішували ще 3 години і залишали на 8 годин. Потім відфільтровували об'ємний білий осад цільового продукту та $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$ (твердий залишок після випарювання фільтрату у вакуумі 25 гПа відсутній). $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$ видаляли шляхом інтенсивного перемішування з дистильованою водою. Кінцевий продукт сушили у вакуумі 12 Па при 60 °С протягом 2 год. Вихід 87 %. $T_{пл}$ 194-196 °С. Аналіз: розраховано для $C_{22}H_{44}N_2O_4Mg$ (MW 424,90) (%): С, 62,19; Н, 10,44, N, 6,59; знайдено (%): С, 62,34; Н, 10,38, N, 6,50; ІЧ-спектр (KBr, cm^{-1}): 2963, 2925, 2854, 1617(м), 1537, 1515, 1502, 1488, 1464, 1429, 1376, 1230, 1201, 1144, 1117, 1099, 1069, 1053, 985, 965, 872, 799, 762, 729, 711, 641, 592, 501, 479, 446, 407. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, 25 °С, TMC), δ , м.ч.: 3,37 м (3H) (N- CH_3), 2,20 м (2H) (β - CH_2), 1,55 м (2H) (γ - CH_2), 1,25 м (12H) ($(CH_2)_6$), 0,88 т (3H) (CH_3).

Синтез біс(N-метилдеканогідроксамато) цинку(II).

Метод 1. Наважку ZnO (0,005 моль, 0,407 г) розчиняли в розбавленій соляній кислоті (5 мл 2 М HCl та 35 мл дистильованої води), мутнуваний розчин фільтрували. До одержаного прозорого фільтрату (40 мл) додавали розчин 0,01 моль (2,01 г) вихідної гідроксамової кислоти в 40 мл етанолу. До одержаної гомогенної маси (рН 1,67) при інтенсивному перемішуванні та контролі рН по краплях додавали 15%-ий розчин NaOH до значень рН 5,45. Реакційну суміш перемішували протягом 1 год. (значення рН протягом цього часу не змінюється), осад, що при цьому утворюється, відфільтровували, промивали на фільтрі декілька разів сумішшю етанол/вода (1/1), кристалізували з етанолу при 5 °С, сушили на повітрі. Вихід: 1,90 г, 82 %. $T_{пл}$ 174-175 °С. Аналіз: розраховано для $C_{22}H_{44}N_2O_4Zn$ (MW 465,98) (%): С, 56,70; Н, 9,52; N, 6,01; знайдено (%): С, 56,85; Н, 9,46, N, 5,93; ІЧ спектр (KBr, cm^{-1}): 2962, 2925, 2852, 1621, 1484, 1461, 1427, 1377, 1225, 1144, 1117, 1099, 1062, 981, 960, 876, 795, 727, 712, 635, 588, 501, 478, 415, 387, 364. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, 25 °С, TMC), δ , м.ч.: 3,43 (3H) (N- CH_3), 2,31 м (2H) (β - CH_2), 1,61 м (2H) (γ - CH_2), 1,25 м (12H) ($(CH_2)_6$), 0,88 т (3H) (CH_3).

Метод 2. До розчину свіжоперегнаного проліганду (0,005 моль, 1,0 г) в 100 мл свіжоперегнаного над Na толуолу в струмі аргону, при -10 °С та інтенсивному перемішуванні додавали по краплях 2,5 мл 1М розчину в гексані $Zn(C_2H_5)_2$ (0,0025 моль). Всі операції здійснювали з використанням прийомів, що застосовуються в синтезах літійорганічних сполук [21]. Після завершення додавання диетилцинку, реакційну суміш перемішували в струмі аргону при поступовому самовільному нагріві охолоджуючої бані до кімнатної температури (+16 °С), залишали

на 12-14 годин. Продукт виділяли кристалізацією з реакційної суміші при -5 °С після попереднього видалення частини розчинника у вакуумі, в декілька стадій. Осад на фільтрі промивали трьома порціями гексану, сушили на повітрі, кристалізували з толуолу при 5 °С. Вихід: 0,95 г 92%. Сполуку ідентифікували по температурі плавлення, а також порівнюючи ІЧ-спектри зразків, одержаних за методиками 1 і 2.

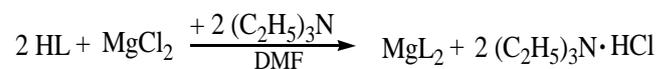
Елементний аналіз проводили на аналізаторі CARLO ERBA 1106. ІЧ-спектри реєстрували в таблетках KBr в області 4000-400 cm^{-1} на спектрометрі «Specord M-80», що оснащений IBM-сумісною операційною системою. 1H ЯМР-спектри реєстрували в розчинах $CDCl_3$ на приладі BRUKER AVANCE 400 при 400 МГц, 25 °С, внутрішній стандарт - TMC.

Дослідження протиокисних властивостей синтезованих комплексів проводили за методом [22, 23], що полягає у визначенні індукційного періоду окиснення органічного субстрату в герметичній системі в умовах прискореного окиснення. Умови експериментів: окиснювальний субстрат – дистильовані метилові естери жирних кислот соняшникової олії (МЕЖКС), окисник – кисень газоподібний (99,7% O_2), температура 110 °С, концентрації досліджуваних сполук-антиоксидантів складали 0,01 та 0,001 моль/л субстрату; при дослідженні сумішей MoO_2L_2 з органічними антиоксидантами концентрація комплексу складала 6×10^{-4} та 12×10^{-4} моль/л, концентрації *трет*-бутилкатехолу та іонолу – 6×10^{-4} моль/л субстрату. Зразки для експериментів готували шляхом змішування розрахованих об'ємів окиснювального субстрату та метанольних чи толуольних розчинів досліджуваних сполук-антиоксидантів точної концентрації з подальшим видаленням органічного розчинника у вакуумі. В ідентичних умовах проводили два послідовні вимірювання.

Результати та їх обговорення

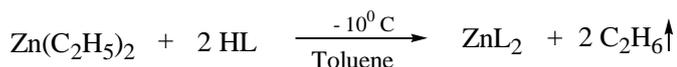
В літературі відсутні дані стосовно синтезу біс-гідроксаматних гомолептичних комплексів Mg(II) та Zn(II), отже актуальною є розробка методів синтезу останніх.

Комплекс MgL_2 синтезували в сухих умовах з використанням безводної солі у відповідності до схеми:

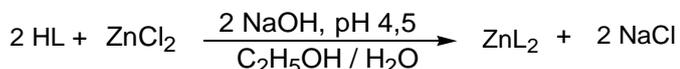


Комплекс ZnL_2 також синтезували в умовах ізоляції від атмосферної вологи з використанням металоорганічного прекурсору – диетилцинку. Єдиним побічним продуктом реакції у даному

випадку є етан, що легко видаляється із зони реакції:



Крім того, комплекс цинку синтезували альтернативним методом, у водно-спиртовому середовищі при контролі рН за схемою:



Одержання продуктів одного складу різними методами - зустрічний синтез є одним з доказів хімічної будови синтезованих комплексів. На відміну від ZnL_2 комплекс магнію у водно-спиртовому середовищі отримати не вдалось.

Дані ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопії підтверджують утворення комплексів MgL_2 та ZnL_2 . У високочастотній області спектра при комплексоутворенні зникає характеристична смуга валентних коливань групи (ОН) (3141 cm^{-1}). Частоти коливань пов'язаних з металом груп (С-О) майже не відрізняються від частоти коливання групи (С=О) вільної гідроксамової кислоти. Суттєво зміщується при комплексоутворенні у низькочастотну область спектра мультиплет при 1490 cm^{-1} і проявляється в ІЧ-спектрах комплексів близько 1450 cm^{-1} .

Хімічні зсуви сигналів протонів та їх інтегральні інтенсивності в ^1H ЯМР-спектрах підтверджують очікувану будову метало-комплексів. При цьому у спектрах комплексів відсутній сигнал ОН протону (8,52 м.ч.) незакомплексованого проліганду. Порівняно з вільним пролігандом спостерігається зміщення резонансних сигналів протонів метильної групи, що пов'язана з атомом азоту у слабке поле на 0,08 та 0,02 м.ч. відповідно для ZnL_2 та MgL_2 . Сигнали протонів груп $\beta\text{-CH}_2$ та $\gamma\text{-CH}_2$ зміщуються у сильне поле, причому в більшій мірі в спектрі магнієвого комплексу. Спектральні характеристики N-метилдеканогідроксамової кислоти, комплексів молібдену MoO_2L_2 та міді CuL_2 наведено в [19] та [20].

Оптимальним субстратом для оцінки протиокисних властивостей потенційних металокомплексних антиоксидантів для олив на рослинній сировині є дистильовані метилові естери жирних кислот соняшникової олії, що не містять природних антиоксидантів. Основними характеристиками МЕЖКС як субстрату для аналітичних вимірювань є жирнокислотний склад (вміст метиллінолеату більше 50%) [23] та

перекисне число (ПЧ). Дистильовані МЕЖКС схильні до швидкого окиснення, внаслідок відсутності природних антиоксидантів, в зв'язку з цим всі маніпуляції з МЕЖКС необхідно проводити в атмосфері аргону так, як при роботах з літійорганічними сполуками [21]. Нами встановлено, що при періодичному використанні субстрату протягом трьох місяців ПЧ не перевищує значення 4,0 ммоль ($\frac{1}{2}\text{O}$)/кг (визначення проводили у відповідності до стандарту AOCS Official Method Cd 8 53 (Peroxide Value Acetic Acid-Chloroform Method)). Таким чином, надійна ізоляція від кисню та вологи повітря на стадії дистиляції, зберігання та відбору доз субстрату гарантує його придатність, що показано нами на прикладі *трет*-бутилкатехолу, та диетилдитіокарбамату цинку [23].

Вплив HL та комплексів MgL_2 , CuL_2 , ZnL_2 , MoO_2L_2 на її основі на окиснення дистильованих МЕЖКС показано на рис. 1. У всіх випадках на кінетичних кривих окиснення субстрату відсутній період індукції, але при цьому суттєво відрізняється період часу τ , за який в герметичній системі падіння тиску кисню досягає значення 300 гПа. Окиснення технічних продуктів на основі органічних речовин, зокрема мастильних матеріалів, при наявності додатків-антиоксидантів часто відбувається без індукційного періоду, при цьому такі продукти виявляються найбільш стійкими в умовах стандартних випробувань [3].

Порівняння кривих окиснення субстрату з додатками та без них (рис. 1 крива 1) вказує на антиоксидантну активність HL та комплексів цинку і молібдену (криві 6, 5 і 4 відповідно). Найбільше значення τ має для HL (110 хв), для додатків ZnL_2 та MoO_2L_2 складає 89 і 54 хв відповідно. Комплекс магнію не впливає на окиснення субстрату. Комплекс CuL_2 в умовах експерименту розкладається з утворенням металічної міді, яка є промотором окиснення [24].

Каталіз обриву ланцюгів окиснення координаційними сполуками можливий у ряді випадків при спільному введенні до композиції, що стабілізується, співкомпонентів - органічних інгібіторів окиснення [6]. В якості означених були обрані *трет*-бутилкатехол та 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (іонол). Іонол - поширений антиоксидант фенольного типу, що застосовується в виробництві харчових продуктів (харчова добавка Е 321), деяких лікарських засобів, технічних олив, пластмас та ін. Вплив іонолу на окиснення МЕЖКС наведено на рис. 2.

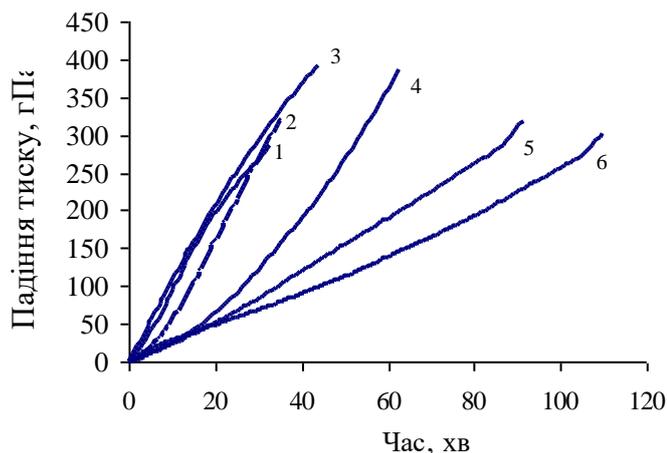


Рис. 1. Кінетичні криві аутоокиснення метилових естерів жирних кислот соняшникової олії (1 - без додатків, 2 - MgL_2 , 3 - CuL_2 , 4 - MoO_2L_2 , 5 - ZnL_2 , 6 - NL , концентрація додатків 0,01 моль/л).

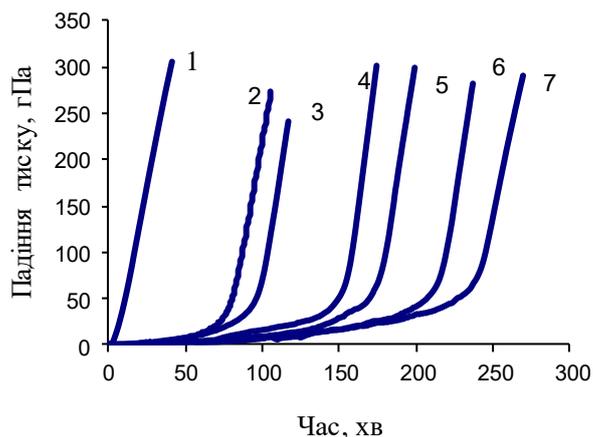
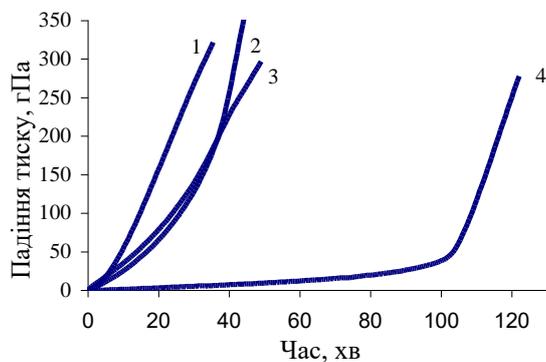


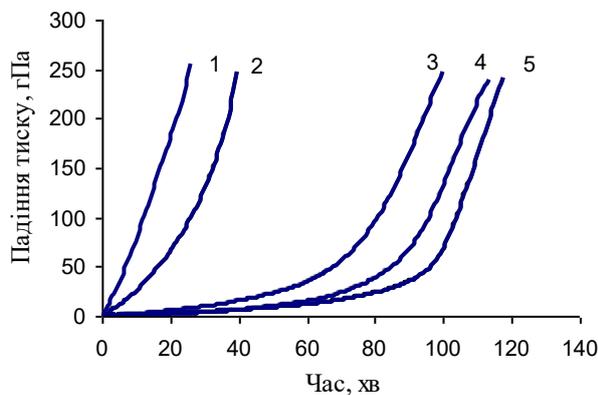
Рис. 2. Кінетичні криві аутоокиснення метилових естерів жирних кислот соняшникової олії в присутності іонолу, моль/л (1 – 0,0; 2– $3,1 \times 10^{-4}$; 3– $6,1 \times 10^{-4}$; 4– $9,2 \times 10^{-4}$; 5– $12,2 \times 10^{-4}$; 6– $15,3 \times 10^{-4}$; 7– $18,3 \times 10^{-4}$).

Неочікувані результати було одержано при окисненні МЕЖКС в присутності суміші MoO_2L_2 з *трет*-бутилкатехолом. Окиснення МЕЖКС в присутності *трет*-бутилкатехолу відбувається з чітким періодом індукції (рис. 3а крива 4). При спільному введенні MoO_2L_2 і *трет*-бутилкатехолу кінетична крива окиснення субстрату (рис. 3а крива 3) більш подібна до такої, як для композиції

з додатком MoO_2L_2 (рис. 3а крива 2), але має більший нахил і відповідно більше значення τ . Ймовірно, *трет*-бутилкатехол, що містить дві хелатуючі групи OH , в умовах експерименту вступає в обміннолігандні процеси з утворенням малоактивних молібденвмісних комплексів.



а



б

Рис. 3. Кінетичні криві аутоокиснення метилових естерів жирних кислот соняшникової олії в присутності суміші додатків (а): MoO_2L_2 / *трет*-бутилкатехол (1 – без додатків, 2 – MoO_2L_2 , 3 – MoO_2L_2 / *трет*-бутилкатехол (1/1), 4 – *трет*-бутилкатехол); (б): MoO_2L_2 / іонол (1 – без додатків, 2 - MoO_2L_2 , 3 та 4 - MoO_2L_2 / іонол (2/1) та (1/1), 5 – іонол).

На відміну від цього на кінетичних кривих окиснення МЕЖКС в присутності суміші комплексу молібдену MoO_2L_2 та іонолу присутній чітко виражений період індукції (рис. 3 б криві 3, 4). Значення останнього при введенні комплексу дещо зменшується порівняно з чистим іонолом

(рис. 3 б крива 5), причому в більшій мірі при підвищенні концентрації MoO_2L_2 . Проте, термоокиснювальна стабільність зазначених модельних композицій у всіх випадках є досить високою. Незважаючи на те, що ефекту синергізма в даному випадку не спостерігається, ці дані є

позитивними тому, що: комплекс молібдену як додаток покращує протиокисні властивості МЕЖКС, а в присутності іонулу суттєво підвищує їх стійкість до окиснення.

Висновки

Однією із головних вимог до технічних олиф на основі біодизелю є їх максимальна термоокиснювальна стабільність [25]. Отже, компоненти, що вводяться до складу таких композицій повинні підвищувати, або принаймні не впливати на їх стійкість до окиснення. Результати даної роботи показали, що серед досліджених комплексів цим вимогам відповідають сполуки магнію, цинку і молібдену, останні проявляють активність як антиоксиданти. З урахуванням високих трибологічних характеристик комплекс MoO_2L_2 є перспективним прототипом для розробки додатку до товарних мастильних композицій на основі рослинної сировини, ефективним співкомпонентом для нього є іонул. Результати досліджень, представлених у цій статті, свідчать про потужний потенціал хімії координаційних сполук для створення сучасних екологічно безпечних біо-базованих мастильних матеріалів.

Література

1. Fox N.J., Stachowiak G.W. Vegetable oil-based lubricants - A review of oxidation. *Tribology International*. 2007. **40**. 1035–1046.
2. Knothe G., Van Gerpen J.H., Krahl J. *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press. Champaign. Illinois. 2005. 286 p.
3. Кламанн Д. Смазки и родственные продукты. Синтез, свойства, применение, Международные стандарты. Химия. Москва. 1988. 487 с.
4. Концепція «зеленого» енергетичного переходу України до 2050 року. Офіційний портал Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України. URL: <https://mepr.gov.ua/news/34424.html> (дата перегляду документу: 26.05.2021).
5. Гелетуша Г.Г., Железная Т.А., Кучерук П.П., Олейник Е.Н., Трибой А.В. Биоэнергетика в Украине: Современное состояние и перспективы развития. Часть 1. *Пром. теплотехника*. 2015. **37**(2). 68-76.
6. Ковтун Г.А., Моисеев И.И. Комплексы переходных металлов в катализе обрыва цепей окисления. *Коорд. Химия*. 1983. **9**(9). 1155–1181.
7. Ковтун Г.О., Суховеев В.В. Протизношувальні властивості комплексів металів: зв'язок будови з ефективністю. *Укр. хім. журн.*. 2000. **66**(9). 22–27.
8. Флоров В.И. Стереохимические аспекты антиокислительного действия металлокомплексов из фенольных оснований Манниха. *Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина*. 2009. **2**. 144–165.
9. Божко О.О., Качковський О.Д., Калашникова Л.Є., Година Д.М., Каменєва Т.М., Шелудько Є.В., Полункін Є.В. Ініційоване окиснення бензилового спирту та циклогексиламіну у присутності металокомплексів. Кінетика та квантово-хімічне моделювання. *Каталіз та нафтохімія*. 2018. № 27. 25-33.
10. Суховеев В.В., Ковтун Г.О. Металокомплексні сполуки на основі похідних сульфолу-3: антиокиснювальна ефективність. *Каталіз та нафтохімія*. 2001. № 8. 1-10.
11. Sharma V.K., Perez J. M., Erhan S.Z. Soybean oil-based lubricants: A search for synergistic antioxidants. *Energy & Fuels*. 2007. **21**. 2408-2414.
12. Nicholls M. A., Than Do, Norton P.R., Kasrai M., Bancroft G.M. Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates. *Tribology International*. 2005. **38**. 15-39.
13. Engineering and Design Lubricants and Hydraulic Fluids (EM 1110-2-1424). Publ. U.S. Army Corps of Engineers (USACE), Washington, DC 20314-1000, 1999. 198 p.
<https://www.cedengineering.com/userfiles/Lubricants%20and%20Hydraulic%20Fluids.pdf>.
14. Morina A., Liskiewicz T., Neville A. Designing new lubricant additives using biomimetic. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. 2006. **87**. 157–166.
15. Green E.S.R., Evans H., Rice-Evans P., Davies M.J., Salah N., Rice-Evans C. The efficacy of monohydroxamates as free radical scavenging agents compared with di- and trihydroxamates. *Biochemical Pharmacology*. 1993. **45** (2). 357–366.
16. Патент RU 2034909. Российская Федерация. Алексеев Н.М., Кузьмин Н.Н., Шувалова Е.А., Павлов И.В., Луцкович Л.Т., Муравьева Т.И., Саркисянц Н.Р., Терновая Т.В., Миронюк Г.И. Пластичная смазка. 1995.
17. Коваль Л.І., Дзюба В.І., Ільницька О.Л., Пехньо В.І., Міщук О.О. Координаційні сполуки металів життя та біолігандів як модельні добавки до еко-безпечних мастильних композицій. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2015. **6**(1). 147–164.
18. Міщук О.О., Коваль Л.І., Дзюба В.І., Пехньо В.І. Особливості біс-хелатних комплексів магнію(II), як екологічно безпечних високоєфективних змащувальних додатків нового покоління, в аспектах механохімії сталеві поверхні. *Допов. Нац акад. наук Укр.*, 2020. **6**. 83-91.
19. Dzyuba V.I., Koval L.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of lipophilic dioxo

20. -molybdenum(VI) bis(hydroxamato) complexes. *Polyhedron*, 2010. **29**. 2900–2906.
21. Dzyuba V.I., Koval L.I., Shtokvysh O.O., Trachevskii V.V., Pekhnyo V.I. Lipophilic chloro-oxo-bis(hydroxamato)-vanadium(V) complexes: synthesis methods and structure. *Polyhedron*, 2020. **180**. 114421.
22. Уэйкфилд Б. Методы синтеза с использованием литийорганических соединений, пер. с англ. Мир, Москва, 1991. 184 с.
23. Dzyuba V.I., Koval L.I., Pekhnyo V.I. An accessible method for the evaluation of the thermo-oxidative stability of organic substrates based on vegetable oils. *Thermochimica Acta*, 2016. **632**. 91–93.
24. Коваль Л.І., Дзюба В.І., Пехньо В.І. Новий метод оцінювання активності анти-оксидантів (спосіб і субстрат). *Каталіз та нафтохімія*, 2015. № 24. 65–69.
25. Jain S., Sharma M.P. Stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010. **14**. 667–678.
26. Зубенко С.О., Патриляк Л.К., Коновалов С.В. Порівняння фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей біодизельного палива на основі метанолу та біоспиртів. *Каталіз та нафтохімія*, 2018. № 27. 1-18.
27. structure with efficiency. *Ukrainian Chemical Journal*. 2000. **66**(9). 22–27. [In Ukrainian].
8. Frolov V.I. Stereochemical aspects of the antioxidant action of metal complexes from Mannich phenolic bases. *Proceedings of Gubkin Russian State University of Oil and Gas*. 2009. **2**. 144–165. [In Russian].
9. Bozhko Ye.O., Kachkovsky O.D., Kalashnikova L.E., Hodyna D.M., Kamenieva T.M., Sheludko Ye.V., Polunkin Ye.V. Initiated oxidation of benzyl alcohol and cyclohexylamine in the presence of *Me*-complexes. Kinetics and quantum-chemical modeling. *Catalysis and Petrochemistry*. 2018. **N27**. 25-33. [In Ukrainian].
10. Sukhoveev V.V., Kovtun G.A. Metalcomplexes on the basis of sulfolene-3 derivatives: antioxidative ability. *Catalysis and Petrochemistry*. 2001. **N8**. 1-10. [In Ukrainian].
11. Sharma B.K., Perez J. M., Erhan S.Z. Soybean oil-based lubricants: A search for synergistic antioxidants. *Energy & Fuels*. 2007. **21**. 2408-2414.
12. Nicholls M. A., Than Do, Norton P.R., Kasrai M., Bancroft G.M. Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates. *Tribology International*. 2005. **38**. 15-39.
13. Engineering and Design Lubricants and Hydraulic Fluids (EM 1110-2-1424). Publ. U.S. Army Corps of Engineers (USACE), Washington, DC 20314-1000, 1999. 198. <https://www.cedengineering.com/userfiles/Lubricants%20and%20Hydraulic%20Fluids.pdf>.
14. Morina A., Liskiewicz T., Neville A. Designing new lubricant additives using biomimetic. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. 2006. **87**. 157–166.
15. Green E.S.R., Evans H., Rice-Evans P., Davies M.J., Salah N., Rice-Evans C. The efficacy of mono hydroxamates as free radical scavenging agents compared with di- and trihydroxamates. *Biochemical Pharmacology*. 1993. **45** (2). 357–366.
16. Patent RU 2034909. Russian Federation. Alekseev N.M., Kuzmyn N.N., Shuvalova E.A., Pavlov I.V., Lutsekovich L.T., Muraveva T.I., Sarkysiants N.R., Ternovaia T.V., Myroniuk H.Y. Grease grease. 1995. [In Russian].
17. Koval L.I., Dzyuba V.I., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I., Mishchuk O.A. Coordination compounds of life metals and bioligands as model additives to ecofriendly lubricating compositions. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2015. **6** (1). 147-164. [In Ukrainian].
18. Mishchuk O.A., Koval L.I., Dzyuba V.I., Pekhnyo V.I. Peculiarities of bis-chelate complexes of magnesium(II) as ecologically safe and highly effective lubricating additives of new generation

References

1. Fox N.J., Stachowiak G.W. Vegetable oil-based lubricants - A review of oxidation. *Tribology International*. 2007. **40**. 1035–1046.
2. Knothe G., Van Gerpen J.H., Krahl J. The Biodiesel Handbook. AOCS Press, Champaign, Illinois. 2005. 286.
3. Klamann D. Lubricants and Related Products. Synthesis, Properties, Applications, International Standards. Khimiia. Moscow. 1988. 487. [In Russian].
4. Ukraine 2050 green energy transition concept. Official portal of the Ministry of Environmental Protection and Natural Resources of Ukraine. URL: <https://mepr.gov.ua/news/34424.html> (date of document review: 26.05.2021).
5. Geletukha G.G., Zheliezna T.A., Kucheruk P.P., Oliinyk Ye. N., Tryboi O.V. Bioenergy in Ukraine: State of the Art and Prospects for Development. Part 1. *Industrial Heat Engineering*. 2015. **37** (2). 68-76. [In Russian].
6. Kovtun G.A., Moiseev I.I. Complexes of transition metals in catalysis termination oxidation chains. *Russian Journ. of Coord. Chem*. 1983. **9**. 1155–1181. [In Russian].
7. Kovtun G.A., Sukhoveev V.V. Antiwear properties of complexes of metals: connection of

- in aspects of tribochemistry of steel surface. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2020. **6**. 83-91. [In Ukrainian].
19. Dzyuba V.I., Koval L.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of lipophilic dioxo-molybdenum(VI) bis(hydroxamato) complexes. *Polyhedron*. 2010. **29**. 2900–2906.
20. Dzyuba V.I., Koval L.I., Shtokvysh O.O., Trachevskii V.V., Pekhnyo V.I. Lipophilic chloro-oxo-bis(hydroxamato)-vanadium(V) complexes: synthesis methods and structure. *Polyhedron*. 2020. **180**. 114421.
21. Wakefield B. J. *Organolithium Methods*. Mir, Moscow. 1991. 184. [In Russian].
22. Dzyuba V.I., Koval L.I., Pekhnyo V.I. An accessible method for the evaluation of the thermo-oxidative stability of organic substrates based on vegetable oils. *Thermochimica Acta*. 2016. **632**. 91–93.
23. Koval L.I., Dzyuba V.I., Pekhnyo V.I. Novel method for the evaluation of the activity of antioxidants (procedure and substrate). *Catalysis and Petrochemistry*. 2015. **N24**. 65–69. [In Ukrainian].
24. Jain S., Sharma M.P. Stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. **14**. 667–678.
25. Zubenko S.O., Patrylak L.K., Konovalov S.V. Comparison of physicochemical and performance properties of biodiesel fuel based on methanol and bioalcohols. *Catalysis and Petrochemistry*. 2018. **N27**. 1-18. [In Ukrainian].

Надійшла до редакції 04.11.21 р.

Effect of MoO₂(VI), Zn(II), Cu (II) and Mg(II) complexes with N-methyldecanohydroxamic acid on the thermal oxidation stability of biodiesel

L.I. Koval, V.I. Dzyuba, V.I. Pekhnyo

*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
prospect Palladina, 32-34, Kyiv, 03680, Ukraine*

General climate changes and catastrophic environmental pollution cause the steadily increasing interest in the world to bio-based technical oils, including lubricants. In order that they fully comply with current environmental requirements, the additives added to them must not contain environmentally harmful components and provide the maximum thermal oxidation stability of the base oil. A significant disadvantage of zinc dialkyl dithiocarbamates and dialkyl dithiophosphates, which are widely used today as highly efficient polyfunctional additives, is that they contain ecotoxic organosulfur and organophosphorus components. In view of this, complexes of biometals with hydroxamic acids are promising. The paper presents the results of a study of the influence of MoO₂L₂, ZnL₂, CuL₂, MgL₂ coordination compounds with N-methyldecanohydroxamic acid (HL) and mixtures of MoO₂L₂ with tert-butylcatechol and 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (ionol) on the oxidation of distilled sunflower fatty acid methyl esters (one of the variants of biodiesel). Procedures for the synthesis of novel homoleptic Mg(II) and Zn(II) bis-hydroxamate complexes and their spectral characteristics are presented. The antioxidation properties of the complexes contained in the model solutions were determined by the method of oxygen absorption in a hermetically sealed system at 110 °C. It has been found that the magnesium complex has no effect on the oxidation of the substrate, and that the copper complex decomposes, under experimental conditions, to metallic copper, which is an oxidation promoter. Zinc and molybdenum complexes exhibit antioxidation properties. It has been shown that ionol is an efficient co-component for MoO₂L₂, but no synergistic effect was detected. In view of the high tribological characteristics, the MoO₂L₂ complex is a promising prototype for the development of a polyfunctional eco-friendly additive to commercial biodiesel-based lubricating compositions.

Keywords: bis-hydroxamate complexes, magnesium, zinc, molybdenum, copper, biodiesel, fatty acid methyl esters, antioxidants, lubricating compositions.

УДК 66.094.3.097+661.744.1+66.084.8

<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.063>

Гомогенно-каталітичне окиснення толуену під дією ультразвуку

С.Р. Мельник, В.В. Реутський, Ю.Р. Мельник

Національний університет «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери, 12, Львів, 79013, Україна
Stepan.R.Melnyk@lpnu.ua, Victor.V.Reutskiy@lpnu.ua, Yurii.R.Melnyk@lpnu.ua

Наведено результати дослідження закономірностей гомогенно-каталітичного окиснення толуену молекулярним киснем у присутності ацетату кобальту (II) під дією ультразвуку. Встановлено, що на швидкість накопичення, склад продуктів реакції та значення граничної конверсії толуену впливають як температура, так і тиск у реакційній системі. Зокрема з підвищенням температури за постійного тиску співвідношення між швидкістю звукохімічної реакції та швидкістю окиснення толуену без ультразвуку збільшується як на початковій стадії процесу, так і за умови вищих значень конверсії вуглеводню. Водночас збільшення швидкості каталітичного окиснення толуену під дією ультразвуку виявлено лише за температури 430–438 К і тиску 0,4 МПа. За всіх інших умов швидкість звукохімічної реакції є меншою за швидкість окиснення толуену без ультразвуку. Виявлено екстремальну залежність швидкості реакції гомогенно-каталітичного окиснення толуену від тиску за постійної температури. Встановлено, що під дією ультразвуку з підвищенням тиску швидкість реакції зменшується тим суттєвіше, чим вищою є її температура і, загалом, є меншою за швидкість каталітичного окиснення толуену. Показано, що ультразвук впливає на значення концентрацій усіх продуктів реакції. Співвідношення між ними в звукохімічній реакції та в реакції окиснення за відсутності ультразвуку залежить від температури та тиску. Встановлено, що основні зміни кількісного складу продуктів окиснення під дією ультразвуку полягають у збільшенні/зменшенні концентрацій бензойної кислоти і бензилового спирту. Зменшення швидкості звукохімічного каталітичного окиснення толуену на початковій стадії реакції та одночасне її зростання за вищих значень конверсії вуглеводню, а також зміни в селективностях утворення продуктів реакції та вплив ультразвуку на граничну конверсію толуену вказують, що роль кавітації в процесі гомогенно-каталітичного окиснення алкілароматичних вуглеводнів пов'язана зі змінами закономірностей перетворень комплексів каталізатор–інтермедіат.

Ключові слова: окиснення, толуен, бензойна кислота, бензальдегід, бензиловий спирт, каталізатор, ультразвук, кавітація

Вступ

Процеси рідиннофазного окиснення алкілароматичних вуглеводнів киснем повітря лежать в основі багатьох промислових методів одержання цінних кисневмісних сполук – гідропероксидів, спиртів, альдегідів, фенолів, кислот тощо.

На сьогодні пропонують чимало високо активних і селективних каталізаторів рідиннофазного окиснення вуглеводнів. Зокрема наночастинки золота і паладію на вуглеці або TiO_2 є активними в окисненні первинних вуглецьводневих зв'язків у толуені та споріднених молекулах і зумовлюють високу селективність за бензилбензоатом у м'яких умовах без розчинників [1]. Використання функціональної дикатионової кислотної іонної рідини на основі ПЕГ 1000 покращує каталітичну активність N-гідроксифтальміду в окисненні толуену до бензойної кислоти молекулярним киснем за нормального

тиску: при 80 °С за 10 год реакції досягається конверсія толуену 89,82% і селективність 94,63% за бензойною кислотою [2].

Рідиннофазне окиснення *n*-ксилену повітрям як джерелом кисню в присутності металодейтеропорфіринів $[\text{M}(\text{DPDME})]$, де $\text{M} = \text{Fe}(\text{III})\text{Cl}$, $\text{Co}(\text{II})$ або $\text{Mn}(\text{III})\text{Cl}$ за відсутності добавок і розчинників призводить до утворення *n*-метилбензальдегіду, *n*-метилбензилового спирту та *n*-метилбензойної кислоти як основних продуктів [3].

У статті [4] показано, що оксид марганцю Mn_3O_4 виявляє каталітичну активність в процесі рідиннофазного окиснення толуену до бензойної кислоти молекулярним киснем за температури 468 К, тиску 1,0 МПа за відсутності розчинника. Цей каталізатор забезпечує за 3 год реакції конверсію толуену 45% і селективність за бензойною кислотою 91%. Вочевидь, що наведені вище досягнення в каталізі процесу

рідиннофазного окиснення алкілароматичних вуглеводнів не обмежуються цим переліком.

Водночас, незважаючи на такі численні та досить успішні результати досліджень перспективних каталізаторів промисловим процесом одержання ароматичних карбонових кислот на сьогодні залишається окиснення алкілароматичних вуглеводнів у присутності солей металів змінної валентності (МЗВ), найчастіше – солей кобальту та марганцю. Зокрема бензойну кислоту продукують рідиннофазним окисненням толуену з використанням як каталізатора ацетату або інших солей кобальту за температури 165 °С і підвищеного тиску за відсутності або в розчині оцтової кислоти. Конверсію вуглеводню обмежують у 15% для збереження високої селективності за кислотою [5]. Суттєве підвищення температури в процесі каталітичного окиснення толуену зумовлює зростання швидкості не лише основної, але й побічних реакцій, зокрема термічної деструкції вуглеводню, окиснювальної конденсації, дезактивації каталізатора продуктами побічних реакцій.

Зважаючи на те, що окиснення толуену в промислових умовах можна охарактеризувати як повільну реакцію, яка лімітується масообміном [6], інтерес представляє дослідження впливу на цю реакцію такого інтенсифікуючого масообмінні процеси чинника як ультразвук.

Звуко- або сонохімічні реакції ще з минулого століття приваблюють дослідників як ефективний засіб інтенсифікації процесів одержання багатьох речовин. Під впливом ультразвуку спостерігається не лише прискорення хімічного перетворення, але й реакції, які за відсутності дії кавітації, зумовленої ультразвуком, не відбуваються зовсім [7].

Відтак енергію кавітації пропонують застосовувати в процесах рідиннофазного окиснення органічних речовин [8], водоочищення [9, 10], виробництва біодизелю [11], модифікації автомобільних бензинів біостанолом [12] тощо. Вочевидь, що дослідження закономірностей гомогенного каталітичного рідиннофазного окиснення толуену молекулярним киснем під дією ультразвуку становить як науковий, так і практичний інтерес.

Експериментальна частина

Толуен (ч.д.а.) очищали від сульфуровмісних домішок промиванням концентрованою сульфатною кислотою (10% від об'єму вуглеводню) протягом 20 хв, так щоб температура не перевищувала 298–303 К і не відбувалося сульфонування вуглеводню. Обробку вели, поки кислотний шар після промивання переставав знебарвлюватися, а проба на тіофен і його похідні вказувала на їх відсутність. Надалі, очищений толуен промивали

2–3 рази дистильованою водою, 10%-м розчином гідроксиду натрію, знову водою, і сушили над безводним сульфатом магнію, відтак переганяли його за атмосферного тиску.

Бензальдегід (ч.) для приготування калібрувальних сумішей промивали 5–10%-м розчином гідрогенкарбонату натрію й переганяли у вакуумі в присутності невеликої кількості цинкового пилу. Перегнаний альдегід зберігали в атмосфері аргону. Бензиловий спирт (ч.) для приготування калібрувальних сумішей очищали від альдегіду нагріванням до кипіння з концентрованим гідроксидом натрію, відділяли водний шар і переганяли спирт під вакуумом в атмосфері аргону. Ступінь чистоти вищевказаних речовин перевіряли хроматографічно.

Як каталізатор окиснення використовували тетрагідрат кобальт (II) ацетат (ч.). Для окиснення толуену використовували технічний кисень з балону.

Вміст продуктів окиснення толуену, зокрема бензальдегіду (БА), бензилового спирту (БС) і бензойної кислоти (БК), аналізували за допомогою хроматографа ЛХМ-80 з детектором за теплопровідністю розділенням у колонці з нержавіючої сталі завдовжки 1 м діаметром 3 мм, заповненій насадкою, яка містила 10% поліетиленглікольсебацінату, нанесеного на Celite 545 зернистістю 60–100 меш. Для усунення асиметричності піків полярних речовин нерухому фазу промотували ортофосфатною кислотою, кількість якої не перевищувала 0,3–0,5% від маси носія. Як газ-носії використовували гелій, його витрата становила 3 дм³·год⁻¹. Температура: колонки – 353 К, детектора – 513 К, випарника – 533 К. Струм на детекторі становив 140 мА. Об'єм дозованої проби – 2·10⁻⁶ дм³.

Концентрацію продуктів реакції визначали методом абсолютного калібрування. Для гомогенізації проби за високого вмісту БК зразок реакційної суміші додатково розчиняли в ізопропанолі. Відносна похибка хроматографічного аналізу альдегіду і спирту не перевищувала 4%, кислоти – 7%.

Концентрацію БК додатково визначали титриметрично в присутності індикатора – 0,1 %-го спиртового розчину тимолового синього. Відносна похибка аналізу не перевищувала 3 %. Встановлено хороше узгодження результатів хроматографічного і титриметричного аналізів.

Концентрацію пероксидних сполук у перерахунку на толуенгідропероксид визначали йодометричним методом. У присутності кобальт (II) ацетату концентрація пероксидних сполук в продуктах окиснення не перевищувала (4–6)·10⁻³ моль/дм³, відтак для розрахунків її не враховували.

кінетичній області. Відтак витрату кисню встановлювали в межах $12\text{--}18 \text{ дм}^3 \cdot \text{год}^{-1}$.

Також встановлено, що зміна концентрації ацетату кобальту в межах $(2\text{--}4) \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ практично не впливає на максимальну швидкість реакції (рис. 2).

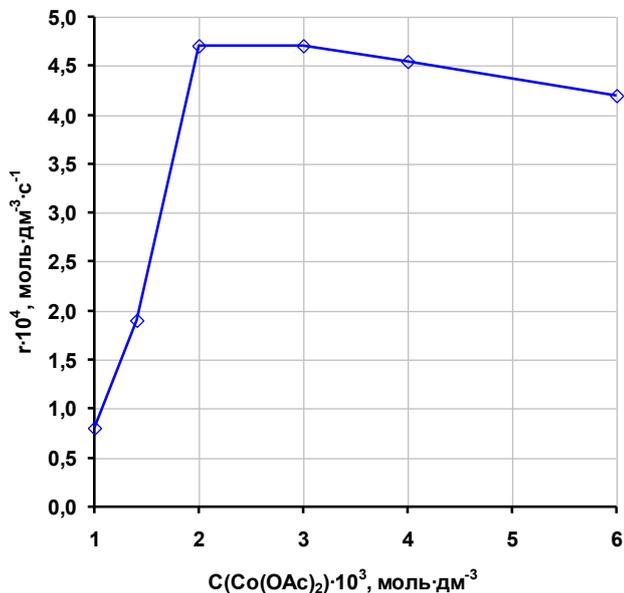


Рис. 2. Залежність максимальної швидкості окиснення толуену від концентрації ацетату кобальту. Температура – 423 К. Тиск – 0,4 МПа. Конверсія толуену – $\sim 7\%$.

За нижчої концентрації каталізатора відбувається передчасне гальмування реакції, вочевидь зумовлене дезактивацією частини каталізатора продуктами окиснення. Високий вміст

ацетату кобальту в реакційній суміші веде до зменшення частки пероксидних і перацильних радикалів внаслідок витрати частини їх за реакцією з іонами металу змінної валентності з утворенням молекулярних продуктів, а отже – до незначного зменшення швидкості окиснення. Відтак, закономірності окиснення толуену досліджували за концентрації каталізатора, яка становила $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Результати визначення впливу ультразвуку на каталітичне окиснення толуену вказують, що закономірності реакції, як і автоокиснення алкіларену [15], залежать від температури і тиску в реакційній системі.

Зокрема встановлено, що з підвищенням температури реакції за постійного тиску співвідношення між швидкістю звукохімічної реакції та швидкістю окиснення толуену без ультразвуку збільшується як на початковій стадії процесу (конверсія толуену $\sim 2\%$), так і за умови вищих значень конверсії вуглеводню $\sim 6\text{--}7\%$ (рис. 3). Водночас збільшення швидкості каталітичного окиснення толуену під дією ультразвуку за тиску 0,4 МПа виявлено лише за температури 430–438 К (рис. 3). За цих умов використання енергії ультразвукових коливань дає змогу збільшити максимальну швидкість окиснення толуену в 1,35–1,95 рази (рис. 3, б). За температури, нижчої за 430 К і тиску 0,4 МПа швидкість звукохімічного каталітичного окиснення толуену під дією ультразвуку є нижчою за швидкість його окиснення без ультразвуку.

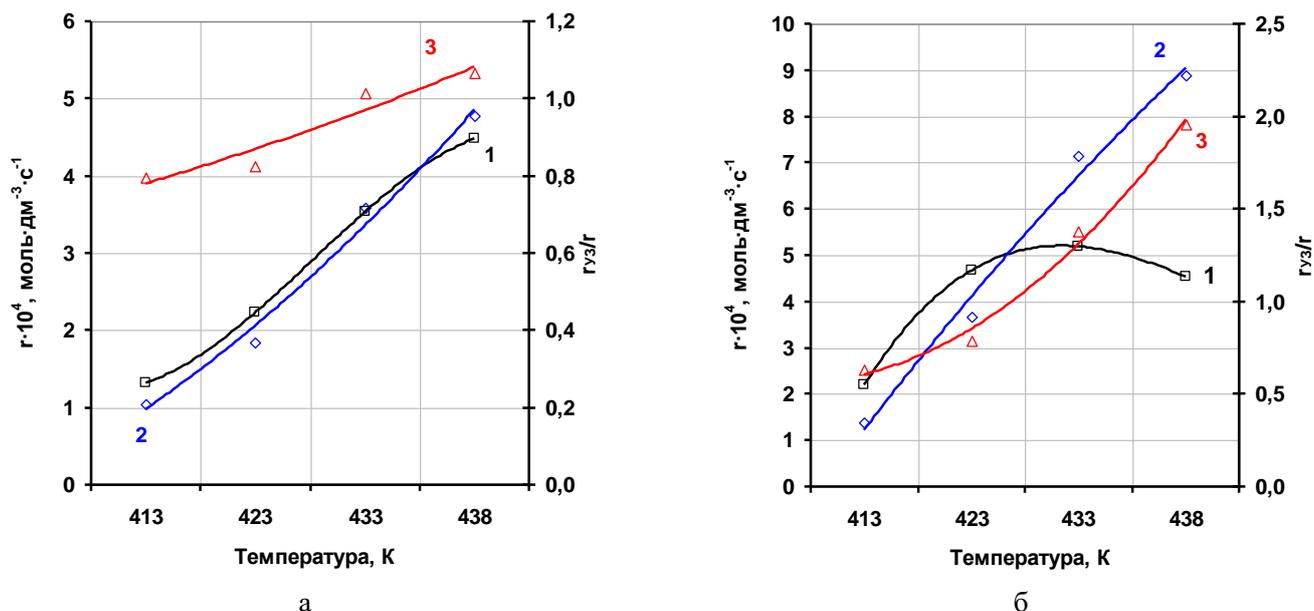


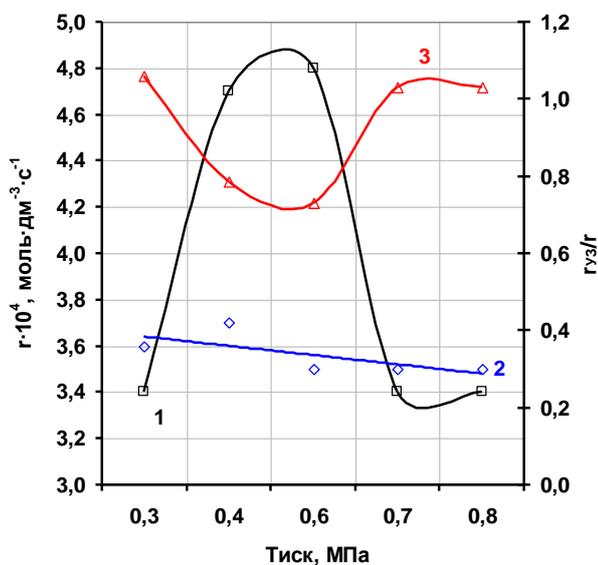
Рис. 3. Залежність швидкості реакції каталітичного окиснення толуену від температури: 1 – без ультразвуку; 2 – під дією ультразвуку; 3 – відношення швидкості звукохімічного окиснення до швидкості окиснення толуену без ультразвуку. Тиск – 0,4 МПа. Конверсія толуену: а – $\sim 2\%$; б – $\sim 7\%$.

Збільшення швидкості каталітичного окиснення толуену під дією ультразвуку відбувається насамперед за рахунок підвищення швидкості накопичення бензойної кислоти, яка при 438 К збільшується з $4,7 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³·с⁻¹ до $1,09 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³·с⁻¹, а за температури 433 К – з $5,9 \cdot 10^{-4}$ до $7,4 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³·с⁻¹, відповідно.

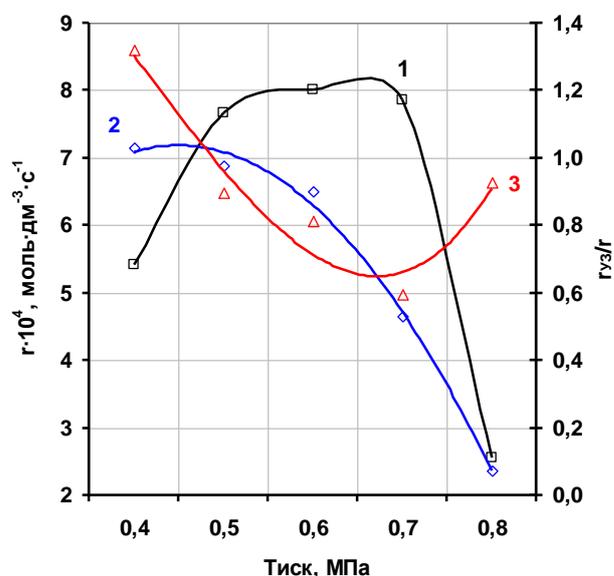
Як видно з рис. 4, існує певний інтервал тиску (зокрема, за температури 423 К – 0,4–0,6 МПа, а за 433 К – 0,5–0,7 МПа), в якому каталітичне окиснення толуену відбувається з максимальною швидкістю (крива 1). Зміна тиску в бік його підвищення або зниження веде до зменшення швидкості окиснення толуену. Зокрема за температури 433 К значення тиску, за якого спостерігається це зменшення, є вищим. За низького тиску в реакційній системі температура реакції є близькою до температури кипіння толуену, що може зміщати процес в дифузійну область і зумовлювати зниження швидкості

реакції. Різке зменшення швидкості окиснення і максимальної конверсії толуену за незмінних температури та концентрації каталізатора в зв'язку з підвищенням тиску понад певну величину, можна пояснити порушенням режиму відведення з реакційного об'єму води, яка утворюється під час реакції і при взаємодії з каталізатором, дезактивує його. Підвищення температури дає змогу усунути цей дезактивуючий вплив, який зі збільшенням тиску відновлюється.

Під час каталітичного окиснення толуену під дією ультразвуку з підвищенням тиску від 0,3–0,4 до 0,8 МПа швидкість реакції зменшується: мінімально – за температури 423 К, і значною мірою – при 433 К (рис. 4, крива 2). Відповідно співвідношення швидкостей звукохімічного каталітичного окиснення толуену та його окиснення без ультразвуку має складний характер і характеризується мінімумом при 423 К і тиску 0,6 МПа та при 433 К і 0,7 МПа, відповідно (рис. 4 і 5).



а



б

Рис. 4. Залежність швидкості реакції каталітичного окиснення толуену від тиску: 1 – без ультразвуку; 2 – під дією ультразвуку; 3 – відношення швидкості окиснення під дією ультразвуку до швидкості окиснення без ультразвуку. Температура: а – 423 К; б – 433 К. Конверсія толуену – ~7%.

Для каталітичного окиснення толуену характерне досягнення максимальної концентрації бензальдегіду у $\sim 0,35$ моль·дм⁻³, а максимальна концентрація бензилового спирту становить $\sim 0,17$ моль·дм⁻³. Концентрація бензойної кислоти, яка є цільовим продуктом реакції, переважно зростає з часом, але при досягненні граничної конверсії толуену «виходить на плато». Нижча на один-два порядки концентрація пероксидних сполук зумовлена прискоренням реакції їх розпаду під впливом іонів кобальту. Типові кінетичні криві накопичення продуктів окиснення толуену

наведено на рис. 5 і 6. Вочевидь, що за низького тиску (0,4 МПа) і достатньо високої температури реакції (433 К) ефективність дії ультразвуку є вищою, що виявляється в стрімкішому накопиченні бензойної кислоти та вищих максимальних концентраціях проміжних продуктів окиснення – альдегіду і спирту (рис. 5). Водночас, процес окиснення толуену за цих умов під дією ультразвуку характеризується дещо більшим періодом індукції.

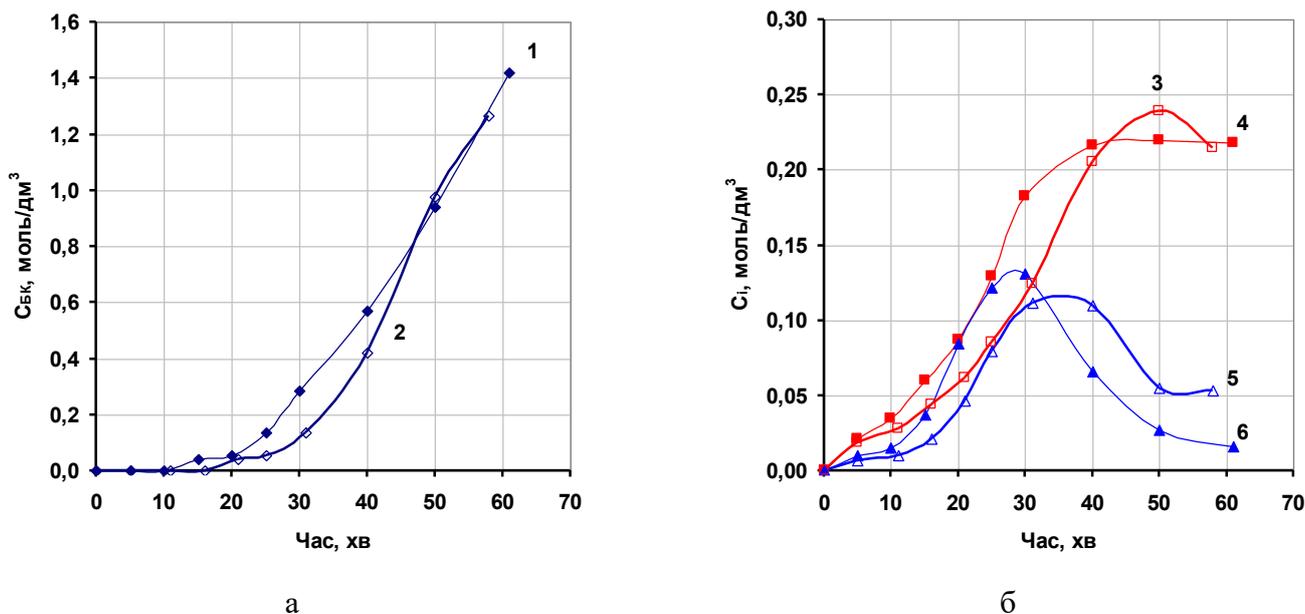


Рис. 5. Залежність концентрації продуктів окиснення від часу: 1, 2 – бензойна кислота; 3, 4 – бензальдегід, 5, 6 – бензиловий спирт; 1, 3, 5 – без ультразвуку; 2, 4, 6 – під дією ультразвуку. Температура – 433 К. Тиск – 0,4 МПа.

Підвищення тиску в реакторі до 0,7 МПа суттєво впливає на перебіг звукохімічної реакції окиснення. Зокрема під дією ультразвуку значно

знижується максимальна концентрація бензальдегіду і, насамперед, вміст бензойної кислоти, який перестає збільшуватися з 55 хв (рис. 6).

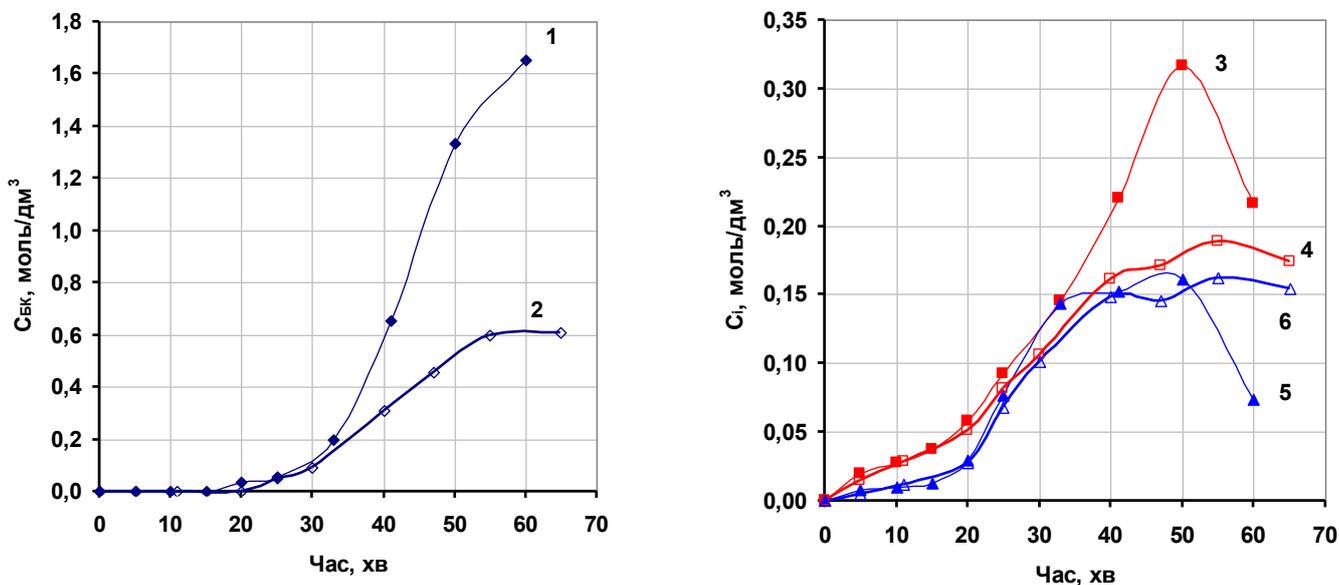


Рис. 6. Залежність концентрації продуктів окиснення від часу: 1, 2 – бензойна кислота; 3, 4 – бензальдегід, 5, 6 – бензиловий спирт; 1, 3, 5 – без ультразвуку; 2, 4, 6 – під дією ультразвуку (433 К, 0,7 МПа).

Залежність конверсії толуену від часу за різних температури та тиску добре корелює з відповідною залежністю швидкості реакції окиснення від цих параметрів (рис. 7). Зокрема різниця між конверсією толуену в процесі його каталітичного окиснення без ультразвуку та під дією кавітації зі зниженням температури від 433 до 413 К за тиску 0,4 МПа збільшується (рис. 7, а). За високого тиску (0,7 МПа) з підвищенням тем-

ператури інтенсивність перетворення толуену під дією ультразвуку також знижується (рис. 7, б), що узгоджується із встановленою залежністю швидкості реакції від тиску і температури.

Застосування ультразвуку в процесі каталітичного окиснення толуену лише в окремих випадках дає змогу підвищити більш ніж на 4% абсолютне значення конверсії вуглеводню без збільшення концентрації каталізатора. Як видно з

рис. 7, за температури 423 К, тиску 0,7 МПа та відсутності дії ультразвуку каталітичне окиснення толуену гальмується при досягненні конверсії

вуглеводню приблизно 11%, а в полі акустичних коливань рівень його граничної конверсії перевищує 15%.

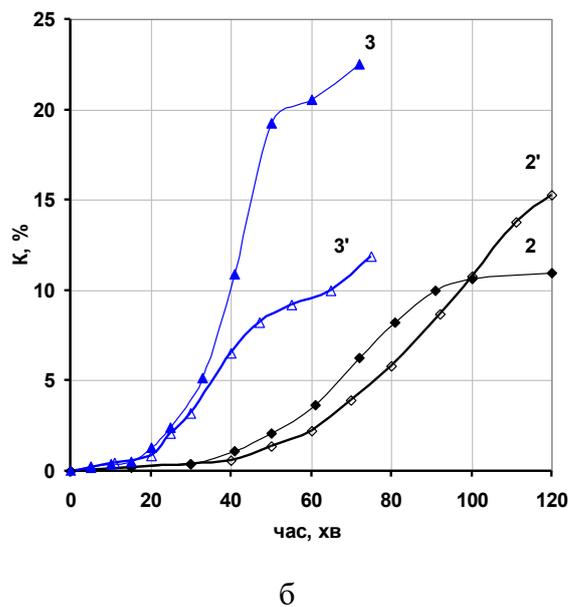
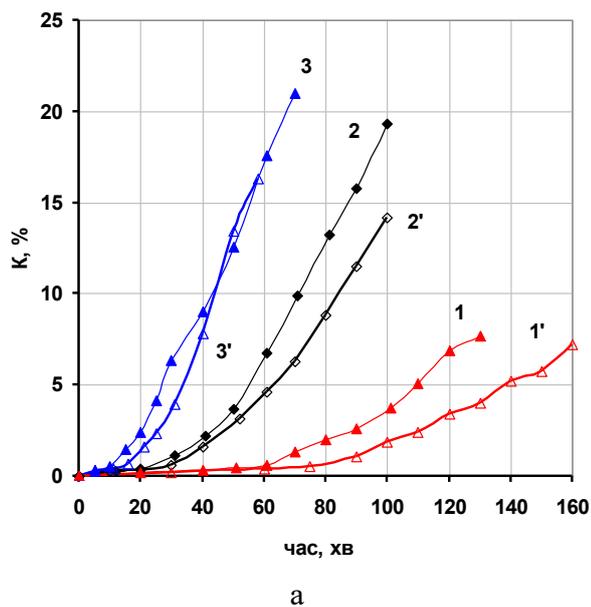


Рис. 7. Залежність конверсії толуену від часу за різної температури реакції окиснення: 1, 1' – 413 К; 2, 2' – 423 К; 3, 3' – 433 К; 1, 2, 3 – без ультразвуку; 1', 2', 3' – під дією ультразвуку. Тиск: а – 0,4 МПа; б – 0,7 МПа.

Як видно з табл. 1–3, ультразвук впливає на значення концентрацій усіх продуктів реакції. Співвідношення між ними в звукохімічній реакції

та в реакції окиснення за відсутності ультразвуку залежить від температури та тиску.

Таблиця 1. Залежність складу продуктів і швидкості каталітичного окиснення толуену від температури*

Т, К	УЗ	Час, хв	Конверсія, %	Концентрація продуктів, моль·дм ⁻³			Селективність, %		
				БК	БА	БС	БК	БА	БС
413	–	80	2,03	0,052	0,078	0,062	27,3	40,6	32,1
	УЗ	100	1,86	0,048	0,073	0,054	27,6	41,4	31,0
423	–	41	2,04	0,053	0,071	0,068	27,6	36,9	35,5
	УЗ	45	2,00	0,051	0,072	0,066	27,0	38,2	34,8
433	–	20	2,00	0,048	0,073	0,067	25,8	38,6	35,6
	УЗ	20	1,85	0,045	0,069	0,061	25,6	39,6	34,8
438	–	10	2,08	0,048	0,076	0,072	24,7	38,8	36,5
	УЗ	10	1,54	0,041	0,073	0,044	28,1	41,5	30,4
413	–	120	6,90	0,357	0,176	0,107	53,5	28,9	17,6
	УЗ	160	7,25	0,434	0,172	0,077	63,6	25,2	11,2
423	–	61	6,50	0,325	0,176	0,107	53,5	28,9	17,6
	УЗ	70	6,73	0,375	0,183	0,075	59,2	28,9	11,9
433	–	30	6,34	0,284	0,182	0,131	47,6	30,5	21,9
	УЗ	35	5,90	0,259	0,173	0,124	46,6	31,1	22,3
438	–	20	5,61	0,234	0,186	0,108	44,3	35,2	20,5
	УЗ	35	5,24	0,203	0,162	0,129	41,1	32,8	26,3

*Тиск 0,4 МПа, $[\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³

Зокрема за тиску 0,4 МПа і конверсії толуену ~2% концентрації продуктів звукохімічного окиснення є нижчими, ніж відповідні концентрації продуктів, досягнуті за відсутності дії ультразвуку (табл. 1). Водночас, за вищої конверсії вуглеводню (~6–7%) при 413 К для звукохімічного окиснення толуену спостерігається суттєво вища концентрація бензойної кислоти і, відповідно, нижча концентрація бензилового спирту. Концентрація бензальдегіду в обох випадках однакова. З підвищенням температури до 438 К концентрація бензойної кислоти в продуктах окиснення толуену під дією ультразвуку, навпаки, є нижчою, як і концентрація бензальдегіду, а концентрація бензилового спирту – вищою. Це також корелює зі значеннями селективностей продуктів окиснення, розрахованих на конверсію толуену ~6–7%: за температури 413–423 К селективність за бензойною кислотою в

звукохімічній реакції є на 6–10 % вищою, а селективність за бензиловим спиртом, навпаки, на 7–8% нижчою (табл. 1).

З підвищенням тиску вплив ультразвуку також змінюється залежно від глибини перебігу та температури процесу на реакцію гомогенно-каталітичного окиснення толуену і більш помітно виявляється за вищих значень конверсії вуглеводню за температури 423 К, порівняно з 433 К (табл. 2 і 3). Загалом при 423 К і нижчих значень тиску, концентрація бензойної кислоти в продуктах реакції та селективність її утворення є вищою для звукохімічної реакції та, відповідно, обернені закономірності спостерігаються для бензилового спирту. На різницю між концентрацією і селективністю утворення бензальдегіду в звукохімічній реакції та за умови окиснення толуену без ультразвуку зміна тиску практично не впливає.

Таблиця 2. Залежність складу продуктів та швидкості каталітичного окиснення толуену від тиску*

Тиск, МПа	УЗ	Час, хв	Конверсія, %	Концентрація продуктів, моль·дм ⁻³			Селективність, %		
				БК	БА	БС	БК	БА	БС
0,3	–	40	1,95	0,048	0,073	0,063	26,3	39,4	34,3
	УЗ	40	1,78	0,045	0,067	0,056	26,6	40,1	33,3
0,4	–	41	2,04	0,053	0,071	0,068	27,6	36,9	35,5
	УЗ	45	2,00	0,051	0,072	0,066	27,0	38,2	34,8
0,6	–	40	1,69	0,045	0,066	0,044	28,9	42,4	28,7
	УЗ	50	1,66	0,041	0,069	0,047	26,0	44,1	29,9
0,7	–	50	2,08	0,056	0,078	0,062	28,7	39,8	31,4
	УЗ	60	2,22	0,064	0,081	0,064	30,6	38,9	30,5
0,8	–	50	2,12	0,056	0,080	0,064	28,1	39,9	32,0
	УЗ	50	2,18	0,060	0,081	0,064	29,3	39,7	31,1
0,3	–	60	5,91	0,276	0,175	0,105	49,6	31,5	18,9
	УЗ	65	5,94	0,298	0,171	0,101	52,3	30,0	17,6
0,4	–	61	6,50	0,325	0,176	0,107	53,5	28,9	17,6
	УЗ	70	6,73	0,375	0,183	0,075	59,2	28,9	11,9
0,6	–	60	5,97	0,261	0,158	0,144	46,4	28,0	25,6
	УЗ	80	6,69	0,354	0,173	0,103	56,1	27,4	16,4
0,7	–	72	6,25	0,310	0,149	0,131	52,6	25,2	22,2
	УЗ	80	6,78	0,284	0,149	0,112	52,2	27,2	20,5
0,8	–	70	6,52	0,320	0,157	0,137	52,1	25,6	22,3
	УЗ	70	5,94	0,296	0,152	0,112	52,8	27,3	20,0

*Температура 423 К. $[\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 3.0 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³

Таблиця 3. Залежність складу продуктів та швидкості каталітичного окиснення толуену від тиску*

Тиск, МПа	УЗ	Час, хв	Конверсія, %	Концентрація продуктів, моль·дм ⁻³			Селективність, %		
				БК	БА	БС	БК	БА	БС
0,4	–	20	2,00	0,048	0,073	0,067	25,8	38,6	35,6
	УЗ	20	1,85	0,045	0,069	0,061	25,6	39,6	34,8
0,5	–	20	2,05	0,051	0,074	0,068	26,2	38,5	35,3
	УЗ	25	2,01	0,052	0,071	0,066	27,6	37,7	34,7
0,6	–	20	2,18	0,052	0,080	0,074	25,4	38,7	35,9
	УЗ	25	1,50	0,041	0,057	0,044	28,9	40,2	30,9
0,7	–	25	2,39	0,056	0,092	0,077	25,0	40,9	34,1
	УЗ	25	2,10	0,048	0,081	0,068	24,5	41,2	34,3
0,8	–	25	2,64	0,072	0,092	0,086	28,7	36,9	34,3
	УЗ	31	2,35	0,060	0,085	0,076	27,1	38,4	34,5
0,4	–	30	6,34	0,284	0,182	0,131	47,6	30,5	21,9
	УЗ	35	5,90	0,259	0,173	0,124	46,6	31,1	22,3
0,5	–	30	6,60	0,305	0,175	0,142	49,0	28,2	22,8
	УЗ	40	6,39	0,304	0,169	0,130	50,5	28,0	21,5
0,6	–	30	6,75	0,325	0,167	0,144	51,1	26,3	22,6
	УЗ	40	6,60	0,319	0,172	0,131	51,3	27,6	21,1
0,7	–	35	7,14	0,320	0,189	0,164	47,6	28,1	24,3
	УЗ	40	6,56	0,308	0,162	0,148	49,8	26,2	24,0
0,8	–	40	6,87	0,335	0,165	0,147	51,7	25,5	22,8
	УЗ	45	6,81	0,342	0,159	0,1404	53,3	24,8	21,9

*Температура 433 К, $[\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³

Одержані результати дають змогу зробити припущення, що нижча швидкість гомогенно-каталітичного окиснення толуену під дією ультразвуку на початковій стадії процесу та різний вплив ультразвуку на швидкість окиснення на глибших стадіях процесу і на селективності утворення продуктів реакції вказують, що його роль пов'язана, насамперед, зі змінами закономірностей перетворень комплексів каталізатор–інтермедіат.

Висновки

Встановлено, що залежність закономірностей рідиннофазного гомогенно-каталітичного окиснення толуену як за відсутності, так і під дією ультразвуку від умов процесу має складний характер. Встановлено, що між температурою процесу і тиском існує тісний взаємозв'язок, який визначає швидкість накопичення та склад продуктів реакції і значення граничної конверсії толуену.

Показано, що збільшення швидкості каталітичного окиснення толуену під дією акустичних коливань, порівняно з його окисненням без ультразвуку, відбувається за тиску, близького до критичного в реакційній системі, зокрема – за 0,3 МПа (температура 423 К) та 0,4 МПа (433 К). Підвищення тиску понад певну величину веде до

гальмування окиснення вуглеводню та до зменшення його граничної конверсії, внаслідок дезактивації каталізатора побічними продуктами реакції.

Література

1. Kesavan L., Tiruvalam R., Ab Rahim M. H., bin Saiman M. I., Enache D. I., Jenkins R. L., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Taylor S. H., Knight D. W., Kiely C. J., Hutchings G. J. Solvent-Free Oxidation of Primary Carbon-Hydrogen Bonds in Toluene Using Au-Pd Alloy Nanoparticles. *Science*. 2011. **331**(6014). 195-199.
2. Ding H. L., Zeng L. P. Highly Efficient Oxidation of Toluene to Benzoic Acid Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide and Oxime in PEG-1000-based dicationic ionic liquid. *Adv. Mater. Res.* 2013. **709**. 74-79.
3. Zhou W., Sun C., Xu S., Hu B. Metallo-deuteroporphyrin as a novel catalyst for p-xylene oxidation using molecular oxygen. *Inorg. Chim. Acta*. 2012. **382**. 167-170.
4. Li X., Yang L. Liquid-phase oxidation of toluene to benzoic acid over manganese oxide catalyst. *Adv. Mater. Res.* 2013. **750-752**. 1822-1825.

5. Назимок В. Ф., Овчинников В. И., Потехин В.М. *Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов*. Химия. Москва. 1984. 240 с.
6. Hoorn, J. A. A., van Soolingen, J., Versteeg, G. F. Modelling toluene oxidation: Incorporation of mass transfer phenomena. *Chem. Eng. Res. Des.* 2005. **83**(2). 187-195.
7. Шевчук Л. І., Старчевський В. Л. *Кавітація. Фізичні, хімічні, біологічні та технологічні аспекти: монографія*. Видавництво Львівської політехніки. Львів. 2014. 376 с.
8. Reutsky V. V., Hrynychuk Yu. M., Olijnyk L. P. Improvement Of Homogeneous Catalytic Process of Oxidation of Alkylaromatic Compounds by Combination of Binary Catalytic Systems and Ultrasound Treatment, *Chemistry, technology and application of substances*. 2018, **1**(1). 54-58.
9. Sukhatskiy Yu.V., Znak Z.O., Zin O.I. Cavitation and its Combinations with other Advanced Oxidation Processes in Phenol Wastewater Treatment: A Review. *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020. **4**. 16-30.
10. Falyk T., Shevchuk L., Nykulyshyn I., Melnyk S. Research of the effects of various gases on cavitation-based removal of organic pollutants from distillery wastewater. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.* 2017. **3/10**(87). 56-62.
11. Fallah A., Kamran-Pirzaman A., Gholipour Zanjani N. The Sono-Physical Effect of Cavitation Bubbles on Homogeneous Catalyzed Biodiesel Production. *Biomass Convers. Biorefin.* 2021.
12. Бойченко С. В., Яковлева А. В., Целіщев О. Б., Ланецький В. Г., Кудрявцев С.О., Лорія М. Г., Семенюк А. А., Lejda Kazimierz. Модифікація автомобільних бензинів біоетанолом у кавітаційному полі. *Каталіз та нафтохімія*, 2020. №30. 56-65.
13. Li X., Xu J., Wang F., Gao J., Zhou L., Yang G. Direct Oxidation of Toluene to Benzoic Acid with Molecular Oxygen over Manganese Oxides. *Catal. Lett.* 2006. **108**(3-4). 137-140.
14. Прокофьев К. В., Калинина Л. Д., Суворов Б. В., Кириченко Г. С. О реакционной способности ди- и триметилбензолов при жидкофазном окиснении молекулярным кислородом. *Нефтехимия*. 1978. **18**(4). 628-633.
15. Мокрый, Е. Н., Мельник С. Р., Реутский В. В. Окисление метилбензолов в поле ультразвуковых волн. *Теоретическая и экспериментальная химия*. 1998. **34**(2). 26-129.
2. Ding H. L., Zeng L. P. Highly Efficient Oxidation of Toluene to Benzoic Acid Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide and Oxime in PEG-1000-based dicationic ionic liquid. *Adv. Mater. Res.* 2013. **709**. 74-79.
3. Zhou W., Sun C., Xu S., Hu B. Metallo-deuteroporphyrin as a novel catalyst for p-xylene oxidation using molecular oxygen. *Inorg. Chim. Acta.* 2012. **382**. 167-170.
4. Li X., Yang L. Liquid-phase oxidation of toluene to benzoic acid over manganese oxide catalyst. *Adv. Mater. Res.* 2013. **750-752**. 1822-1825.
5. Nazimok V., Ovchinnikov V. and Potehin V.: *Zhidkofaznoe Okislenie Alkylaromaticheskikh Uglevodorodov*. Khimiya. Moscow. 1984. 240. [in Russian].
6. Hoorn, J. A. A., van Soolingen, J., Versteeg, G. F. Modelling toluene oxidation: Incorporation of mass transfer phenomena. *Chem. Eng. Res. Des.* 2005. **83**(2). 187-195.
7. Shevchuk L. I., Starchevskiy V. L. *Kavitatsiia. Fizychni, khimichni, biolohichni ta tekhnolohichni aspekty: monohrafiia*. Vydavnytstvo Lvivskoi politekhniki. Lviv. 2014. 376. [in Ukrainian].
8. Reutsky V. V., Hrynychuk Yu. M., Olijnyk L. P. Improvement Of Homogeneous Catalytic Process of Oxidation of Alkylaromatic Compounds by Combination of Binary Catalytic Systems and Ultrasound Treatment. *Chemistry, technology and application of substances*. 2018. **1**(1). 54-58.
9. Sukhatskiy Yu.V., Znak Z.O., Zin O.I. Cavitation and its Combinations with other Advanced Oxidation Processes in Phenol Wastewater Treatment: A Review. *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020. **4**. 16-30.
10. Falyk T., Shevchuk L., Nykulyshyn I., Melnyk S. Research of the effects of various gases on cavitation-based removal of organic pollutants from distillery wastewater. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.* 2017. **3/10**(87). 56-62.
11. Fallah A., Kamran-Pirzaman A., Gholipour Zanjani N. The Sono-Physical Effect of Cavitation Bubbles on Homogeneous Catalyzed Biodiesel Production. *Biomass Convers. Biorefin.* 2021.
12. Boichenko S. V., Yakovlieva A. V., Tselishchev O. B., Lanetskiy V. H., Kudriavtsev S.O., Loria M. H., Semeniuk A. A., Lejda Kazimierz. Modyfikatsiia avtomobilnykh benzyniv bioetanolom u kavitatsiinomu poli. *Kataliz ta naftokhimiia*. 2020. **30**. 56-65. [in Ukrainian].
13. Li X., Xu J., Wang F., Gao J., Zhou L., Yang G. Direct Oxidation of Toluene to Benzoic Acid

References

1. Kesavan L., Tiruvalam R., Ab Rahim M. H., bin Saiman M. I., Enache D. I., Jenkins R. L., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Taylor S. H., Knight D. W., Kiely C. J., Hutchings G. J.

- with Molecular Oxygen over Manganese Oxides. *Catal. Lett.* 2006. **108**(3-4). 137-140.
14. Prokof'ev K. V., Kalinina L. D., Suvorov B. V., Kirichenko G. S. O reakcionnoj sposobnosti di-i trimetilbenzolov pri zhidkofaznom okisnenii molekulyarnym kislom. *Neftekhimiya*. 1978. **18**(4). 628-633. [in Russian].
15. Mokryj, E. N., Mel'nik S. R., Reutskij V. V. Okislenie metilbenzolov v pole ul'trazvukovyh voln. *Teor. Eksp. Khim.* 1998. **34**(2). 26-129. [in Russian].

Надійшла до редакції 01.11.2021 р.

Homogeneous catalytic oxidation of toluene under the ultrasonic action

S.R. Melnyk, V.V. Reutskyi, Yu.R. Melnyk

*Lviv Polytechnic National University, str. S. Bandery 13, Lviv, 79013, Ukraine
Stepan.R.Melnyk@lpnu.ua, Victor.V.Reutskyi@lpnu.ua, Yurii.R.Melnyk@lpnu.ua*

The regularities of toluene catalytic oxidation with molecular oxygen catalyzed by cobalt (II) acetate in a liquid phase under the ultrasonic action have been researched. It was found a close relationship between the temperature and pressure of the oxidation process. The relationship determines the reaction rate, the reaction products composition, and the toluene limiting conversion value. It was found that the ratio between a sonochemical reaction rate and a toluene oxidation reaction rate without ultrasonic action increases with increasing the reaction temperature both at the process initial stage and higher values of hydrocarbon conversion. Simultaneously, an increase in the rate of toluene oxidation reaction under the ultrasonic action was detected only at a temperature of 430–438 K and a pressure of 0.4 MPa. Under all other conditions the rate of sonochemical reaction is lower than the toluene oxidation rate without ultrasonic action. An extreme reaction rate dependence of the homogeneous catalytic toluene oxidation on pressure at constant temperature was revealed. It is established that the reaction rate decreases with pressure increasing under the ultrasonic action more significantly the higher the reaction temperature is. In general the sonochemical reaction rate is lower than the rate of catalytic toluene oxidation. It was shown that ultrasound affects the concentrations of all reaction products. The relationship between the product concentrations obtained in the sonochemical reaction and in the toluene oxidation reaction without ultrasonic treatment depends on temperature and pressure. It is established that the main changes in the quantitative composition of oxidation products are to increase/decrease the benzoic acid and benzyl alcohol concentrations under the ultrasonic action. The decrease in the sonochemistry reaction rate of toluene catalytic oxidation at the reaction initial stage and its simultaneous increase at higher values of hydrocarbon conversion, as well as changes in the reaction products selectivities, and the ultrasonic effect on the toluene limiting conversion indicate that the cavitation affects on the changes in the regularities of catalyst-intermediate complexes transformations.

Keywords: oxidation, toluene, benzoic acid, benzaldehyde, benzyl alcohol, catalyst, ultrasound, cavitation

УДК 541.124; 541.127; 547.21; 537.56; 544.144.7; 546.226-325

<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.075>

Активация зв'язків С–Н нормальних алканів у сірчаноокислих розчинах Mn(III)/Mn(II)

Л.К. Волкова¹, Й.О. Опейда²

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, вул. Харківське шосе, 50, Київ 02160, Україна, volkovalk@gmail.com

²Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова, 3а, Львів 79060, Україна, opeida_i@yahoo.co.uk

Для визначення природи лімітуючих стадій реакцій нормальних алканів методом кореляційного аналізу досліджено залежності між логарифмами субстратної селективності реакцій алканів у розчинах H_2SO_4 з одним з найбільш активних іонів Mn(III) і властивостями молекул та типом зв'язків С–Н. Зіставлення отриманих результатів з квантово-хімічно обрахованими змінами ентальпії різних можливих варіантів перебігу цієї елементарної реакції дозволило уточнити механізм і запропонувати тести на виконання механізму повільної лімітуючої стадії. Показано, що для алканів (етан, пентан, гексан, гептан, октан) найбільш точно виконується лінійна залежність з потенціалом іонізації, найменш точно – з кількістю вторинних С–Н, що свідчить про відрив електрона в повільній лімітуючій стадії. Для коротшого ряду пентан–октан майже з однаковою точністю виконуються кореляційні залежності як від кількості вторинних С–Н, так і від потенціалів іонізації, що робить неможливим встановити природу повільної стадії. Результати квантово-хімічних розрахунків реакцій гексану в розчинах Mn(III)/Mn(II) – H_2SO_4 показали, що найвигоднішими є відрив електрона Mn(III) і наступний перенос протона або гомоліз зв'язку С–Н під дією бісульфатного радикала, який, імовірно, утворюється при окисленні сірчаної кислоти Mn(III).

Ключові слова: n-алкани, субстратна селективність, енергія і кількість зв'язків С–Н, потенціал іонізації, лімітуюча стадія.

Вступ

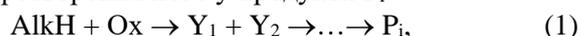
Алкани, які є основними компонентами природного газу та нафти, використовуються в основному як невідновлюване викопне паливо. Фактична інертність алканів перешкоджає їх хімічному перетворенню в продукти з високою доданою вартістю. Шляхом до таких продуктів є функціоналізація алканів [1–6], зокрема, пряме перетворення найбільш інертного з них – метану «в цінні хімічні речовини при температурі суттєво нижче 800 °С і виключаючи отримання синтез-газу є однією з “Grand Challenges” в хімії» [7]. Пошук нових активних, селективних та стійких каталітичних систем і оксидантів для прямого отримання продуктів з алканів [8–12] та вивчення механізмів функціоналізації алкану в присутності як гомогенних, так і гетерогенних каталізаторів, залишаються предметом численних досліджень [13–15].

Можна виділити три основні напрямки сучасних досліджень механізмів функціоналізації: 1) встановлення проміжних речовин і бруто реакцій їх перетворень на шляху від вихідної сировини до продукту; 2) вивчення кінетики елементарних реакцій усіх проміжних хімічних частинок (молекул, іонів, радикалів, комплексів і т. п.), що беруть участь

в окремих стадіях процесу; 3) встановлення механізму переміщення атомів та електронів у елементарних хімічних реакціях (актах), зокрема, в найбільш впливових, які визначають загальну швидкість та селективність усього процесу. Такою стадією звичайно є реакція по зв'язках С–Н як у насичених (AlkH), так і в ароматичних (ArH) вуглеводнях, і важливо зробити вибір між найбільш вірогідними механізмами відриву електрона (ET, electron transfer mechanism) або гомолізу С–Н (HAT, H-atom transfer mechanism).

Важливим напрямком є дослідження механізмів реакцій насичених вуглеводнів у м'яких умовах ($t < 200$ °С, нормальний тиск тощо) у водних і сірчаноокислих розчинах окисників, металокомплексів і радикалів (Ox, загальне позначення цих реагентів) на підставі кінетичних закономірностей [16–21].

Окислювальна функціоналізація вуглеводнів по зв'язках С–Н схематично перебігає шляхом утворення першого інтермедіату Y_1 (звичайно найповільніша стадія) і подальшими стадіями перетворення його у продукти P_i :



а розпочинається з перетворення Ox в таку частинку, взаємодія якої з алканом дозволяє компенсувати

енергію, потрібну на активацію С–Н. Для такої частинки використовують назви "активна частинка" або "безпосередній реагент".

Нестрогий термін "активація С–Н" у таких процесах визначає створення умов, які забезпечують здатність зв'язку С–Н до розщеплення [1, 16], з подальшою заміною атома Н в AlkH на функціональну групу X, що приводить до цінних сполук AlkX. Швидкість першої стадії реакції (1) описується рівнянням:

$$-(d[\text{AlkH}]_p/dt) = k_1[\text{AlkH}]_p = k_2[\text{AlkH}]_p[\text{Ox}]_p, \quad (2)$$

де $[\text{AlkH}]_p$ і $[\text{Ox}]_p$ – концентрації алкана і окисника у розчині (р), k_1 і k_2 – константи швидкості першого і другого порядку відповідно. Зміни величин цих констант дозволяють встановити вплив природи оксиданту, субстрату, зв'язку С–Н, реакційного середовища та умов на перебіг реакцій, що є одним із шляхів встановлення її механізму (природи). Так, дослідження впливу кислотності середовища на величину константи швидкості дозволяє виявити кислотний каталіз і встановити природу активної частинки. На прикладі 10-и сірчаноокислих, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = (45\text{--}99,5)\%$, розчинів Ox: пероксосулуки (H_2O_2 або $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), метал-окомплекси (Pd(II), Pt(III), Hg(II)), кислоти (H_2CrO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , HVO_3), 1-адамтанол (AdOH) і формальдегід (CH_2O) реакції були віднесені до трьох груп відповідно ступеню протонування оксиданту [21]. У групі 1-й однократне протонування (H_2O_2 або $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Pd(II), Pt(III)), у 2-й – протонування з наступною дегідратацією (AdOH, H_2CrO_4 , HNO_3 , H_2SO_4), у 3-й – більш глибоке 2-3-кратне протонування (Hg(II), HVO_3 і CH_2O).

Для порівняння реакційної здатності ряду алканів у реакціях з одним Ox, а також з різними окисниками поряд з константами швидкості використовують відносні константи швидкості ($k_{\text{відн}}$), які ще називають субстратними селективностями:

$$k_{\text{відн}} = k_{\text{AlkH}}/k_{\text{AlkH}'}, \text{ для AlkH}' \quad k_{\text{відн}} = 1, \quad (3)$$

що демонструють зміну реакційної здатності вуглеводнів у дослідженому ряду по відношенню до одного AlkH', так званого репера, вибраного з ряду AlkH.

У даній роботі для встановлення природи повільних стадій у реакціях нормальних алканів (*n*-алканів, *n*-AlkH) запропоновано використати кореляції субстратна селективність *n*-AlkH – характеристика *n*-AlkH.

Мета цієї роботи: для нормальних алканів ряду $\text{C}_2\text{--}\text{C}_{10}$ від етану до декану 1) дослідити зв'язок між їх характеристиками: потенціалом іонізації, кількістю вторинних зв'язків С–Н та їх енергій дисоціації; а також використати ці характеристики у кореляціях із субстратною селективністю для визначення повільної стадії, що

лімітує швидкість реакції; 2) на прикладі системи марганець(III)/марганець(II) – H_2SO_4 перевірити застосовність кореляцій субстратна селективність *n*-AlkH – характеристика *n*-AlkH, а також зіставити отримані висновки з квантово-хімічними оцінками зміни ентальпій першої стадії при її перебігу за ET та НАТ механізмами.

Експериментальна частина

Кінетичні дослідження реакцій насичених вуглеводнів у водному й сірчаноокислому середовищах в умовах низької розчинності та високої леткості AlkH проводять за моделлю [16], яка дозволяє виділити першу повільну стадію – стадію входження алкана у реакцію – і дослідити її кінетику за зміною концентрації AlkH при суттєвому надлишку окисника над вуглеводнем ($[\text{AlkH}] \ll [\text{Ox}]$):

$$W = - (d[\text{AlkH}]/dt). \quad (4)$$

Для вивчення першої стадії реакцій AlkH, що перебігають у розчині за умов, коли значно більша частка насичених вуглеводнів присутня у газовій фазі над розчином, використано кінетичний розподільчий метод (КРМ) [16]. Кінетику досліджують у закритому реакторі, що вміщує реакційний розчин і газову фазу з AlkH, за зміною у часі концентрації AlkH у газовій фазі. Енергійне струшування реактора забезпечує рівноважний розподіл алкану між газом і розчином та перебіг реакції у розчині в кінетичній області, що дозволяє використати рівн. (2). При цьому спостережувана константа k_λ не дорівнює істинній константі k з рівн. (2), а пов'язана з нею співвідношенням:

$$k_\lambda = d(\ln[\text{AlkH}]_r)/dt, \quad k = k_\lambda(1+\alpha\lambda), \quad (5)$$

де α – коефіцієнт рівноважного розподілу концентрацій алкану $[\text{AlkH}]_r/[\text{AlkH}]_p$ між газом ($[\text{AlkH}]_r$) і розчином ($[\text{AlkH}]_p$), λ – відношення V_r/V_p об'ємів газу (V_r) і розчину (V_p) у реакторі.

Аналіз механізмів реакції. Електронні та структурні характеристики алканів

У фізико-органічній хімії [22] при аналізі механізмів реакції широко використовують кореляційний аналіз, де зіставляють різні характеристики хімічних частинок: структурні (кількість і тип зв'язків, наявність функціональних груп та їх характеристики, геометрія частинки), електронні (потенціали іонізації, спорідненість до електрону, розподіл електронів по атомах), з кінетичними (порядок реакції, константа швидкості, енергія активації) чи термодинамічними (константа рівноваги, вільна енергія реакції, ентальпії реакції, енергія дисоціації зв'язку) характеристиками їх реакцій.

Для *n*-алканів у ряду від етану до декану ($\text{C}_2\text{--}\text{C}_{10}$) використано характеристики (X_{alk}): енергія дисоціації зв'язку С–Н $D_{\text{C-H}}$ і потенціали іонізації *n*-AlkH I ; а також кількість зв'язків С–Н, загальна

$n(\text{CH})_{\text{all}} = 6 \div 22$, вторинних $n(\text{CH})_{\text{sec}} = 0 \div 16$ та їх відношення $n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}} = 0 \div 0,73$, що характеризує внесок вторинних С–Н до загального числа С–Н у молекулі. Кількість зв'язків $n(\text{CH})_{\text{all}}$, $n(\text{CH})_{\text{sec}}$ та їх відношення $n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}}$ позначено n_{all} , n_{sec} та $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ відповідно (табл. 1).

Енергія дисоціації зв'язків С–Н.

Величини $D_{\text{C-H}}$ первинних (*перв.*) і вторинних (*втор.*) зв'язків С–Н для *n*-алканів є відомими [23-24]. Величина $D_{\text{C-H}}$ для зв'язку С–Н у метані максимальна й на ~ 20 кДж/моль є більшою, ніж у етані. Усереднені експериментальні й розраховані $D_{\text{C-H}}$ дорівнюють (420 ± 2) для *перв*-С–Н у ряду C_2 – C_7 і (412 ± 2) кДж/моль для *втор*-С–Н у ряду C_3 – C_8 . Оскільки $D_{\text{перв-С-Н}} > D_{\text{втор-С-Н}}$, то у випадку розриву С–Н у лімітуючій стадії найменш активним буде метан, швидкість реакцій *n*-AlkH у ряду від етану до декану (C_2 – C_{10}) буде пропорційною до кількості *втор*-С–Н.

Потенціали іонізації *n*-алканів.

Величини I (табл. 1), змінюються в широкому діапазоні [25]. У ряду C_1 – C_{10} I зменшується на 2,96 еВ, при цьому зменшення I найбільше, 1,09, при переході від CH_4 до C_2H_6 , далі 0,99 (C_2H_6 – n - C_4H_{10}), 0,73 (n - C_4H_{10} – n - C_8H_{18}) і 0,15 (n - C_8H_{18} – n - $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$). У *n*-алканів C_2 – C_8 потенціал іонізації зменшується на 1,72 еВ. Тобто, у випадку, коли основну роль відіграє відрив електрона від *n*-алкану в лімітуючій стадії швидкість реакції буде найменшою для CH_4 , а величина відношення констант швидкості буде зменшуватися в ряду етан/метан \gg пропан/етан $>$ бутан/пропан, далі у ряду C_5 – C_8 зменшення буде повільніше і у (C_8 – C_{10}) дуже повільне.

Залежності між характеристиками n-алканів та їх структурою.

За даними для *n*-алканів (табл.1) показано виконання кореляцій потенціалу іонізації I від числа *втор*-С–Н і відношення ($n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$). Залежність I – n_{sec} описується лінійними рівняннями з низькими коефіцієнтами детермінації R^2 :

$$I = -0,108 \cdot n_{\text{sec}} + 11,14 \quad R^2 = 0,896, \quad (6)$$

$$I = -0,135 \cdot n_{\text{sec}} + 11,26 \quad R^2 = 0,926, \quad (7)$$

рівняння (6) для ряду C_2 – C_{10} та (7) для C_2 – C_8 ; а також з високим коефіцієнтом R^2 для ряду C_5 – C_8 :

$$I = -0,082 \cdot n_{\text{sec}} + 10,73 \quad R^2 = 0,994. \quad (8)$$

При розгляді лінійної залежності I – n_{sec} , відхилення від лінійності залежить від області вибору параметра n_{sec} . Дві ділянки C_2 – C_4 і C_5 – C_{10} мають максимальні значення $R^2=0,990$ і $0,965$ відповідно. Аналіз залежності I від n_{sec} дозволяє припустити, що використання характеристик *n*-алканів I та n_{sec} для визначення природи повільної стадії як відрив електрона або як гомоліз С–Н, найбільш достовірне в усьому ряду C_2 – C_{10} .

Залежність I – $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ описується лінійною кореляцією з високою точністю у всій області величин I

та $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ для ряду C_2 – C_{10} :

$$I = -2,60 \cdot (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}) + 11,56 \quad R^2 = 0,997 \quad (9)$$

і з таким самим R^2 для C_2 – C_8 . Відмітимо, що в ряду C_5 – C_8 лінійна кореляція I – $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$:

$$I = -2,93 \cdot (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}) + 11,76 \quad R^2 = 0,985 \quad (10)$$

виконується найменш строго, тоді як лінійна кореляція I – n_{sec} – найбільш точно, $R^2=0,994$.

Результати та їх обговорення

Для електрофільних реакцій алкілбензолів виконання лінійних кореляцій субстратної селективності з основністю AgH або з їх потенціалами іонізації свідчить про повільну стадію утворення σ -комплексу або комплексу з переносом заряду відповідно [26]. Нами для встановлення механізмів реакцій *n*-AlkH на основі кінетичних даних для системи Mn(III)/Mn(II)– H_2SO_4 використана ідея кореляцій субстратна селективність – параметри алканів.

Система Mn(III)/Mn(II) – H_2SO_4 .

Розчини Mn(III) у сірчаній кислоті нестійкі, оскільки Mn(III) як сильний окисник взаємодіє з розчинником з утворенням Mn(II). Для гальмування розпаду Mn(III) до його розчину додають Mn(II) [17]. При окисненні циклогексану в 90%-ній H_2SO_4 при 90 °С константа швидкості розпаду Mn(III) дорівнює $2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Спектрофотометрично показано, що розпад Mn(III) у відсутності вуглеводня відбувається пропорційно швидкості реакції AlkH. Запропоновано [16-17] механізм, в якому ключову роль в окисненні AlkH і у розпаді Mn(III) відіграє окисдація Mn(III) сірчаної кислоти з утворенням радикалів, імовірно HSO_4^* , які швидко реагують з AlkH через гомоліз С–Н.

Субстратна селективність реакцій *n*-алканів.

У табл. 1 для реакцій етану, пентану, гексану, гептану, октану у сірчаноокислих (90% H_2SO_4 , 90 °С) розчинах Mn(III)/Mn(II) наведені виміряні кінетичним розподільчим методом [16] величини констант швидкості 1-го порядку k_1 . Те, що кінетичні дослідження проведено для кожного *n*-алкану в однакових умовах, дозволяє перейти від k_1 до відносних констант швидкості $k_{\text{відн}}$ – субстратної селективності, рівняння (3). В якості «реперного» алкану вибрали *n*-пентан: $k_{\text{відн}} \text{AlkH} = k_1 \text{AlkH} / k_1 \text{C}_5\text{H}_{12}$, для *n*- C_5H_{12} $k_{\text{відн}} \text{C}_5\text{H}_{12} = 1$. За даними табл.1 величина $k_{\text{відн}}$ зростає від 0,22 у етану до 2,14 у октану і свідчить про вагомий внесок *перв*-С–Н у швидкість реакцій, який зменшується зі зростанням n_{sec} . Величина $k_1 \text{C}_2\text{H}_6$ складає 20% від $k_1 \text{C}_3\text{H}_8$ і знижується до 10% від $k_1 \text{C}_8\text{H}_{18}$.

Молекула етану має 6 *перв*-С–Н, молекули алканів ряду C_3 – C_{10} , як і C_2H_6 – 6 зв'язків *перв*-С–Н, а також *втор*-С–Н, кількість яких залежить від $n(\text{CH}_2)$ – кількості груп CH_2 , що зростає від 1 для C_3H_8 до 8 для $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, і дорівнює $2 \cdot n(\text{CH}_2)$.

Таблиця 1. Характеристики n_{sec} , n_{all} , $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ і потенціали іонізації (I , eВ) для n -алканів. Виміряні константи швидкості (k_1 у с^{-1}) для реакцій n -алканів у розчинах $\text{Mn(III)/Mn(II)}-90\% \text{H}_2\text{SO}_4$ при 90°C [17], величини субстратної селективності $k_{\text{відн}}$ і $k(\text{S})_{\text{відн}}$

№	n -AlkH	n_{sec}	n_{all}	$n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$	I [25]	$k_1 \cdot 10^3$	$k_{\text{відн}}$	$k(\text{S})_{\text{відн}}$
1	C_2H_6	0	6	0	11,52	0,31	0,22	0,0
2	C_3H_8	2	8	0,25	10,94	–	–	–
3	C_4H_{10}	4	10	0,4	10,53	–	–	–
4	C_5H_{12}	6	12	0,5	10,28	1,4	1,00	0,78
5	C_6H_{14}	8	14	0,57	10,13	1,7	1,21	0,99
6	C_7H_{16}	10	16	0,62	9,93	2,3	1,64	1,42
7	C_8H_{18}	12	18	0,67	9,80	3,0	2,14	1,92
8	C_9H_{20}	14	20	0,7	9,71	–	–	–
9	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	16	22	0,73	9,65	–	–	–

Такий спрощений підхід до опису n -алканів дозволяє величину $k_{\text{відн}}$ для кожного n -AlkH, починаючи з пропану представити за принципом адитивності як суму субстратної селективності для етану, що обумовлена лише *перв*-C–H, і субстратної селективності $k(\text{S})_{\text{відн}}$, що обумовлена вторинними (second) зв'язками C–H:

$$k_{\text{відн}} = k_{(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{відн}}} + k(\text{S})_{\text{відн}}, \quad (11)$$

де $k_{\text{відн}}$ і $k_{(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{відн}}}$ – субстратні селективності для кожного n -алкану в ряду C_2 – C_{10} і етану відповідно; $k(\text{S})_{\text{відн}}$ – субстратна селективність для кожного n -алкану в ряду C_3 – C_{10} , яка обумовлена *втор*-C–H; очевидно, що $k(\text{S})_{\text{відн}} = k_{\text{відн}} - k_{(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{відн}}}$ і для етану $k(\text{S})_{\text{відн}} = 0$.

Кінетичні дослідження насичених вуглеводнів проведено [16-17, 21] у 14 системах $\text{Ox}-\text{H}_2\text{SO}_4$. Для етану КРМ виміряна константа швидкості реакції лише з іонами Mn(III) та отримана оцінка величин k для систем з паладієм(II) і нітроній катіоном NO_2^+ . Для решти 11-и систем реактивність етану виявилась недостатньою для вимірювання константи швидкості методом КРМ, а відтак $k_{(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{відн}}}$ є значно меншою, ніж $k_{\text{відн}}$ для алканів C_3 – C_{10} , тобто внеском *перв*-C–H можна знехтувати і тоді рівн. (11) зводиться до $k_{\text{відн}} \cong k(\text{S})_{\text{відн}}$.

Розглянемо можливі ET і НАТ механізми повільних стадій окислювальної функціоналізації зв'язків C–H.

Гомолітичний розрив зв'язку C–H.

У випадку, коли реакція відбувається через розрив C–H, її швидкість контролюється величиною енергії зв'язків C–H, що рвуться. Оскільки за даними [23-24] величини енергії зв'язків *перв*-C–H у молекулі етану ($420,5 \pm 1,3$) і *перв*-C–H у n -алканах C_3 – C_7 (420 ± 2) співпадають, а усереднених *втор*-C–H у n -алканах (C_3 – C_7) дорівнюють (412 ± 2) кДж/моль. Тестом на гомоліз C–H можуть служити кореляції величин $k_{\text{відн}}$ і $k(\text{S})_{\text{відн}}$, а також їх логарифмів, $\lg k_{\text{відн}}$ і $\lg k(\text{S})_{\text{відн}}$, які пов'язані з енергетичними витратами на розрив зв'язку C–H, від кількості *втор*-C–H.

Врахування стеричних факторів, а також доступності зв'язків C–H для атаки Ox, яка залежить від місця в ланцюгу C-атомів, вимагає окремого розгляду.

Відрив електрона від молекули n -алкану.

У випадку, коли реакція відбувається через відрив електрона від молекули алкану, її швидкість контролюється потенціалом іонізації n -AlkH. Висока точність виконання лінійної кореляції між характеристиками n -алканів I та $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$, рівн. (9) дозволяє в якості тестів на перенос електрона запропонувати кореляції величин $k_{\text{відн}}$, $k(\text{S})_{\text{відн}}$ і $\lg k_{\text{відн}}$, $\lg k(\text{S})_{\text{відн}}$ від I та від $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$.

Більш висока точність одної з розглянутих лінійних кореляцій субстратної селективності від n_{sec} , I чи $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ дозволяє віддати перевагу або гомолізу зв'язків C–H, або відриву електрона в повільній стадії, яка лімітує загальну швидкість. Невисока точність для будь-якого з тестів може свідчити про більш складний механізм повільних стадій, що лімітують швидкість реакції, чи наявність гетеролітичного розриву C–H з утворенням гідрид іона H тощо.

Про природу лімітуючих стадій у реакціях n -алканів у системі $\text{Mn(III)/Mn(II)} - 90\% \text{H}_2\text{SO}_4$. Розглянуто лінійні, експоненціальні, ступеневі та логарифмічні залежності $k_{\text{відн}}$ і $k(\text{S})_{\text{відн}}$, а також $\lg k_{\text{відн}}$ і $\lg k(\text{S})_{\text{відн}}$ від величини потенціала іонізації, числа *втор*-C–H і відношення $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$. Досліджено виконання кореляційних рівнянь, які найбільш точно описують залежність $k_{\text{відн}}$ субстратна $k_{\text{відн}}$ селективність – характеристика. Оскільки для етану $k(\text{S})_{\text{відн}} = 0$, залежності $\lg k(\text{S})_{\text{відн}} - X_{\text{alk}}$ перевірено лише для алканів C_5 – C_8 , $k(\text{S})_{\text{відн}} - X_{\text{alk}}$ для C_5 – C_8 і при $X_{\text{alk}} = n_{\text{sec}}$ для C_2 , C_5 – C_8 . Лінійні кореляційні залежності $\lg k_{\text{відн}} - X_{\text{alk}}$ перевірені для C_5 – C_8 і C_2 , C_5 – C_8 .

1. $X_{\text{alk}} = I$. Залежності $k_{\text{відн}} - I$ для C_2 , C_5 – C_8 і C_5 – C_8 та $k(\text{S})_{\text{відн}} - I$ для C_5 – C_8 найбільш точно описуються експоненціальними кореляціями з $R^2 = 0,995$.

Розгляд лінійних кореляційних залежностей

для ряду C_5 – C_8 як за даними $\lg k_{\text{відн}}$, так і $\lg k(S)_{\text{відн}}$ показав, що вони виконуються досить точно:

$$\lg k(S)_{\text{відн}} = -0,811 \cdot I + 8,22 \quad R^2=0,995, \quad (12)$$

$$\lg k_{\text{відн}} = -0,684 \cdot I + 7,02 \quad R^2=0,992. \quad (13)$$

Така ж точність зберігається і для більш широкого діапазону C_2 , C_5 – C_8 :

$$\lg k_{\text{відн}} = -0,557 \cdot I + 5,75 \quad R^2=0,995. \quad (14)$$

Виконання з високою точністю лінійних залежностей $\lg k_{\text{відн}}-I$ і $\lg k(S)_{\text{відн}}-I$ узгоджується із припущенням, що лімітуюча стадія може включати перенос електрона від n -алкану на активну частинку.

2. $X_{\text{alk}} = n_{\text{sec}}$. З найбільшою точністю для n -алканів C_5 – C_8 виконуються лінійні кореляційні залежності $\lg k(S)_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$ і $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$:

$$\lg k(S)_{\text{відн}} = 0,067 \cdot n_{\text{sec}} + 0,481 \quad R^2=0,995, \quad (15)$$

$$\lg k_{\text{відн}} = 0,056 \cdot n_{\text{sec}} + 0,652 \quad R^2=0,993. \quad (16)$$

Це дозволяє припустити внесок гомолізу C – H у швидкість реакцій і не виключає інших лімітуючих стадій, наприклад переносу електрона.

3. $X_{\text{alk}} = n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$. Для C_5 – C_8 лінійні кореляції $\lg k_{\text{відн}} - (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}})$ та $\lg k(S)_{\text{відн}} - (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}})$:

$$\lg k_{\text{відн}} = 1,98 \cdot (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}) - 1,01 \quad R^2 = 0,965, \quad (17)$$

$$\lg k(S)_{\text{відн}} = 2,36 \cdot (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}) - 1,31 \quad R^2 = 0,971, \quad (18)$$

так само як й експоненціальні $k_{\text{відн}} - n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ і $k(S)_{\text{відн}} - (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}})$, виконуються з найнижчою точністю.

Залежності в координатах $k_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$ і $k(S)_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$ описуються експоненціальними рівняннями за виключенням лінійної залежності $k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$ для ряду алканів C_2 , C_5 – C_8 . При переході до логарифмів субстратної селективності точність лінійних кореляційних залежностей суттєво зростає і стає найвищою серед вивчених.

Обчислені за даними для алканів C_5 – C_8 величини коефіцієнту R^2 дозволяють порівняти точність лінійних кореляцій $\lg k_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$ і $\lg k(S)_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$ при $X_{\text{alk}} = n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$, I та n_{sec} :

$\lg k_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$	$n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$	0,965	I	0,992	n_{sec}	0,993
$\lg k(S)_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$		0,971		0,995		0,995

Для алканів C_5 – C_8 висока і однакова точність для кореляцій $\lg k(S)_{\text{відн}}-I$ та $\lg k(S)_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$ не дозволяє розрізнити механізми відриву електрона і гомолізу C – H .

Для алканів C_2 , C_5 – C_8 із врахуванням найменш реактивного етану коефіцієнт кореляції, за винятком $\lg k_{\text{відн}}-I$, змінюється:

$\lg k_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$	$n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$	0,987	I	0,995	n_{sec}	0,969
$\lg k(S)_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$		–		–		–

При розширенні діапазону до C_2 , C_5 – C_8 бачимо, що найбільш точно виконується лінійна кореляційна залежність $\lg k_{\text{відн}}-I$, найменш точно $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$. Це дозволяє зробити висновок про те, що стадією, яка лімітує швидкість реакції в усьому ряду C_2 , C_5 – C_8 , є

відрив електрона.

Внесок у вимірювану константу швидкості кожної із стадій залежить від природи n -AlkH і Ох. Якщо алкани C_5 – C_8 розглядати як такі, що відрізняються від етану C_2H_6 наявністю груп (CH_2) , кількість яких змінюється від 3-х до 6-и, то перехід для них від величин $k_{\text{відн}}$ до $k(S)_{\text{відн}}$, рівн. (11) дозволяє розглядати $k(S)_{\text{відн}}$ як відносну константу, що пов'язана лише з *втор*- C – H , які обумовлюють потенціал іонізації алкана, а також можуть брати участь у реакціях гомо-, гетеролітичного розщеплення та переносу електрона. Для C_5 – C_8 точність лінійних кореляцій $\lg k_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$ і $\lg k(S)_{\text{відн}}-X_{\text{alk}}$ зростає в одному ряду $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}} < I \leq n_{\text{sec}}$ з незначною перевагою величини R^2 для другої кореляції, що не дозволяє зробити однозначний висновок про природу стадії, яка визначає швидкість реакцій n -алканів від пентану до октану. Параметри етану суттєво відрізняються від X_{alk} для $(C_5$ – $C_8)$. Для етану $n_{\text{sec}}=0$, $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}=0$, $k(S)_{\text{відн}}=0$; величина $\Delta I = 1,24$ між C_2H_6 та C_5H_{12} , тоді як між C_5H_{12} і C_8H_{18} $\Delta I=0,48\text{eV}$; енергія дисоціації *перв*- C – H дорівнює (420 ± 2) для етану та C_5 – C_8 , тоді як $D_{\text{втор-}C-H} = (412\pm 2)$ кДж/моль для C_5 – C_8 .

Для перевірки висновків щодо двох лімітуючих і конкуруючих стадій реакцій n -алканів у розчині $Mn(III)-H_2SO_4$ було порівняно розраховані зміни ентальпій можливих реакцій.

Квантово-хімічна оцінка термодинамічних характеристик реакцій n -гексану в системі $Mn(III)/Mn(II)-H_2SO_4$. Для дослідження механізмів багатьох хімічних реакцій часто недостатніми є лише результати експериментів. Ефективним є використання кореляційних методів фізико-органічної хімії, а також квантово-хімічних розрахунків, які стали важливим інструментом у з'ясуванні деталей механізмів. Починаючи з 70-х років минулого століття зроблено суттєвий поступ у використанні квантової хімії для вивчення функціоналізації алканів; методами розрахунків зазвичай були *ab initio* та DFT [27-29], що накладало певні обмеження на розміри досліджуваних систем. Вважалося, що механізм оксидативної каталітичної функціоналізації включає лише гетеролітичні стадії [1, 30]. За останні десятиліття отримано докази участі радикалів, а відтак гомолітичних стадій у механізмах таких реакцій [31-35].

Виконання принципу Бренстедта–Еванса–Полянї в реакціях активації зв'язків C – H у легких алканах [36] дозволяє використати ентальпії реакцій для характеристики їх кінетичних параметрів та уточнення механізмів реакції. Сприяє цьому суттєве покращення напівемпіричних методів, зокрема PM7, що в багатьох випадках дозволяють обчислити ентальпії реакції з «хімічною» точністю [37-38].

Методом PM7 (пакет програм MOPAC-2016) обчислено стандартні ентальпії утворення

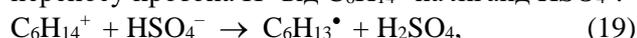
реагуючих частинок (ΔH° , ккал/моль) та їх зміни ($\Delta\Delta H$) при можливих реакціях *n*-гексану (*n*-C₆H₁₄) у сірчаноокислих розчинах Mn(III)/Mn(II). У табл. 2 представлено результати оцінки зміни ентальпії для розриву *втор*-C–H гомолітичного, відрив атома H, під дією Mn(III), Mn(II) і HSO₄[•]; реакції А і Д

Таблиця 2. Зміна ентальпії ($\Delta\Delta H$) у реакціях Mn(III) і Mn(II) з *n*-гексаном при гомо-, гетеролітичному розривах *втор*-C–H, відриві електрона, а також із лігандом HSO₄[•], реакції А–Г; радикала HSO₄[•] з C₆H₁₄, Д, у системі Mn(III)/Mn(II)–H₂SO₄

Реакції <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ у розчинах Mn(III)/Mn(II)–H ₂ SO ₄					$\Delta\Delta H$, ккал/моль		Позначення реакції
					Mn(+3)	Mn(+2)	
Mn(+3) + C ₆ H ₁₄ → Mn–H(+3) + C ₆ H ₁₃ [•]					–57	–60	А
ΔH°	1407	–38	1322	–10			
Mn(+3) + C ₆ H ₁₄ → Mn(+2) + C ₆ H ₁₄ ⁺					–362	–176	Б
ΔH°	1407	–38	824	183			
Mn(+3) + C ₆ H ₁₄ → Mn–H(+2) + C ₆ H ₁₃ ⁺					–464	–315	В
ΔH°	1407	–38	736	168			
Mn(+3) + HSO ₄ [•] → Mn(+2) + HSO ₄ [•]					–472	–285	Г
ΔH°	1407	–222	824	–111			
HSO ₄ [•] + C ₆ H ₁₄ → H ₂ SO ₄ + C ₆ H ₁₃ [•]					–38	–38	Д
ΔH°	–111	–38	–177	–10			

Усі процеси за участю іонів Mn є термодинамічно вигідними. Абсолютні значення $-\Delta\Delta H$ зростають у ряду гомоліз C–H < відрив електрона < гетероліз C–H; з Mn³⁺ більше, ніж з Mn²⁺, відповідно до більшого стандартного потенціалу ($E^\circ = +1,51$ В) електродного процесу Mn³⁺ + e → Mn²⁺, що дозволяє розглядати в якості оксиданта саме Mn(III). Значно вигідніший за гомоліз C–H, А, є відрив електрона, Б, що може свідчити про його домінуючу роль у конкуренції двох стадій за участю Mn(III).

Враховуючи можливу наступну стадію переносу протона H⁺ від C₆H₁₄⁺ на ліганд HSO₄[•]:



для якої $\Delta\Delta H = -148$ ккал/моль, при участі в процесі іонів Mn³⁺, маємо:



Механізм (20) є термодинамічно вигіднішим, $\Delta\Delta H = -510$ ккал/моль, за гетероліз, В.

Із розглянутих одностадійних процесів А–Д і (19) утворення радикала HSO₄[•] є найвигіднішим, реакція Г, а гомоліз C–H під дією HSO₄[•], Д, найменш вигідним. Ентальпія гомолізу зв'язку C–H за механізмом, що складається з реакцій Г і Д, дорівнює ентальпії процесу (20), що складається з переносу електрона і відриву H⁺. При цьому механізм (20) узгоджується із кореляцією величин $\lg k_{\text{відн}}$ від потенціалу іонізації (утворення C₆H₁₄⁺).

Висновки

1. Показано, що для встановлення природи стадії, яка лімітує швидкість, може бути використана ідея лінійних кореляційних

відповідно; гетеролітичного, з переносом гідрид-іона H[•], В; для відриву електрона від молекули *n*-гексану, Б, а також для запропонованої [16-17] оксидатії Mn(III) ліганда HSO₄[•] до радикала HSO₄[•], Г.

залежностей субстратна селективність – характеристики алканів ($X_{\text{Алк}}$). Субстратна селективність, як відносні константи швидкості ($k_{\text{відн}}$), що виміряні при однакових умовах, найбільш точно характеризує зміну реактивності в ряду алканів. Здатність *n*-алканів до реакцій переносу електрона, гомо-, або гетеролітичного розриву зв'язків C–H пов'язана з потенціалом іонізації (I), енергією та кількістю *втор*-C–H (n_{sec}), а також їх відношенням до загального числа C–H у молекулі ($n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$). Доцільність використання саме цих характеристик для залежностей $k_{\text{відн}}-X_{\text{Алк}}$ і $\lg k_{\text{відн}}-X_{\text{Алк}}$ підтверджується відсутністю лінійної кореляції між I та n_{sec} і лінійною залежністю $I-n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ з високим коефіцієнтом детермінації $R^2=0,997$ у ряду етан–декан.

2. Показано, що величина точності одного із тестів – лінійних кореляцій субстратна селективність – $X_{\text{Алк}}$ у вигляді $\lg k_{\text{відн}}-I$, $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$, $\lg k_{\text{відн}}-(n_{\text{sec}}/n_{\text{all}})$ дозволяє зробити вибір між механізмами відриву електрона (ЕТ–механізм), або гомолізу C–H (НАТ–механізм) у повільній стадії. В більш складних процесах потрібні додаткові дослідження, наприклад, порівняння з субстратною селективністю *цикло-* та розгалужених алканів у тому ж самому реакційному розчині, а також квантово-хімічні розрахунки зміни ентальпії можливих реакцій.

3. За кінетичними даними, що отримані для реакцій етану, пентану, гексану, гептану й октану в сірчаноокислих розчинах Mn(III)/Mn(II), перевірені запропоновані тести. У ряду алканів C₂, C₅–C₈

лінійна залежність $\lg k_{\text{відн}}-I$ виконується найкраще, $R^2=0,995$, тоді як $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$ найгірше, $R^2=0,969$. Для ряду C_5-C_8 без етану дві залежності $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$ і $\lg k_{\text{відн}}-I$ виконуються з близькою високою точністю, $R^2=0,993$ і $0,992$ відповідно. Це дозволяє припустити, що для більш активних алканів C_5-C_8 швидкість реакції контролюється двома повільними стадіями майже з однаковим внеском – відрив атома Н (гомоліз С–Н) і відрив електрона. У реакції з етаном домінує повільна стадія відриву електрона.

4. Для реакцій гексану з Mn(III) методом РМ7 отримано оцінку зміни величини ентальпії можливих реакцій. Два механізми узгоджуються з висновками, отриманими з тестів на природу лімітуючої стадії. Перший механізм складається з відриву Mn(III) електрона від C_6H_{14} , що узгоджується із залежністю $\lg k_{\text{відн}}-I$, і наступного переносу протона H^+ від $C_6H_{14}^+$ на ліганд HSO_4^- . Другий – починається з окисації Mn(III) бісульфатного аніону HSO_4^- до радикалу HSO_4^\bullet , який відриває атом Н від *втор-С-Н*, що узгоджується із залежністю $\lg k_{\text{відн}}-n_{\text{sec}}$. Показано, що термодинамічно вигідними є обидва механізми. Для алканів, де потенціали іонізації є високими, у випадку системи Mn(III)/Mn(II) у сірчаній кислоті термодинамічну перевагу має ЕТ-механізм, тобто крім характеристик зв'язків С–Н, що рвуться, суттєву роль відіграє загальна характеристика електронної структури молекули – її потенціал іонізації.

Література

- Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes. Kluwer Academic Publishers: New York, NY. USA. MA. USA. Dordrecht, Holland. London. UK. Moscow. Russia. 2002. 555.
- Pombeiro A. J. (Ed.). Alkane Functionalization. JohnWiley& Sons Ltd. 2019. 683.
- Goldberg K. I., & Goldman A. S. Large-scale selective functionalization of alkanes. *Accounts of chemical research*. 2017. **50** (3). 620-626.
- Hartwig J. F. Evolution of C–H Bond Functionalization from Methane to Methodology. *J. Am. Chem. Soc.* 2016. **138** (1). 2-24.
- Gunsalus N. J., Koppaka A., Hashiguchi B. G., Konnick M. M., Park S. H., Ess D. H., Periana R. A. S_N2 and $E2$ Branching of Main-Group-Metal Alkyl Intermediates in Alkane CH Oxidation: Mechanistic Investigation Using Isotopically Labeled Main-Group-Metal Alkyls. *Organometallics*. 2020. **39** (10). 1907-1916.
- Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I. Homogeneous catalytic systems for the oxidative functionalization of alkanes: design, oxidants, and mechanisms. *Russ. Chem. Bull.* 2019. **68** (8). 1465-1477.
- Koppaka A., Gunsalus N. J., Periana R. A. «Homogeneous Methane Functionalization» chapter 12, 46 p. in book Hu B., Shekhawat D. *Direct Natural Gas Conversion to Value-Added Chemicals*. Pub. Location Boca Raton, Imprint CRC Press. 2020.– eBook ISBN 9780429022852.
- Orlyk S. M., Kantserova, M. R., Chedryk V. I., Kyriienko P. I., Balakin D. Y., Millot Y., & Dzwigaj S. Influence of Acid–Base Surface Characteristics of Ga(Nb,Ta) SIBEA Zeolites on their Catalytic Properties in the Process of Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene with Participation of CO_2 . *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2021. **56** (6). 387-395.
- Zazhigalov V. A.; Diyuk E. A. Barothermal Synthesis and Catalytic Properties of Vanadium–Phosphorus Oxide Systems in Oxidative Transformations of Butane and Ethane. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2018. **54** (1). 66-72.
- Zazhigalov V. A., Kiziun E. V. Formation of Phthalic Anhydride by Diels–Alder Reaction During n-Pentane Oxidation on VPO Catalysts and Control of the Process Selectivity. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2017. **53** (3). 194-198.
- Nesterov D.S., Nesterova O.V., Pombeiro A. J. Alkane Oxidation with Multinuclear Heterometallic Catalysts. *Alkane Functionalization*. 2019. 125-140.
- Sanchez-Sanchez M., & Lercher J. A. Oxidative Functionalization of Methane on Heterogeneous Catalysts. *Alkane Functionalization*. 2019. 141-157.
- Soloviev S. O., Gubareni I. V., & Orlyk S. M. Oxidative Reforming of Methane on Structured Nickel–Alumina Catalysts: a Review. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2018. **54** (5). 293-315.
- Cundari T. R. Methane Manifesto: A Theorist's Perspective on Catalytic Light Alkane Functionalization. *Comments on Inorganic Chemistry*. 2017. **37**(5). 219-237.
- Nesterova O. V., Vassilyeva O. Y., Skelton B. W., Bieńko A., Pombeiro A. J., & Nesterov D. S. A novel o-vanillin Fe(III) complex catalytically active in C–H oxidation: exploring the magnetic exchange interactions and spectroscopic properties with different DFT functionals. *Dalton Transactions*. 2021. **50** (41). 14782-14796.
- Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А., Рудаков Е.С., Яцимирский В.К. *Каталіз. Механізми гомогенного і гетерогенного*

- катализа, кластерные подходы. Киев. Наук. думка. 2002. 541.
17. Рудаков Е.С., Луцык А.И. Окислительная активация насыщенных углеводородов в сернокислотных средах под действием металлокомплексов и окислителей. *Нефтехимия*. 1980. **20**. 163-179.
 18. Rudakov E.S., Shul'pin G.B. Stable organoplatinum complexes as intermediates and models in hydrocarbon functionalization *J. Organometal. Chem.* 2015. **793**. 4-16.
 19. Rudakov E. S. Mechanisms of alkane C-H activation: The 5/6 effect, single-factor compensation effect, strongest reactant and earliest transition state. A puzzle of Shilov reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2017. **426**. 465-473.
 20. Rudakov E.S., Shul'pin G.B. Hydrocarbon functionalization on palladium compounds in acidic solutions (a historical review) *J. Organometal. Chem.* 2018. **867**. 25-32.
 21. Volkova L. K., Opeida I. A. Effect of Medium Acidity on the Rate of Oxidative Functionalization of Hydrocarbons in Sulfuric Acid Solutions. *Kinetics and Catalysis*. 2020. **61** (4). 557-568.
 22. Anslyn E. V., & Dougherty D. A. Modern physical organic chemistry. University science books. www.uscibooks.com, 2006, 1095.
 23. Denisov E. T., & Tumanov V. E. Estimation of the bond dissociation energies from the kinetic characteristics of liquid-phase radical reactions. *Russian chemical reviews*. 2005. **74** (9). 825-858.
 24. Yu-Ran Luo. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Taylor and Francis Group LLC. 2007.
 25. NIST Chemistry WebBook DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303.08.11.2021>
 26. Рудаков Е.С., Лобачев В.Л. Кинетика, селективность и механизмы активации аренов электрофильными окислительными реагентами. *Изв. СО АН СССР*, сер. хим. наук. 1987. №3. 25-40.
 27. Tabata K., Teng Y., Takemoto T., Suzuki E., Banares M. A., Pena M. A., & Fierro J. G. Activation of methane by oxygen and nitrogen oxides. *Catalysis Reviews*. 2002. **44** (1). 1-58.
 28. Crabtree R. H. Aspects of methane chemistry. *Chemical Reviews*. 1995. **95** (4). 987-1007.
 29. Kirillova M. V., et al. Direct and remarkably efficient conversion of methane into acetic acid catalyzed by amavadin and related vanadium complexes. A synthetic and a theoretical DFT mechanistic study. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. **129** (34). 10531-10545.
 30. Labinger J. A. Alkane Functionalization via Electrophilic Activation. In: Alkane C-H Activation by Single-Site Metal Catalysis. Springer. Dordrecht. 2012. 17-71.
 31. Shul'pin G.B. New Trends in Oxidative Functionalization of Carbon-Hydrogen Bonds: A Review. *Catalysts*. 2016. **6**. 1-40.
 32. Shul'pin G. B. Alkane-oxidizing systems based on metal complexes. Radical versus non-radical mechanisms. Alkane Functionalization; Pombeiro, AJL, Guedes da Silva. FC. Eds. 2018. 47-72.
 33. Fokin A. A., Schreiner P. R. Selective alkane transformations via radicals and radical cations: Insights into the activation step from experiment and theory. *Chemical reviews*. 2002. **102** (5). 1551-1594.
 34. Opeida L. I., & Popov A. F. Peculiarities of the Initial Stage of Oxidation of N-Hydroxyphthalimide by Potassium Permanganate. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2016. N4. 86-91.
 35. Opeida L. I., Grynda Y. M., Havunko O. Y., Matvienko A. G. Liquid phase oxidation of cumene in the presence of potassium permanganate. *Bulletin of Vasyl Stus Donetsk National University. Ser. chemical sciences*. 2017. N2. 4-8.
 36. Niu K., Chi L., Rosen J., Björk J. C-H activation of light alkanes on MXenes predicted by hydrogen affinity. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. **22** (33). 18622-18630.
 37. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *J. Mol. Model.* 2013. **19**. 1-32.
 38. Stewart J.J.P., MOPAC2016, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, 2016, <http://openmopac.net/MOPAC2016.html>.

References

1. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes. Kluwer Academic Publishers: New York. NY. USA; MA. USA; Dordrecht. Holland; London. UK; Moscow. Russia. 2002. 555.
2. Pombeiro A. J. (Ed.). Alkane Functionalization. John Wiley & Sons Ltd. 2019. 683.
3. Goldberg K. I., & Goldman A. S. Large-scale selective functionalization of alkanes. *Accounts of chemical research*. 2017. **50** (3). 620-626.
4. Hartwig J. F. Evolution of C-H Bond Functionalization from Methane to Methodology. *J. Am. Chem. Soc.* 2016. **138** (1). 2-24.
5. Gunsalus N. J., Koppaka A., Hashiguchi B. G., Konnick M. M., Park S. H., Ess D. H., Periana

- R. A. S_N2 and $E2$ Branching of Main-Group-Metal Alkyl Intermediates in Alkane CH Oxidation: Mechanistic Investigation Using Isotopically Labeled Main-Group-Metal Alkyls. *Organometallics*. 2020. **39** (10). 1907-1916.
6. Cheraikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I. Homogeneous catalytic systems for the oxidative functionalization of alkanes: design, oxidants, and mechanisms. *Russ. Chem. Bull.* 2019. **68** (8). 1465-1477.
 7. Koppaka A., Gunsalus N. J., Periana R. A. «Homogeneous Methane Functionalization» chapter 12, 46 p. in book Hu B., Shekhawat D. *Direct Natural Gas Conversion to Value-Added Chemicals*. Pub. Location Boca Raton. Imprint CRC Press. 2020. eBook ISBN 9780429022852.
 8. Orlyk S. M., Kantserova, M. R., Chedryk V. I., Kyriienko P. I., Balakin D. Y., Millot Y., & Dzwigaj S. Influence of Acid-Base Surface Characteristics of Ga(Nb,Ta) SIBEA Zeolites on their Catalytic Properties in the Process of Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene with Participation of CO_2 . *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2021. **56** (6). 387-395.
 9. Zazhigalov V. A.; Diyuk E. A. Barothermal Synthesis and Catalytic Properties of Vanadium-Phosphorus Oxide Systems in Oxidative Transformations of Butane and Ethane. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2018. **54** (1). 66-72.
 10. Zazhigalov V. A., Kiziun E. V. Formation of Phthalic Anhydride by Diels-Alder Reaction During n-Pentane Oxidation on VPO Catalysts and Control of the Process Selectivity. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2017. **53** (3). 194-198.
 11. Nesterov D.S., Nesterova O.V., Pombeiro A. J. Alkane Oxidation with Multinuclear Heterometallic Catalysts. *Alkane Functionalization*. 2019. 125-140.
 12. Sanchez-Sanchez M., Lercher J. A. Oxidative Functionalization of Methane on Heterogeneous Catalysts. *Alkane Functionalization*. 2019. 141-157.
 13. Soloviev S. O., Gubareni I. V., Orlyk S. M. Oxidative Reforming of Methane on Structured Nickel-Alumina Catalysts: a Review. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2018. **54** (5). 293-315.
 14. Cundari T. R. Methane Manifesto: A Theorist's Perspective on Catalytic Light Alkane Functionalization. *Comments on Inorganic Chemistry*. 2017. **37**(5). 219-237.
 15. Nesterova O. V., Vassilyeva O. Y., Skelton B. W., Bieńko A., Pombeiro A. J., Nesterov D. S. A novel o-vanillin Fe(III) complex catalytically active in C-H oxidation: exploring the magnetic exchange interactions and spectroscopic properties with different DFT functionals. *Dalton Transactions*. 2021. **50** (41). 14782-14796.
 16. Goncharuk V.V., Kamalov G.L., Kovtun G.A., Rudakov E.S., Yatsimirsky V.K. *Catalysis. Mechanisms of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Cluster Approaches*. Nauk. Dumka. Kyiv. 2002. 541. [In Russian].
 17. Rudakov E.S., Lutsyk A.I. Oxidative activation of saturated hydrocarbons in sulfuric acid media under the action of metal complexes and oxidants. *Petrochemistry*. 1980. **20**. 163-179. [In Russian].
 18. Rudakov E.S., Shul'pin G.B. Stable organoplatinum complexes as intermediates and models in hydrocarbon functionalization. *J. Organometal. Chem.* 2015. **793**. 4-16.
 19. Rudakov E. S. Mechanisms of alkane CH-activation: The 5/6 effect, single-factor compensation effect, strongest reactant and earliest transition state. A puzzle of Shilov reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2017. **426**. 465-473.
 20. Rudakov E.S., Shul'pin G.B. Hydrocarbon functionalization on palladium compounds in acidic solutions (a historical review) *J. Organometal. Chem.* 2018. **867**. 25-32.
 21. Volkova L. K., Opeida I. A. Effect of Medium Acidity on the Rate of Oxidative Functionalization of Hydrocarbons in Sulfuric Acid Solutions. *Kinetics and Catalysis*. 2020. **61** (4). 557-568.
 22. Anslyn E. V., Dougherty D. A. *Modern physical organic chemistry*. University science books. www.uscibooks.com, 2006. 1095.
 23. Denisov E. T., Tumanov V. E. Estimation of the bond dissociation energies from the kinetic characteristics of liquid-phase radical reactions. *Russian chemical reviews*. 2005. **74** (9). 825-858.
 24. Yu-Ran Luo. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. Taylor and Francis Group LLC. 2007.
 25. NIST Chemistry WebBook DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303> 08.11.2021
 26. Rudakov E.S., Lobachev V.L. Kinetics, selectivity and mechanisms of activation of arenes by electrophilic oxidizing reagents. *Izv. Siberian Branch of the USSR Academy of Sciences, ser. chem. sciences*. 1987. **N3**. 25-40. [In Russian].
 27. Tabata K., Teng Y., Takemoto T., Suzuki E., Banares M. A., Pena M. A., & Fierro J. G. Activation of methane by oxygen and nitrogen oxides. *Catalysis Reviews*. 2002. **44** (1). 1-58.
 28. Crabtree R. H. Aspects of methane chemistry. *Chemical Reviews*, 1995, **95** (4), 987-1007.

29. Kirillova M. V., et al. Direct and remarkably efficient conversion of methane into acetic acid catalyzed by amavadine and related vanadium complexes. A synthetic and a theoretical DFT mechanistic study. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. **129** (34). 10531-10545.
30. Labinger J. A. Alkane Functionalization via Electrophilic Activation. In: *Alkane CH Activation by Single-Site Metal Catalysis*. Springer. Dordrecht. 2012. 17-71.
31. Shul'pin G.B. New Trends in Oxidative Functionalization of Carbon–Hydrogen Bonds: A Review. *Catalysts*. 2016. **6**. 1-40.
32. Shul'pin G. B. Alkane-oxidizing systems based on metal complexes. Radical versus non-radical mechanisms. *Alkane Functionalization*; Pombeiro, A.J.L. Guedes da Silva. FC. Eds. 2018, 47-72.
33. Fokin A. A., Schreiner P. R. Selective alkane transformations via radicals and radical cations: Insights into the activation step from experiment and theory. *Chemical reviews*. 2002. **102** (5). 1551-1594.
34. Opeida L. I., & Popov A. F. Peculiarities of the Initial Stage of Oxidation of N-Hydroxyphthalimide by Potassium Permanganate. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2016. **N4**. 86-91.
35. Opeida L. I., Grynda Y. M., Havunko O. Y., & Matvienko A. G. Liquid phase oxidation of cumene in the presence of potassium permanganate. *Bulletin of Vasyl Stus Donetsk National University. Ser. chemical sciences*. 2017. **N2**. 4-8.
36. Niu K., Chi L., Rosen J., & Björk J. C–H activation of light alkanes on MXenes predicted by hydrogen affinity. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. **22** (33). 18622-18630.
37. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *J. Mol. Model.* 2013. **19**. 1-32.
38. Stewart J.J.P., MOPAC2016, Stewart Computational Chemistry. Colorado Springs. CO. 2016. <http://openmopac.net/MOPAC2016.html>.

Надійшла до редакції 10.11.2021 р

Activation of C–H bonds of normal alkanes in sulfuric acid solutions of Mn(III)/Mn(II)

L.K. Volkova¹, I.A. Opeida²

¹*L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, st. Kharkivs'ke shose, 50, Kyiv, 02160 Ukraine, volkovalk@gmail.com*

²*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels L.M. Litvinenko InPOCC of the National Academy of Sciences of Ukraine, st. Scientific, 3a, Lviv, 79060 Ukraine, opeida_i@yahoo.co.uk*

One of the most important directions of establishing the mechanisms of activation of C–H bonds, both in saturated and aromatic hydrocarbons in aqueous and sulfuric acid solutions of oxidants, metal complexes and radicals, is to study the kinetics of reactions and the influence of temperature, environment, nature of reagents, etc. The study of mechanisms is important for the development of technologies for processing hydrocarbons into products with high added value. In this work, to determine the nature of limiting stages and mechanisms of reactions of one group of saturated hydrocarbons, normal alkanes, we use the dependences of substrate selectivity (relative rate constants) on their characteristics: ionization potentials, energy and number of primary and secondary C–H bonds. To determine the nature of the limiting stages of reactions of normal alkanes, the correlations between the logarithms of substrate selectivity of alkanes reactions in H₂SO₄ solutions with one of the most active manganese(III) ions and molecule properties or C–H bond type were studied by the method of correlation analysis. Comparison of the obtained results with quantum-chemically calculated enthalpy changes of different possible variants of the course of this elementary reaction allowed to clarify the mechanism and propose tests to perform the mechanism of the slow limiting stage. It is shown that for alkanes (ethane, pentane, hexane, heptane, octane) the linear dependence with the ionization potential is most accurately performed, the least accurate is the correlation with the number of secondary C–H bonds, which indicates the electron abstraction in the slow limiting stage. For the shorter pentane – octane series, correlation dependences on both the number of secondary C–H bonds and the ionization potentials are performed with almost equal accuracy, which makes it impossible to establish the nature of the slow stage. The results of quantum-chemical calculations of hexane reactions in Mn(III)/Mn(II)–H₂SO₄ solutions showed that the most favorable are the electron abstraction by manganese(III) and subsequent proton transfer or homolysis of the C–H bond under the action of bisulfate radical, which is likely formed in the oxidation of sulfuric acid by manganese(III).

Keywords: *n*-alkanes, substrate selectivity, energy and number of C–H bonds, ionization potential, limiting stage.

UDC 544.6.018.462

<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.086>

New promising proton conducting electrolyte for high-temperature fuel cells based on hydrophobic guanidine salt

S.P. Rogalsky^{1*}, O.P. Tarasyuk¹, V.A. Povazhnyi¹, T.V. Cherniavska², S.M. Makhno²

¹ V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 50, Kharkivske shosse, 02160 Kyiv, Ukraine, sergey.rogalsky@gmail.com

² Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 17, General Naumov str. 03164 Kyiv, Ukraine, stmax@ukr.net

Guanidine salts are promising proton conductors due to the high content of exchangeable protons in guanidinium cation that ensure an efficient proton transfer along hydrogen-bonded network formed by proton donor and proton acceptor sites. However, the high melting point of most guanidine salts is a serious drawback for their application as proton conducting electrolytes for fuel cells. Reducing the symmetry of guanidinium cations by the substitution of hydrogen atoms on alkyl radicals reduces the melting points but also leads to decreased proton conductivity. In this study, monosubstituted guanidine salt, *N*-butylguanidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BG-TFSI), has been synthesized by a simple two-step method. It is water immiscible room temperature protic ionic liquid. The structure of BG-TFSI was confirmed by nuclear magnetic resonance spectroscopy, as well as infrared spectroscopy. According to thermal gravimetric analysis data, the ionic liquid has the thermal degradation point (5% weight loss) of 348 °C which indicates its excellent thermal stability for use in high-temperature fuel cells. The ionic conductivity of BG-TFSI determined by the electrochemical impedance method was found to be $9 \cdot 10^{-4}$ S/cm at room temperature. This value increased by almost one order of magnitude at temperatures above 100 °C thus reaching an acceptable level for use in fuel cells. The activation energy E_a of ionic conductivity calculated from the Arrhenius plot for BG-TFSI is 16.4 kJ/mol which is close to E_a values reported for other guanidine salts. Based on the obtained results one can assume that the proton transport in BG-TFSI is dominated by Grotthus-type (hopping) mechanism. The results of this study indicated that BG-TFSI is a promising proton conducting electrolyte for fuel cells operating at elevated temperatures in water-free conditions. The hydrophobicity of the ionic liquid is an important advantage since it can prevent its leaching from the polymer electrolyte membrane during fuel cell operation.

Keywords: guanidine salt, protic ionic liquid, ionic conductivity, proton conducting electrolyte

Introduction

Nowadays, protic ionic liquids (PILs), which are low temperature molten salts of Brønsted acids and Brønsted bases, are considered extremely promising proton conducting electrolytes for fuel cell applications [1]. A wide variety of organic amines, both aliphatic and heterocyclic, can be used as Brønsted bases to prepare neutral salts with strong inorganic and organic acids such as trifluoromethanesulfonic acid, bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *p*-toluenesulfonic acid, dialkyl phosphate [2-6]. PILs have important advantages such as negligible vapor pressure, thermal stability which often exceeds 300 °C, as well as high ionic conductivity within the range from 10^{-3} to 10^{-1} S/cm at elevated temperatures under anhydrous conditions [1]. These compounds are being actively studied as potential proton conducting electrolytes for fuel cells operating above 100 °C without external humidification [1-3, 5-7]. Hydrophobicity is a

desirable characteristic for proton conducting electrolytes, as it prevents them from being washed out by the water formed during fuel cell operation. Therefore, water-immiscible PILs comprising TFSI anion are of great interest.

Due to their polar structure, PILs have excellent compatibility with thermally stable polymers such as polybenzimidazole (PBI) and polyimide (PI) which are commonly used for the fabrication of polymer-electrolyte membranes for fuel cells [8-10]. Thus, dense composite membranes containing more than 50 wt% of PIL were prepared, namely PBI/diethylmethylammonium trifluoromethanesulfonate (dema/ TfO) [8], PI/1-butylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BIM-TFSI) [9], and PI/2-butylaminoimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BAIM-TFSI) [10].

The most commonly used PILs contain one or two mobile protons bound to the cation [2, 3, 7, 8]. At

the same time, the high content of dissociable protons in the PIL structure is desirable since this can facilitate proton transfer along the hydrogen-bonded network. Moreover, in such a case a stronger physicochemical interaction between the ionic liquid and the polymer matrix can be expected [10]. From this point of view, guanidinium-based PILs seem very promising proton conductors due to the presence of six exchangeable protons in the cation [11, 12]. On the other hand, the high melting point of most guanidine salts is a serious drawback for their application as proton conducting electrolytes. Reducing symmetry of cations can reduce the melting points, and a series of room temperature PILs comprising both common and cyclic guanidinium cations and TFSI anion have been synthesized [13]. However, the substitution of hydrogen atoms on alkyl radicals in the cation led to decreased proton conductivity [14-16].

This research aimed to synthesize hydrophobic guanidine salt which is liquid at room temperature. Thus, water immiscible room temperature PIL based on monoalkylguanidine salt has been synthesized and studied in terms of thermal stability (TGA) and ionic conductivity by using electrochemical impedance.

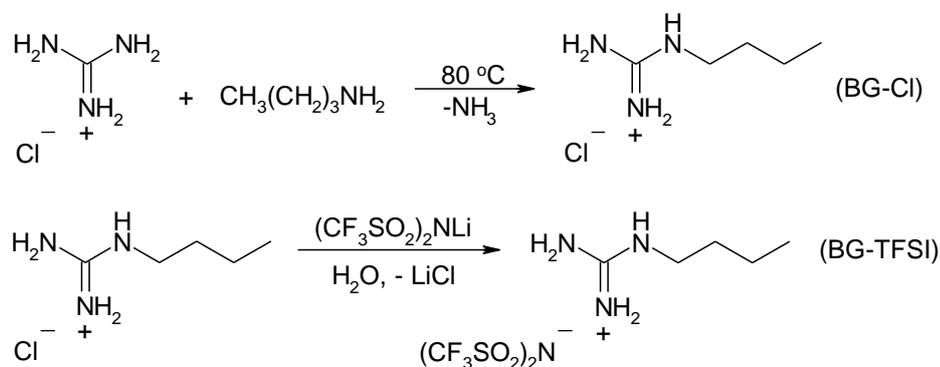
Materials and methods

Following chemicals were used for the synthesis of ionic liquid: guanidine hydrochloride (98%),

butylamine (for synthesis) (Sigma-Aldrich), lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Acros), methylene chloride (Uoslab, Ukraine).

Hydrophobic ionic liquid N-butylguanidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BG-TFSI) was synthesized according to Scheme 1. Water soluble precursor, N-butylguanidine hydrochloride (BG-Cl) was synthesized using the method described in [17]. The mixture of guanidine hydrochloride (20 g, 0.2 mol) and butylamine (29 g, 0.4 mol) was put into a round-bottomed flask equipped with a mechanical stirrer and reflux condenser. The mixture was heated to 80°C and stirred for 24 h. The residual butylamine was removed by distillation and further in vacuum 10 mbar at 80°C. The obtained product (BG-Cl) is viscous hazel liquid, highly soluble in water.

7.6 g (0.05 mol) of BG-Cl were dissolved in water (50 mL) under stirring and the solution of lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (14.5 g, 0.05 mol) in 50 mL of water was added. The formed bottom layer of the ionic liquid BG-TFSI was extracted with methylene chloride (2 × 50 mL), washed with water (100 mL) and dried under sodium sulfate. Methylene chloride was distilled off, and residual solvent was removed in vacuum 20 mbar at 70 °C for 8 h. The viscous liquid of light yellow color was obtained.



Scheme. Synthesis of protic ionic liquid BG-TFSI.

¹H NMR technique was used to characterize the structure of BG-TFSI. ¹H NMR spectra were recorded in DMSO-d₆ on a Varian Gemini-2000 (400 MHz) spectrometer using TMS as internal standard. The vibrational properties of ionic liquid were carried out using a Bruker Tensor-37 FT Infrared spectrometer. The sample was prepared as a tablet with KBr. The spectrum was collected over the range of 400–4000 cm⁻¹ at a resolution of 4 cm⁻¹ in a dry atmosphere.

Thermal gravimetric analysis (TGA) was made using a Q-1500D thermal analyzer. About 100 mg of sample was heated from 30 °C to 1000 °C with a heating rate of 10 °C/min in air.

The ionic conductivity was measured with the help of impedance spectrometer Solartron SI 1260 in the temperature range 25 – 170 °C.

Results and discussion

Figure 1 contains ¹H NMR spectrum of BG-TFSI. The triplet signal at 0.89 ppm is assigned to methyl protons (d) of butyl radical. The sharp peaks at 1.44 and 1.31 ppm are the signals of methylene protons (b) and (c), respectively. The sharp and splitting peak at 3.1 ppm is assigned to protons (a) of NCH₂ group. The broadening and splitting peaks in the region 6.5-7.8 ppm are assigned to the resonance of guanidine protons C-NH-C, C-NH₂ and C=NH₂⁺.

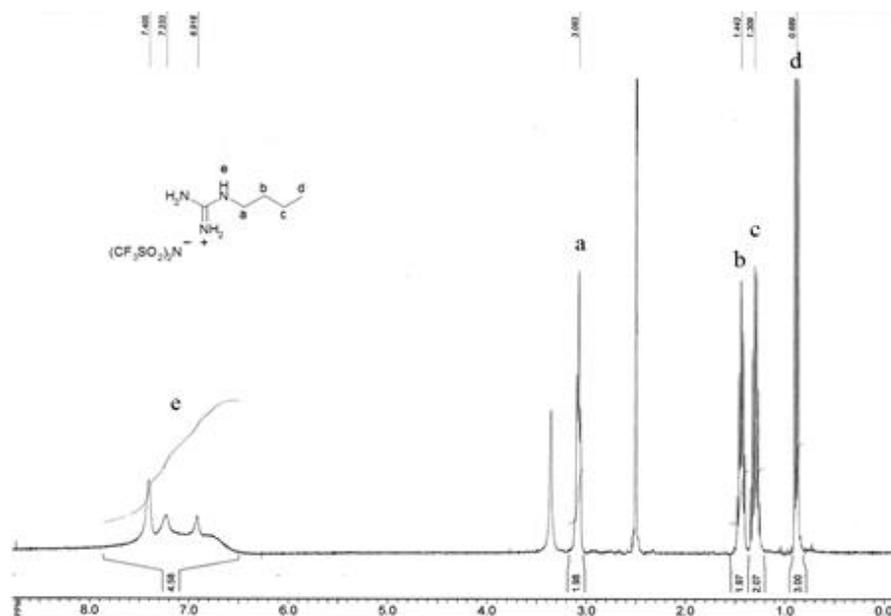


Fig. 1. ^1H NMR spectrum of BG-TFSI.

The infrared spectrum of ionic liquid BG-TFSI (Fig. 2) is characterized by a strong absorption band located at 1645 cm^{-1} and broad bands in the region $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$. The high-frequency modes are assigned to symmetric and asymmetric bands of NH_2 groups and the band at 1645 cm^{-1} to the scissoring mode of the NH_2 units [18]. The weak but distinct peak observed at 2941 cm^{-1} is assigned to the asymmetric stretching vibration of CH_2 of disordered alkyl chains [19]. The symmetric stretching CH_2 mode expected to be around 2875 cm^{-1} , contributes therefore to the broadening of the band whose maximum is located at

2881 cm^{-1} . The bands at 2966 and 2881 cm^{-1} are respectively attributed to asymmetric and symmetric stretching vibrational modes of methyl groups. The band at 1467 cm^{-1} is assigned to the bending vibrations of CH_2 groups [20]. The strong intensity bands are located at 1658 cm^{-1} for the $\text{C}=\text{N}$ stretching vibration mode, at 1344 cm^{-1} and 1128 cm^{-1} for the SO_2 antisymmetric and symmetric stretching modes and at 1186 cm^{-1} and 1051 cm^{-1} for CF_3 antisymmetric stretching and the $\text{C}-\text{C}$ stretching modes, respectively [21].

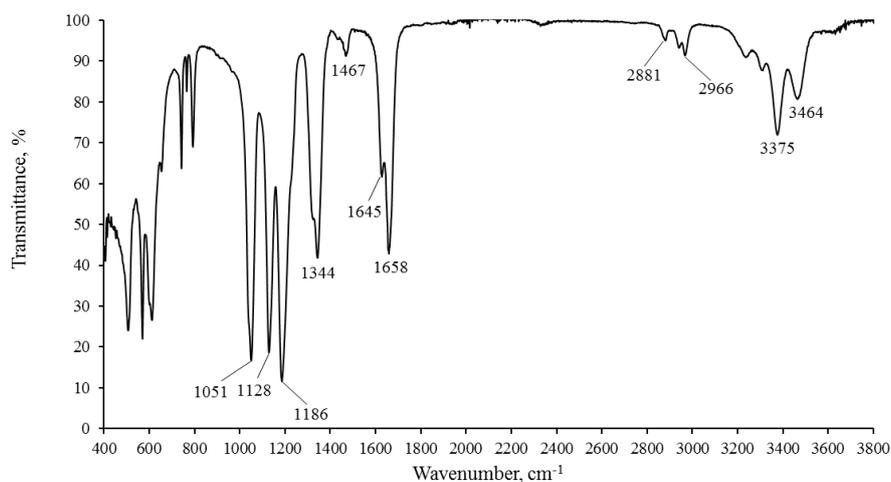


Fig. 2. IR spectrum of BG-TFSI.

According to TGA data, the ionic liquid has the thermal degradation point (5% weight loss) of $348\text{ }^\circ\text{C}$,
ISSN 2707-5796. Kataliz ta naftokhimiya. 2021, 32

and the maximum degradation rate is observed at $426\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 3, Table 1). The obtained data are similar

to those for other reported PILs comprising TFSI anion [2, 3, 10] and indicate sufficient thermal stability of BG-TFSI for high temperature fuel cell applications.

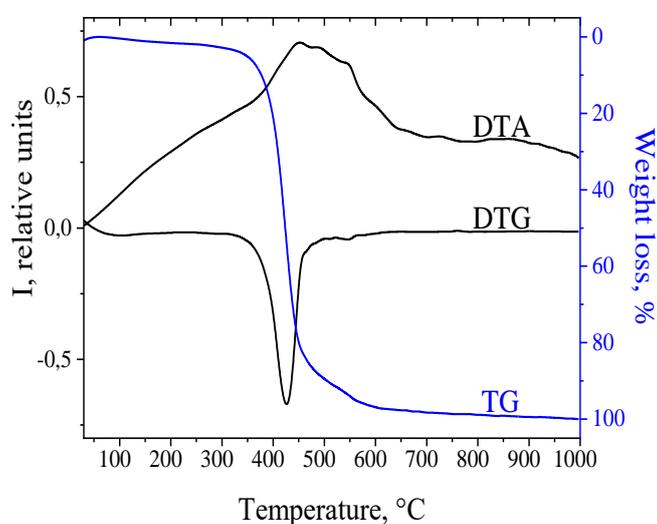


Fig. 3. TGA curves of BG-TFSI.

Table 1. TGA data for BG-TFSI

Sample	$T_{\Delta m=5\%}$, °C	$T_{\Delta m=10\%}$, °C	$T_{\Delta m=20\%}$, °C	$T_{\Delta m=50\%}$, °C
BG-TFSI	348	377	398	424

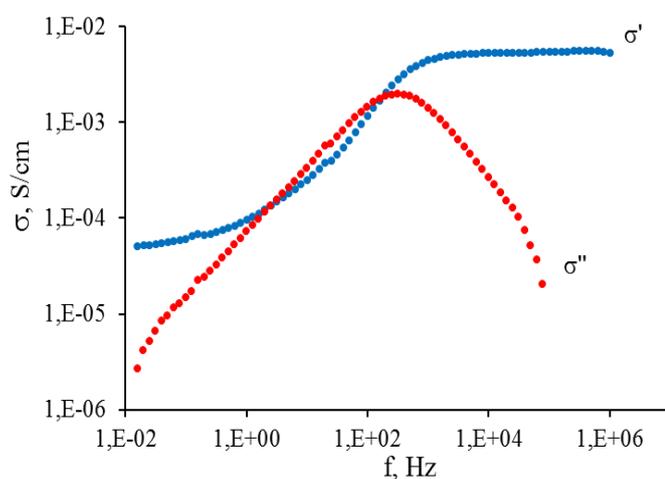


Fig. 4. Frequencies dependences of real (σ') and imaginary (σ'') components of the ionic conductivity of BG-TFSI at 20 °C.

Frequency dependences of real and imaginary components of the electrical conductivities of BG-TFSI (Fig. 4) indicate the ionic mechanism of conductivity. At low frequencies (up to 0.1 Hz) the conductivity of the system has the lowest value due to the accumulation of charges on electrodes that block the surface by a double electrical layer [22]. The increase of ionic conductivity is observed with increasing frequencies up to 10^2 Hz and the maximum on the bottom curve indicates a decrease in the capacitance of the electrical double layer at the electrode. Further frequency growth leads to charge dissipation when moved through the system [17]. The ionic conductivity of BG-TFSI is around 10^{-3} S/cm at room temperature and increases by almost one order of magnitude at 170 °C (Fig. 5, Table 2) that indicates its availability as a proton conducting electrolyte for high-temperature fuel cells. It should also be noted that the hydrophobicity of BG-TFSI is an important advantage, since it can prevent its leaching from the polymer-electrolyte membrane during fuel cell operation [6].

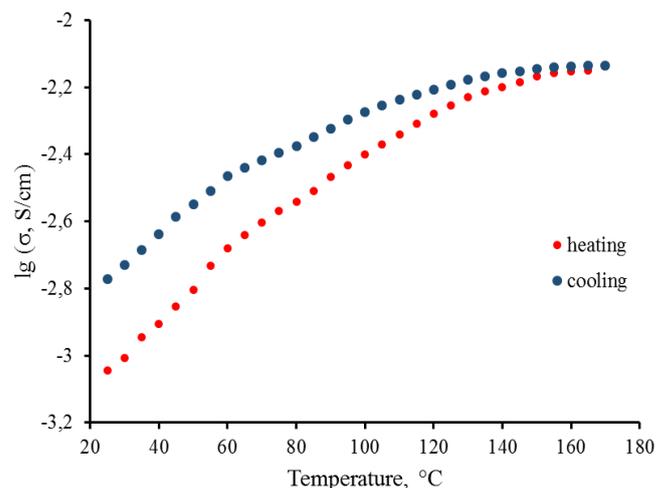


Fig. 5. Ionic conductivity (at frequency of 1 kHz) of BG-TFSI as a function of temperature.

Table 2. Ionic conductivity of protic ionic liquid BG-TFSI as a function of temperature

Sample	σ , S/cm			
	25°C	80°C	130°C	170°C
BG-TFSI	$9.1 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$

As earlier noted, there are two types of charge transport mechanism in PILs: vehicle (molecular diffusion) and Grotthus-type (proton migration in the hydrogen-bonded networks). N-butylguanidinium cation of BG-TFSI contains five exchangeable protons which may ensure an efficient proton hopping conduction mechanism. The last one involves thermal activation and follows Arrhenius law as a function of temperature:

$$\ln \sigma = -E_a/RT + \ln \sigma_0$$

where σ_0 is the maximum electrical conductivity at infinite temperature ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), E_a is the activation energy ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) which indicates the energy needed for an ion to jump to a free hole, R is the universal gas constant ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), and T is the absolute temperature (K).

Thus, the activation energy for ionic conductivity characterizes the difficulty level of ions migration under the electric field. In the Arrhenius diagram (Fig. 6), the dependence of ionic conductivity on temperature ($\ln \sigma$ vs $1000/T$) is linear in the range from 40 to 140 °C for BG-TFSI. The activation energy E_a calculated from the slope value (Fig. 6) is 16.4 kJ/mol. This value is close to E_a values reported for other guanidinium based PILs, 1-butylguanidinium tetrafluoroborate ($E_a = 17 \text{ kJ/mol}$) [17] and guanidinium nonaflate ($E_a = 19 \text{ kJ/mol}$) [23]. Overall, the obtained results indicate that the presence of butyl radical in guanidinium cation does not prevent efficient proton transfer in BG-TFSI.

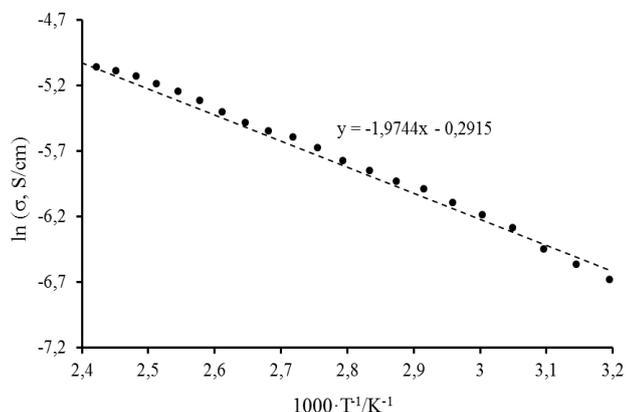


Fig. 6. Arrhenius plot of ionic conductivity for BG-TFSI

Conclusions

New hydrophobic protic ionic liquid comprising monosubstituted guanidinium cation, N-butylguanidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BG-TFSI), has been synthesized by a simple two-step method. The first stage involves condensation between guanidine hydrochloride and butylamine to prepare water soluble precursor N-butylguanidine hydro-

chloride (BG-Cl). At the second stage, BG-Cl was converted into the water-immiscible ionic liquid BG-TFSI by anion exchange reaction with lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide in water solution. According to TGA data, the ionic liquid has the thermal degradation point (5% weight loss) of 348 °C which indicates its sufficient thermal stability for use in high-temperature fuel cells. The ionic conductivity of BG-TFSI determined by the electrochemical impedance method was found to be $9\cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ at room temperature. This value increased by almost one order of magnitude at temperatures above 100 °C thus reaching an acceptable level for use in fuel cells. The activation energy E_a calculated from the Arrhenius plot for BG-TFSI was found to be 16.4 kJ/mol which is close to E_a values reported for other guanidinium based ionic liquids. The obtained data also indicate that the proton transport in BG-TFSI is dominated by Grotthus-type (hopping) mechanism.

The liquid state of N-alkyl substituted guanidine salt BG-TFSI is an important advantage over most common guanidine salts which have high melting points. Thus, room temperature PIL can provide a satisfactory level of proton conductivity over a wide temperature range.

References

1. Diaz M., Ortiz A., Ortiz I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *J. Membrane Sci.* 2014. **469**. 379-396.
2. Susan M. A. B. H., Noda A., Mitsushima S., Watanabe M. Brønsted acid-base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors. *Chem. Commun.* 2003. 938-939.
3. Nakamoto H., Watanabe M. Brønsted acid-base ionic liquids for fuel cell electrolytes. *Chem. Commun.* 2007. 2539-2541.
4. Shmukler L. E., Gruzdev M. S., Kudryakova N. O., Fadeeva Yu. A., Kolker A. M., Safonova L. P. Thermal behavior and electrochemistry of protic ionic liquids based on triethylamine with different acids. *RSC Adv.* 2016. **6**. 109664-109671.
5. Dahi A., Fatyeyeva K., Langevin D., Chappey C., Rogalsky S., Tarasyuk O., Marais S., Polyimide/ionic liquid composite membranes for fuel cells operating at high temperatures. *Electrochim. Acta.* 2014. **130**. 830-840.
6. Fatyeyeva K., Rogalsky S., Makhno S., Tarasyuk O., Soto Puente J. A., Marais S. Polyimide/ionic liquid composite membranes for middle and high temperature fuel cell application: water sorption behavior and proton conductivity. *Membranes.* 2020. **10**. 82.
7. Lee S.-Y., Ogawa A., Kanno M., Nakamoto H., Yasuda T., Watanabe M. Nonhumidified intermediate temperature fuel cells using protic

- ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. **132**. 9764-9773.
8. Liu S., Zhou L., Wang P., Zhang F., Yu S., Shao Z., Yi B. Ionic-liquid-based proton conducting membranes for anhydrous H₂/Cl₂ fuel-cell applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. **6**. 3195-3200.
 9. Makhno S. M., Tarasyuk O. P., Cherniavska T. V., Dzhuzha O. V., Parkhomenko V. I., Rogalsky S. P. Polymer-electrolyte membrane for fuel cells based on cross-linked polyimide and protic ionic liquid. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry*. 2017. **25**(2). 49-57. [in Ukrainian]
 10. Rogalsky S., Bardeau J.-F., Makhno S., Tarasyuk O., Babkina N., Cherniavska T., Filonenko M., Fatyeyeva K. New polymer-electrolyte membrane for medium-temperature fuel cell applications based on cross-linked polyimide Matrimid® and hydrophobic protic ionic liquid. *Mater. Today Chem.* 2021. **20**. 100453.
 11. Fang S., Yang L., Wei C., Jiang C., Tachibana K., Kamijima K. Ionic liquids based on guanidinium cations and TFSI anion as potential electrolytes. *Electrochim. Acta*. 2009. **54**(6). 1752-1756.
 12. Zhao Z., Ueno K., Angell C. A. (2011) High conductivity, and “dry” proton motion, in guanidinium salt melts and binary solutions. *J. Phys. Chem. B*. 2011. **115**. 13467-13472.
 13. Zhu H., Ali Rana U., Ranganathan V., Jin L., O'Dell L. A., MacFarlane D. R., Forsyth M. Proton transport behaviour and molecular dynamics in the guanidinium triflate solid and its mixtures with triflic acid. *J. Mater. Chem. A*. 2014. **2**. 681-691.
 14. Fang S., Yang L., Wei C., Jiang C., Tachibana K., Kamijima K. Ionic liquids based on guanidinium cations and TFSI anion as potential electrolytes. *Electrochim. Acta*. 2009. **54**. 1752-1756.
 15. Gao Y., Arritt S. W., Twamley B., Shreeve J. M. Guanidinium-based ionic liquids. *Inorg. Chem.* 2005. **44**. 1704-1722.
 16. Luo H., Baker G. A., Lee J. S., Pagni R. M., Dai S. Ultrastable superbases-derived protic ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*. 2009. **113**. 4181-4183.
 17. Rogalsky S., Bardeau J.-F., Makhno S., Babkina N., Tarasyuk O., Cherniavska T., Orlovska I., Kozyrovska N., Brovko O. New proton conducting membrane based on bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite film impregnated with guanidinium-based ionic liquid. *Polymer*. 2018. **142**. 183-195.
 18. Drozd M. Molecular structure and infrared spectra of guanidinium cation, A combined theoretical and spectroscopic study. *Mater. Sci. Eng. B*. 2007. **136**. 20-28.
 19. Bardeau J.-F., Parikh A. N., Beers J. D., Swanson B. I. Phase behavior of a structurally constrained organic-inorganic crystal: temperature-dependent infrared spectroscopy of silver *n*-dodecanethiolate. *J. Phys. Chem. B*. 2000. **104**. 627-635.
 20. Grigor'eva M. N., Stel'makh S. A., Astakhova S. A., Tsenter I. M., Bazaron L. U., Batoev V. B., Mogonov D. M. Synthesis of polyalkylguanidine hydrochloride copolymers and their antibacterial activity against conditionally pathogenic microorganisms *Bacillus Cereus* and *Escherichia Coli*. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2015. **49**. 99-103.
 21. Kiefer J., Fries J., Leipertz A. Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. *Appl. Spectrosc.* 2007. **61**. 1306-1311.
 22. Kolmangadi M. A., Yildirim A., Sentker K., Butschies M., Bühlmeier A., Huber P., Laschat S., Schonhals A. Molecular dynamics and electrical conductivity of guanidinium based ionic liquid crystals: influence of cation headgroup configuration. *J. Mol. Liq.* 2021. **30**. 115666.
 23. Chen X., Tang H., Putzeys T., Sniekers J., Wübbenhorst M., Binnemans K., Fransaeer J., De Vos D. E., Li Q., Luo J. Guanidinium nonaflate as a solid state proton conductor. *J. Mater. Chem. A*. 2016. **4**. 12241-12252.

Надійшла до редакції 06.11.2021 р.

Новий протонпровідний електроліт для високотемпературних паливних елементів на основі гідрофобної солі гуанідину

С.П. Рогальський^{1*}, О.П. Тарасюк¹, В.А. Поважний¹, Т.В. Чернявська², С.М. Махно²

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, 50, Харківське шосе, 02160 Київ, Україна, sergey.rogalsky@gmail.com

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, 17, вул. Генерала Наумова, 03164 Київ, Україна, stmax@ukr.net

Солі гуанідину є перспективними протонними провідниками завдяки високому вмісту у складі їх катіона протонів, здатних до обміну. Це забезпечує ефективне перенесення протонів вздовж сітки водневих зв'язків між донорними і акцепторними групами. Однак високі температури плавлення солей гуанідину є істотним недоліком для їх використання як протонпровідних електролітів. Порушення симетрії гуанідинієвих катіонів заміщенням водневих атомів на алкільні радикали зменшує температуру плавлення солей, а також їх протонну провідність. У цій роботі синтезовано монозаміщену сіль гуанідину - біс(трифторметилсульфоніл)імід N-бутилгуанідинію (БГ-ТФСІ) двостадійним методом. Сполука є протонною іонною рідиною, яка не змішується з водою. Будову БГ-ТФСІ підтверджено методами ядерного магнітного резонансу та інфрачервоної спектроскопії. Згідно з результатами термогравіметричного аналізу, іонна рідина має температуру початку деструкції (втрата маси 5%) 348 °С, що свідчить про її достатню термічну стійкість для використання у високотемпературних паливних елементах. Іонна провідність БГ-ТФСІ, визначена методом електрохімічного імпедансу, становить $9 \cdot 10^{-4}$ См/см за кімнатної температури і зростає майже на один порядок за температур вище 100 °С. Таким чином, іонна рідина має необхідний рівень провідності для застосування як електроліту в паливних елементах. Енергія активації іонної провідності E_a , визначена із залежності Ареніуса для БГ-ТФСІ, становить 16.4 kJ/mol і є близькою до величин E_a для інших солей гуанідину. На основі отриманих результатів можна припустити, що протонний транспорт в БГ-ТФСІ відбувається переважно за стрибковим механізмом (Гротгуса). Результати роботи засвідчили перспективність протонної іонної рідини БГ-ТФСІ як електроліту для паливних елементів, які функціонують за підвищених температур і відсутності зволоження. Гідрофобність іонної рідини є важливою перевагою, оскільки може запобігати її вимиванню з полімер-електролітної мембрани при роботі паливного елемента.

Ключові слова: сіль гуанідину, протонна іонна рідина, іонна провідність, протонпровідний електроліт

УДК 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.093>

Гідрування С₅ олефінів в паровій фазі на мідь-оксидному каталізаторі

М.Є. Шаранда¹, А.М. Милін¹, О.Ю. Зінченко², В.В. Брей¹¹Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, brei@ukr.net²ТОВ «Виробнича група Техінсервіс», Макіївський провулок, 1, Київ, 04114 net@techinservice.com.ua

Одним з важливих процесів сучасної нафтохімічної промисловості є гідрування ненасичених вуглеводнів. Досить велика кількість С₄₋₅ фракцій вуглеводнів, що містить парафіни і олефіни, утворюється в процесах піролізу світлих нафтопродуктів. Для збільшення виробництва етилену та пропілену виділені С₄₋₅ фракції повертають в рецикл на піроліз. Це вимагає попереднього гідрування олефінів в цій фракції. Гідрування суміші С₄ і С₅ фракцій здійснюють в рідкій фазі за температур 40 – 80 °С під тиском водню до 1.5 МПа на Pd/Al₂O₃ каталізаторі. Метою даної роботи було з'ясування можливості ефективного перебігу процесу гідрування С₅ фракції піролізу вуглеводнів, що містить С₅ олефіни на мідь-оксидних каталізаторах. Досліджено гідрування С₅ фракції піролізу світлих нафтопродуктів в паровій фазі на каталізаторах CuO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ та CuO-ZnO-Al₂O₃ в порівнянні з промисловим каталізатором гідрування олефінів Pd/Al₂O₃. В роботі було використано фракцію С₅ піролізу світлих нафтопродуктів, що містила 51 мас.% олефінів (1-пентен, 2-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен, цис-2-пентен, транс-2-пентен, 3-метилбутен). Парофазний каталітичний процес здійснювали в реакторі з фіксованим шаром каталізатора за температур 170 – 190 °С і тиску водню 1.1 – 2.5 МПа. Показано, що при гідруванні олефінів фракції С₅ в паровій фазі 98 – 99% конверсія олефінів може досягатись на каталізаторах CuO-ZnO-Al₂O₃ та CuO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ за температури 180 °С і тиску 1.2 – 1.5 МПа. Сумарне навантаження за С₅ вуглеводнями може досягати 15 – 23 ммоль/г_{кат}/год. При цьому залишковий вміст олефінів складає 1%. За тиску водню 2.5 МПа спостерігається різке зниження конверсії, оскільки n-пентан переходить в рідку фазу. Дезактивації каталізатора не спостерігалось впродовж 36 годин роботи. На промисловому каталізаторі 0.35% Pd/Al₂O₃ за цих умов зниження його активності відбувалось через годину від початку роботи.

Ключові слова: олефіни, гідрування, мідний каталізатор, піроліз

Вступ

Одним з важливих процесів сучасної нафтохімічної промисловості є гідрування ненасичених вуглеводнів [1]. Велика кількість олефінових вуглеводнів, таких як, наприклад, етилен, пропілен, 1-бутен, цис- і транс-2-бутени, ізобутіл, n-пентени, ізопентени утворюється в таких процесах високотемпературної конверсії вуглеводнів як піроліз та каталітичний крекінг [2]. Гідрування олефін-вмісних С₄ і С₅ фракцій широко застосовують в промисловості, зокрема, при виробництві етилену та пропілену через піроліз вуглеводневої сировини, головним чином, легкого бензину. Опубліковано ряд робіт, зокрема патентів, відносно способів

гідрування цих фракцій [3-5]. Переважно цей процес здійснюють в рідкій фазі за температур 40 – 80 °С під тиском водню до 1.5 МПа на паладій-вмісних каталізаторах [3-5]. Так, наприклад, на олефіновому заводі ТОВ «Карпатнафтохім» потужністю за С₂₋₃ олефінами на рівні 300 тис.т/рік, рідино-фазне гідрування суміші виділених С₄ та С₅ фракцій здійснюють з метою повернення одержаних таким чином С₄₋₅ алканів в рецикл, на піроліз, для синтезу етилену і пропілену. В цьому рідино-фазному процесі для гідрування застосовують досить дорогий паладій-вмісний каталізатор Pd/Al₂O₃ (LD 365) з вмістом паладію у 0.35 мас.% [3]. Головним чином це пов'язане з тим, що С₄ фракція містить 1,3-бутадиєн, котрий важко піддається повному гідруванню, тому гідрування здійснюють за відносно низьких температур у 60 – 80 °С. Також, для запобігання полімеризації

дивінілу, застосовують значне розбавлення вихідного олефінового потоку утвореними в процесі гідрування C_{4-5} алканами. Проте, в продуктах гідрування залишається досить високий вміст олефінів, вище 5 мас.%, що є небажаним для піролізу. Тому, актуальним є пошук нових способів гідрування олефінів з застосуванням більш дешевих, зокрема мідь-вмісних, каталізаторів, що не містять благородних металів VIII групи.

Раніше нами було встановлено, що $CuO-ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ каталізатор, розроблений для парофазного перетворення етанолу в етилацетат [6], проявляє високу активність в гідруванні небажаних побічних оксигенатів, зокрема 2-бутанону. Також нами показано [7], що гідрування гідроксиацетону до 1,2-пропандіолу ефективно перебігає при 170 – 185 °С і 1.0 – 1.3 МПа водню на нанесеному CuO/Al_2O_3 каталізаторі. Метою даної роботи було з'ясування можливості ефективного гідрування промислової C_5 фракції на мідь-оксидних каталізаторах.

Експериментальна частина

Було використано наступні каталізатори. $CuZnZrAl$ – співосаджений $CuO-ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ каталізатор синтезу етилацетату, одержаний як описано в [6], СНМ-У ТУ У 6-04687873.047-2000 та MS-903 - мідь-оксидні промислові каталізатори синтезу метанолу.

В роботі було використано промислову C_5 фракцію піролізу світлих нафтопродуктів, що містила 51 мас.% ненасичених вуглеводнів (1-пентен, 2-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен, цис-2-пентен, транс-2-пентен, 3-метилбутен).

Каталітичний процес здійснювали в реакторі з фіксованим шаром каталізатора. Завантажені в реактор каталізатори відновлювали в потоці 20% H_2 / 80% Ar при поступовому зростанні температури: до 220 °С для $CuZnZrAl$, СНМ-У та MS-903. Після цього встановлювали заданий режим гідрування.

Температура в реакторі варіювалась в інтервалі 170 – 190 °С, а тиск водню в межах 1.1 – 2.5 МПа. Продукти реакції накопичувались в сепараторі, що охолоджувався кріостатом з температурою -30 °С. Аналіз продуктів здійснювали методами газової хроматографії (Agilent Technologies 7820A), ^{13}C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400), а також з застосуванням аналітичного методу Маргошеса [8] для визначення загального вмісту олефінів.

Результати та їх обговорення

Порівняння ефективності каталізаторів здійснювали за температури 180 °С, тиску водню 1.1 МПа та різної об'ємної швидкості подачі рідкої C_5 фракції. Основним критерієм оцінки був залишковий вміст олефінів (табл.1).

Промисловий паладієвий каталізатор для гідрування суміші C_{4-5} фракцій в рідкій фазі, виявився непридатним для роботи в газоповерховій фазі тому, що конверсія олефінів не перевищувала 90%, і каталізатор досить швидко, після години роботи, починав знижувати свою активність. В той же час, мідь-оксидні каталізатори синтезу метанолу забезпечували 93 – 100% конверсію олефінів і не проявляли ознак дезактивації впродовж тривалості експерименту до 36 годин.

Таблиця 1. Гідрування фракції C_5 з початковим 51.6% вмістом олефінів на різних каталізаторах (180 °С/1.1 МПа, мольне співвідношення $C_5 : H_2 = 1 : 4$)

Каталізатор	LHSV, год ⁻¹	$\tau_{\text{конт}}$, с	$C_{\text{олеф}}$, мас.%
$CuZnZrAl$	0.5	8.1	1.3
$CuZnZrAl$	1	4.0	0.8
$CuZnZrAl$	1.25	3.2	2.2
СНМ-У	1.3	3.1	<0.1
СНМ-У	2	2.0	1.2
СНМ-У	2.7	1.5	3.9
MS-903	2.7	1.5	2.9
Pd/Al_2O_3	0.7	5.7	6.0

LHSV – об'ємна швидкість подачі рідкої фракції C_5 ; $\tau_{\text{конт}}$ – тривалість контакту;

$C_{\text{олеф}}$ – залишковий вміст олефінів

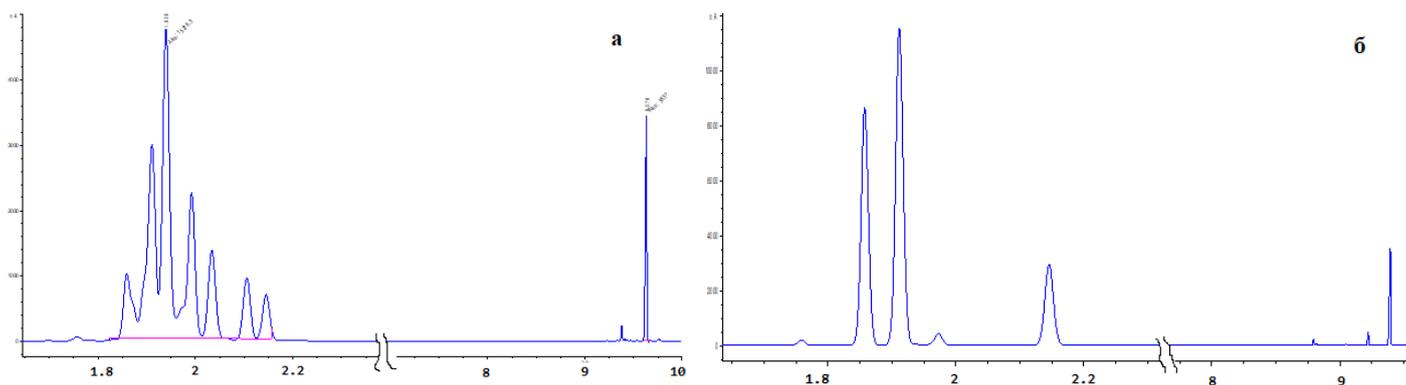


Рис.1. Хроматограми вихідної C_5 фракції (а) і продукту її гідрування (б) на MS-903 каталізаторі ($180\text{ }^\circ\text{C}/1.2\text{ МПа}$, $15\text{ ммоль}/\Gamma_{\text{кат}}/\text{Год}$).

Відомо також [1], що паладієві каталізатори вкрай чутливі до отруєння, а також легко закоксовуються при високій температурі. При цьому каталізатор MS-903 витримував більше навантаження ніж каталізатор CuZnZrAl, а залишковий вміст олефінів був при цьому меншим, ніж на каталізаторі СНМ-У. Тому подальші дослідження проводили саме на каталізаторі MS-903 синтезу метанолу.

Хроматограми вихідної фракції C_5 та продукту її гідрування на MS-903 каталізаторі подано на рис.1.

На хроматограмі вихідної фракції наявні 8 основних піків, що відповідають пентанам (н-пентан, ізопентан, неопентан) та пентенам (1-пентен, 2-метилбутен, цис-2-пентен, транс-2-пентен, 3-метилбутен), а також невеликі піки, що належать домішкам інших фракцій. Після гідрування при $180\text{ }^\circ\text{C}/1.2\text{ МПа}$ та навантаженні на каталізатор у $15\text{ ммоль } C_5/\Gamma_{\text{кат}}/\text{год}$, зростає інтенсивність піків пентанів і зникають сигнали від пентенів.

На рис.2 представлено ^{13}C ЯМР спектри вихідної C_5 фракції і продукту її гідрування. В інтервалі 108 – 147 м.ч. спостерігається серія сигналів різної інтенсивності, що відповідають олефінам.

Після гідрування більшість сигналів від олефінів повністю зникають, в т.ч. інтенсивний сигнал 17 м.ч. від 2-пентену. Залишаються слабкі сигнали залишкової кількості 2-метил-2-бутену (118 і 132 м.ч.) та 2-метил-1-бутену (108 і 147 м.ч.). Як відомо [1], розгалужені пентени гідруються важче, ніж лінійні. Також майже повністю гідруються оксигенати (зникають сигнали 50, 54 м.ч. від метокси-груп). Залишаються також сигнали 45.3, 42.9, 41.3, 28.4, 26.9, 22.7 м.ч., що свідчать про наявність трицикло-(5.2.1.0(2.6))декану. Цей $C_{10}H_{16}$ алкан ($T_{\text{пл}} = 75\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 186\text{ }^\circ\text{C}$) є схильним до

сублімації, і він є присутнім (~3%) як у вихідній фракції, так і в продуктах гідрування. Ймовірно, він утворюється при димеризації пентадієну.

Результати по впливу тиску та навантаження на каталізатор при гідруванні C_5 фракції надано в табл.2. На MS-903 каталізаторі 98 – 99% конверсія C_5 досягається при $180\text{ }^\circ\text{C}/1.5\text{ МПа}$ за навантаження у 8 – 23 ммоль $C_5/\Gamma_{\text{кат}}/\text{год}$, що відповідає об'ємній швидкості $0.6 - 2.7\text{ год}^{-1}$. Така ж продуктивність досягається і в рідинно-фазному процесі на паладієвому каталізаторі, проте конверсія олефінів становить 90 %, тобто є значно нижчою. Оскільки рідинно-фазний процес здійснюється за значно нижчої температури і є термодинамічно більш вигідним, причина нижчої конверсії олефінів може бути пов'язана зі зниженням швидкості реакції у внутрішньо дифузійному режимі. З таких же причини, ймовірно, відбувається зменшення конверсії C_5 до 80% також і в газовій фазі – при зниженні температури до $170\text{ }^\circ\text{C}$. Різне зменшення конверсії спостерігається також при підвищенні тиску до 2.5 МПа (табл.2). За цих умов н-пентан, згідно рівняння Антуана, переходить в рідкий стан і утворює плівку на поверхні каталізатора, що сповільнює дифузію до активних центрів. При підвищенні температури до $190\text{ }^\circ\text{C}$ точка фазового переходу н-пентану відповідає тиску в 2.8 МПа, тобто при тиску у 1.5 МПа н-пентан знову переходить в газоподібний стан. Конверсія при цьому зростає до 90%. Однак, за температури в $190\text{ }^\circ\text{C}$ термодинамічна рівновага зміщується в сторону утворення олефінів, що обумовлює зменшення конверсії. Тому підвищення тиску водню до 2.5 МПа і температури до $190\text{ }^\circ\text{C}$ не є доцільним.

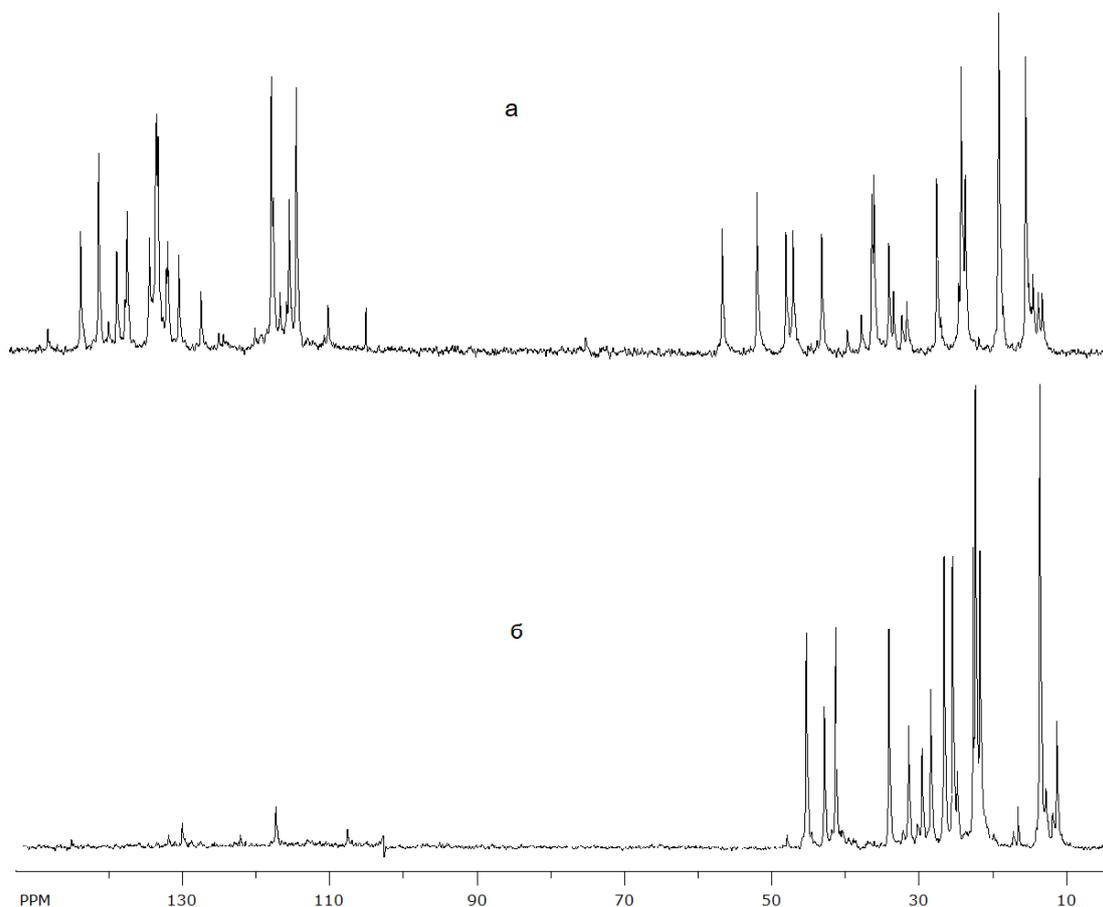


Рис.2. ^{13}C ЯМР спектри вихідної фракції C_5 (а) та продукту її гідрування (б)
(MS-903, 180 °C/1.5 МПа, 23 ммоль $\text{C}_5/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{ч}$)

Таблиця 2. Вплив умов гідрування C_5 на конверсію олефінів

T, °C	P, МПа	L, ммоль C_5 / г/год	H_2/C_5 , моль	$\tau_{\text{к}}$, с	X, C_5 , %
180	1.5	8	3,6	5,4	99
180	1.5	16	2,6	3,3	99
180	1.5	23	1,8	2,8	98
170	1.5	23	1,4	3,1	80
180*	2.5	16	2,6	3,3	50
190	2.5	16	2,6	3,3	90

L- навантаження на каталізатор; H_2/C_5 – мольне співвідношення H_2 до C_5 ;
 $\tau_{\text{к}}$ - тривалість контакту; X, C_5 - конверсія олефінів; *) – рідка фаза.

Варто зазначити, що висока конверсія на мідь-оксидному MS-903 каталізаторі досягається за незначного надлишку водню: мольне співвідношення H_2/C_5 становило 1.8 – 3.6. Завдяки цьому забезпечується достатньо тривалий час контакту у 3 – 5 с навіть при значних навантаженнях. За меншого мольного співвідношення $\text{H}_2/\text{C}_5 = 1.4$, конверсія олефінів суттєво зменшується. Впродовж серії експериментів каталізатор MS-903 відпрацював сумарно 36 год з шістьма періодичними зупинками без зниження активності.

ISSN 2707-5796. *Kataliz ta naftohimija*. 2021, 32

Висновки

Гідрування олефінів C_5 фракції з їх конверсією у 98 – 99 % може здійснюватися в паровій фазі на мідь-вмісному каталізаторі синтезу метанолу за температури 180 °C та тиску водню 1.2 – 1.5 МПа. Залишковий вміст олефінів складає 1-2%.

Література

1. Вынту В. Технология нефтехимических производств. Изд-во «Химия». М.1969. 352с.
2. Азингер Ф. Химия и технология моноолефинов. Гостоптехиздат. М. 1960. 740с.
3. Патент US4230897, США. Cosyns J., Stern R., Le Page J. Process for selectively hydrogenating a hydrocarbon cut containing at least one diolefinic hydrocarbon and at least one acetylenic hydrocarbon using a palladium catalyst with crystallites of at least 50 angstroms. 1980.
4. Патент US5227553, США. Polanek P., Posselt D., Schreyer P. Selective hydrogenation of crude high-butadiene C4 cuts. 1993.
5. Патент US7045670, США. Johnson M., Peterson E., Gattis S. Process for Liquid Phase Hydrogenation. 2005.
6. Брей В.В., Шаранда М.Є., Прудюс С.В. Одностадийный синтез этилацетата из этанола на Cu/ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ катализаторе. *Укр. Хім. Журн.* 2008. **74** (12). 78.
7. Шаранда М.Є., Сонцев В.М., Прудюс С.В. Брей В.В. Превращение глицерина в 1,2-пропандиол на бифункциональных катализаторах. *Химия, физика и технология поверхности.* 2012. **3**(1). 61.
8. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. Госгортехиздат. М. 1962. 352с.

References

1. Vyntu V. Technology of petrochemical industry. "Himiya". M. 1969. 352. [in Russian]
2. Asinger F. Chemistry and technology of monoolefins. "Gostoptehisdat". M. 1960. 740. [in Russian]
3. Patent US4230897 USA, Cosyns J., Stern R., Le Page J. Process for selectively hydrogenating a hydrocarbon cut containing at least one diolefinic hydrocarbon and at least one acetylenic hydrocarbon using a palladium catalyst with crystallites of at least 50 angstroms. 1980.
4. Patent US5227553 USA, Polanek P., Posselt D., Schreyer P. Selective hydrogenation of crude high-butadiene C4 cuts. 1993.
5. Patent US7045670 USA, Johnson M., Peterson E., Gattis S. Process for Liquid Phase Hydrogenation. 2005.
6. Brei V.V., Sharanda M.E., Prudius S. M. One-stage synthesis of ethyl acetate from ethanol over Cu/ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ catalyst. *Ukrainian chemical journal.* 2008. **74**(12) 78. [in Russian]
7. Sharanda M.E., Sontsev V.M., Prudius S.M., Brei V.V. Conversion of glycerol into 1,2-propane diol over bifunctional catalysts. *Chemistry, physics and technology of surface.* 2012. **3**(1). 61. [in Russian]
8. Rybak B.M. Analysis of oil and oil products. M. Gosgortehisdat, 1962. 352. [in Russian]

Надійшла до редакції 02.12.2021 р.

Hydrogenation of C₅ olefins in vapor phase on the copper oxide catalyst

M.E. Sharanda¹, A.M. Mylin¹, O.Yu. Zinchenko², V.V. Brei¹

¹*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the National Academy of Sciences of Ukraine ,
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, brei@ukr.net*

²*Manufacturing Group Techinservice Limited, Makiivskyy Provulok, 1, Kyiv, 04114, Ukraine net@techinservice.com.ua*

Hydrogenation of unsaturated hydrocarbons is one of the important processes of the modern petrochemical industry. Quite large amount of C₄₋₅ fractions of hydrocarbons containing paraffins and olefins are formed via pyrolysis of light petroleum products. To increase the production of ethylene and propylene, the separated C₄₋₅ fractions are recycled for pyrolysis. Preliminary hydrogenation of olefin compounds in these fractions is necessary. Preferably, the hydrogenation is carried out in the liquid phase at temperatures of 40 – 80 °C under hydrogen pressure up to 15 bar over high-cost palladium-containing catalysts. The aim of this work was to elucidate the possibility of efficient hydrogenation of industrial C₅ fraction containing C₅ olefins over some mixed copper-oxide catalysts. Hydrogenation of C₅ fraction of pyrolysis of light petroleum products in the vapor phase over such catalysts as CuO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ and CuO-ZnO-Al₂O₃ in comparison with commercial Pd/Al₂O₃ catalyst for C₄₋₅ olefins hydrogenation have been studied. The pyrolysis C₅ fraction containing 51 wt.% of unsaturated hydrocarbons (2-methyl-1-butene, 2-pentene, cis-2-pentene, trans-2-pentene, 2-methyl-2-butene) was used in the work. The catalytic process was carried out in a reactor with a fixed catalyst bed at 170 – 190 °C, and a pressure of 1.1 – 2.5 MPa. Analysis of obtained products was provided by gas-chromatography (Agilent 7820A) and ¹³C NMR (Bruker Avance 400) methods. It is shown that the hydrogenation of olefins with conversion of the C₅ fraction such high as 98 – 99% can be carried out in the vapor phase over CuO-ZnO-Al₂O₃ and CuO-ZnO-Al₂O₃ catalysts at the temperature of 180 °C and pressure 1.2 – 1.5 MPa. The total C₅ olefins loading can reach 15 – 23 mmol/g_{cat}/h. The residual content of unsaturated hydrocarbons is 1%. At the pressure of 2.5 MPa, a sharp decrease in conversion is observed, as n-pentane turns into a liquid phase. Catalyst deactivation was not observed for 36 hours. Under the same conditions the drop in activity of industrial catalyst 0.35% Pd/Al₂O₃ was observed after 70 minutes from the start of work.

Keywords: olefins, hydrogenation, copper catalyst, vapor phase.

УДК 662.758.2:665.7.038

<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.099>

Температурна інверсія дії багат шарових фулереноподібних структур в окисненні *n*-декану молекулярним киснем

Є.В. Полункін, В.С. Пилявський, Т.М. Каменсва, С.Л. Мельникова, О.О. Гайдай,
Ю.І. Богомолов

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П.Кухаря НАН України, 50, Харківське шосе,
02160 Київ, Україна, тел./факс: 044 292-30-88, E-mail: polunkin@i.ua

Роботу присвячено актуальній проблемі підвищення енергоефективності використання рідких моторних палив (бензинів, дизельних та реактивних палив) в транспортних енергетичних установках. Одним з найбільш прийнятних шляхів вирішення цієї проблеми на сучасному етапі, що не потребує капітальних витрат, є покращення процесів хімічних перетворень молекул палива в двигунах під дією присадок. Запропоновано використання багат шарових фулереноподібних структур (БФС) як присадки до моторних палив. Досліджено вплив добавок модифікованих БФС на конверсію реагентів в процесах рідкофазного окиснення *n*-декану молекулярним киснем за невисоких (70 °С) і високих (150 °С) температур. Експериментально виявлено зміну напрямку дії БФС на хімічні перетворення вихідних реагентів в залежності від температури процесу. Встановлено, що за невисоких температур БФС інгібують окиснення *n*-декану, а за температур, близьких до температури кипіння вуглеводню, навпаки, прискорюють трансформацію вихідних молекул алкану. Методом газорідної хроматографії проаналізовано склад продуктів перетворень алкану при високотемпературному двофазному (газорідному) режимі окиснення. Показано, що перетворення молекул *n*-декану відбувається за однаковими схемами як у випадку окиснення без добавки БФС, так і за наявності в складі рідини цих сполук. Інверсійну дію БФС на окиснення вуглеводнів в залежності від температурних умов пояснено зміною під впливом наночастинок БФС надмолекулярної структури, яку утворюють у рідкій вуглеводневій матриці полярні продукти неповного окиснення.

Ключові слова: моторне паливо, багат шарові фулереноподібні структури, окиснення вуглеводнів молекулярним киснем, енергоефективність використання палив

Вступ

Основна доля нафтових ресурсів Землі витрачається зараз в енергоагрегатах, до яких відносяться, зокрема, двигуни внутрішнього згорання транспортних засобів. Поряд зі споживанням великої кількості ресурсів, енергоагрегати є також головними забруднювачами оточуючого середовища. Загрозлива техногенна ситуація, яку створила експлуатація сучасного енергетичного обладнання, обумовлена, в великій мірі, малою енергоефективністю використання палив в таких агрегатах. Відомо, що коефіцієнт корисної дії бензинових двигунів досягає 30–35 %, а дизельних не перевищує 45% [1, 2].

Енергоефективність використання палив залежить від повноти їх згорання. З хімічної точки зору, під повним згоранням палива розуміють хімічну трансформацію молекул до кінцевих продуктів окиснення – CO₂ і H₂O. При неповному окисненні палив утворюються токсичні сполуки – проміжні продукти перетворень вуглеводнів

(альдегіди, кетони, спирти, кислоти тощо) [3, 4]. Тому підвищення повноти згорання палив в двигунах є актуальною проблемою для ресурсозбереження та покращення екологічного стану. На сучасному етапі найбільш прийнятним шляхом підвищення повноти згорання палив, що не потребує капітальних витрат, слід вважати пошук та використання ефективних присадок – каталізаторів горіння палив [4].

Нові хімічні просторові сполуки на основі вуглецю (фулерени, їх похідні, багат шарові фулереноподібні структури) зараз широко досліджуються. Оцінюються перспективи застосування таких матеріалів у різних галузях науки і техніки: електроніці, лазерній техніці, медицині та ін. [5–9]. Встановлено, що фулерени активні як інгібітори термоокиснювальної деструкції полімерів, перекисного окиснювання ліпідів, ініційованого окиснення вуглеводнів та ряду інших окиснювальних хімічних та біохімічних процесів [8–10].

Відомо, що на початкових стадіях окиснення вуглеводнів утворюються два типи вільних радикалів

– алкільні ($R\bullet$) та пероксидні ($ROO\bullet$). Такі радикали є активними центрами зародження ланцюгових реакцій перетворень вуглеводнів при взаємодії з молекулярним киснем.

Інгібуюча дія фулеренів обумовлена захватом пероксидних та алкільних вільних радикалів ненасиченими подвійними зв'язками вуглецевого остова багаточарових фулеренів з утворенням стабільних радикалів [11, 12]. Стабілізація активних вільних радикалів фулеренами за класичною схемою відбувається, як правило, стехіометрично і характеризується часом, протягом якого спостерігається ефект гальмування окиснення під впливом інгібітора [13].

Дослідження інгібуючої дії фулеренів при окисненні рідких органічних речовин було проведено здебільшого за невисоких температур в гомогенних системах, де взаємодія відбувалась за участю молекулярного кисню, розчиненого в рідкій фазі окиснюваного субстрату. Тестові експерименти з виявлення активності багаточарових фулеренів в таких дослідженнях здійснюють, як правило, з використанням газометричної установки методом волюмометрії [13–18].

Якщо спиратись на результати оцінки інгібуючих властивостей фулеренів за невисоких температур і поширювати їх на область високотемпературного окиснення (та горіння) вуглеводнів, то слід було б чекати, що добавка фулеренів в палива повинна гальмувати швидкість процесів окиснення компонентів моторних палив і знижувати їх повноту згорання.

Але в роботі [19] нами показано, що при додаванні в дизельне паливо декількох ppm багаточарових фулереноподібних структур (БФС) питомі витрати палива (витрати палива для отримання одиниці корисної потужності) зменшились на 10–15% при одночасному зменшенні кількості викидів проміжних токсичних сполук у відпрацьованих газах двигуна. За результатами вимірювання індикаторної діаграми двигуна [20], нами було виявлено підвищення максимального тиску в камері згорання за наявності в паливі добавки цих сполук. Отримані результати пояснено збільшенням повноти згорання палива під впливом фулереноподібних наночастинок [19].

Метою роботи є виявлення та обґрунтування умов, за яких інгібуюча дія БФС на окиснення компонентів рідких моторних палив молекулярним киснем може змінюватись на протилежну – поглиблення конверсії вихідних молекул вуглеводнів.

Матеріали та методи дослідження

Як модельну систему окиснення використовували аліфатичний вуглеводень *n*-декан,

що є одним з характерних компонентів рідких моторних палив. Дослідження проводили з однієї партії *n*-декану (виробництво фірми “Merck”, Німеччина, з вмістом основного компоненту 99,56%).

Багаточарові фулереноподібні структури було напрацьовано високочастотним розрядно-імпульсним синтезом з використанням залізних електродів і легких вуглеводнів (пропан-бутанова фракція) як вихідного матеріалу за методикою, викладеною в [21].

Хімічну модифікацію отриманих БФС проводили бромованням за кімнатної температури (20 °C) в надлишку рідкого броду. Залишковий бром відгоняли у вакуумі при 20 °C. Виділення наночастинок та фракціонування їх за розмірами проводили шляхом екстрагування абсолютним етанолом. За результатами хімічного аналізу, вміст броду в синтезованому продукті становив приблизно 60%, мас. Середній розмір відібраних БФС за оцінками, проведеними методами електронної та атомно-силової мікроскопії, складав 10–15 нм.

Інгібуючі властивості бромованих похідних БФС оцінювали волюмометричним методом на газометричній установці в умовах ініційованого 2,2'-азо-*bis*-ізобутиронітрилом (АІБН, $1,83 \cdot 10^{-2}$ М) окиснення *n*-декану за температури 70 °C по поглинанию кисню повітря [22]. АІБН очищали методом перекристалізації з етанолу.

Перемішування рідкої фази відбувалось за рахунок безперервного струшування за допомогою спеціального пристрою. На практиці частота струшування складає 5–10 сек⁻¹. При цьому досягається кінетичний режим процесу.

Вплив БФС на кінетику окиснення *n*-декану за підвищених температур (150 °C) досліджували за методом оцінки термоокиснювальної стабільності нафтопродуктів, ідентичним стандартному методу АСТМ Д 943 "Standard Test Method for Oxidation Characteristics of Inhibited Mineral Oils".

Газохроматографічний аналіз продуктів окиснення було виконано на хроматографі “Agilent Technologies 7890A” з полум'яно-іонізаційним детектором з використанням кварцової капілярної колонки довжиною 60 м, внутрішнім діаметром 0,320 мм з середньополярною ціанопріліметилсилоконовою (6% ціанопріліл, 94% метилполісилоксан) нерухою фазою DB-624 UI (товщина шару 1,8 мкм) в ізотермічному режимі. Температура аналізу становила 210 °C, температура випарника – 270 °C, детектора – 250 °C. Проби вводились в колонку мікро-шприцем ємністю 10,0 мкл. Об'єм проби: 0,4–0,6 мкл. Обробку результатів проводили з використанням аналітичної програми ChemStation.

Результати досліджень та їх обговорення

Результати оцінки впливу добавки БФС на швидкість ініційованого окиснення *n*-декану за невисоких температур наведено на рис. 1.

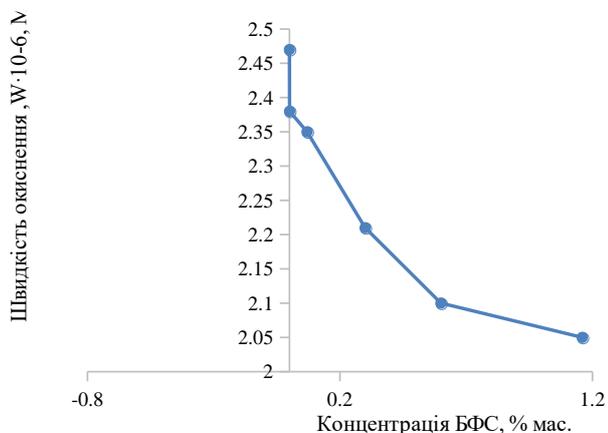


Рис. 1. Вплив концентрації БФС на швидкість ініційованого окиснення *n*-декану при 70 °С.

Отримані результати свідчать, що бромовані БФС при ініційованому окисненні вуглеводнів за умов невисоких температур дійсно є інгібіторами слабкої дії. Згідно з експериментальними даними, швидкість неінгібованого ініційованого окиснення *n*-декану (W_0) становила $2,47 \cdot 10^{-6} M \cdot c^{-1}$. Введення в окиснювальну систему бромованих БФС уповільнює поглинання кисню *n*-деканом, швидкість окиснення вуглеводню знижується на 20% в діапазоні концентрацій добавки $0,5 \cdot 10^{-3}$ –1,2% мас. (рис. 1). Найбільш стрімке зниження швидкості окиснення спостерігалось при внесенні малих кількостей добавки БФС (менше 10^{-3} % мас.), а при подальшому додаванні бромованих БФС в окиснюваний *n*-декан швидкість окиснювання слабо змінюється зі зростанням концентрації добавки.

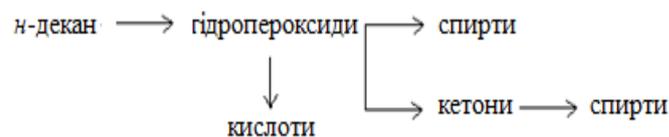
За умов проведення експериментів швидкість окиснення *n*-декану не залежала від парціального тиску кисню в інтервалі 0,02–0,1 МПа, тобто обрив ланцюгів відбувається переважно за реакцією БФС з пероксильними радикалами [13].

На рис. 2 наведено результати дослідження конверсії чистого *n*-декану та *n*-декану з добавкою $1 \cdot 10^{-3}$ г/л бромованих БФС у часі при автоокисненні в барботажному реакторі у потоці повітря $10 \text{ дм}^3/\text{год}$ за температури 150 °С.

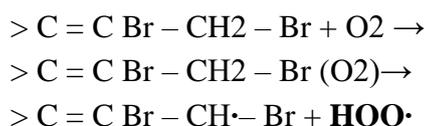
З кінетичних залежностей, наведених на рис. 2, видно зменшення концентрації *n*-декану та зростання концентрації основних продуктів окиснення – ізомерних кетонів C_{10} з різним розміщенням карбонільної групи вздовж

вуглеводневого ланцюга (деканон-5, деканон-4, деканон-3 та деканон-2). Вміст ізомерних деканонів в оксидаті становить ~50% від суми усіх продуктів окиснення.

Серед інших оксигенатів знайдено деяку кількість алифатичних кислот C_1 – C_9 та залишки альдегідів. З поглибленням процесу окиснення у часі понад 2,0–2,5 години в продуктах окиснення з'являються сполуки з температурою кипіння понад 260 °С, які можна віднести до естерних сполук. Вміст їх невеликий, але в системі з добавкою він в 3,5–5 разів вищий, ніж для вихідного *n*-декану (рис. 2, в). Характер кривих окиснення *n*-декану у часі відповідає кінетиці накопичення гідропероксидів: спостерігається повільний розвиток реакції (період індукції) на початку процесу, який змінюється періодом автоприскореного розвитку. Така закономірність корелює зі швидкістю розкладу гідропероксиду, яка зростає з утворенням кисневмісних сполук в оксидаті. Послідовність утворення продуктів окиснення *n*-декану описується схемою [22, 23]



Враховуючи наявність в молекулі бромованих БФС, поряд з електронодефіцитною системою з кратними зв'язками між атомами вуглецю, також атомів броду, які поляризують молекулу, можна припустити, що у відсутності ініціатора за підвищених температур швидкість реакції кисню з молекулами добавки за схемою:



буде вищою, ніж з молекулами субстрату і що ланцюгову реакцію окиснення *n*-декану, в першу чергу, ініціюють саме радикали $HO\cdot$, утворені за наведеною схемою. Дійсно, за згаданих умов, період індукції для чистого вуглеводню, суттєво перевищує відповідні дані для системи з добавкою бромованих БФС (~120 хв для *n*-декану і ~90 хв для *n*-декану з добавкою), а швидкість окиснення *n*-декану в другому випадку значно перевищує відповідні дані для вихідного вуглеводню. Конверсія *n*-декану в присутності добавки при п'ятигодинному окисненні становила 19,3%, в той час, як чистого *n*-декану – лише 4,8% (рис. 2).

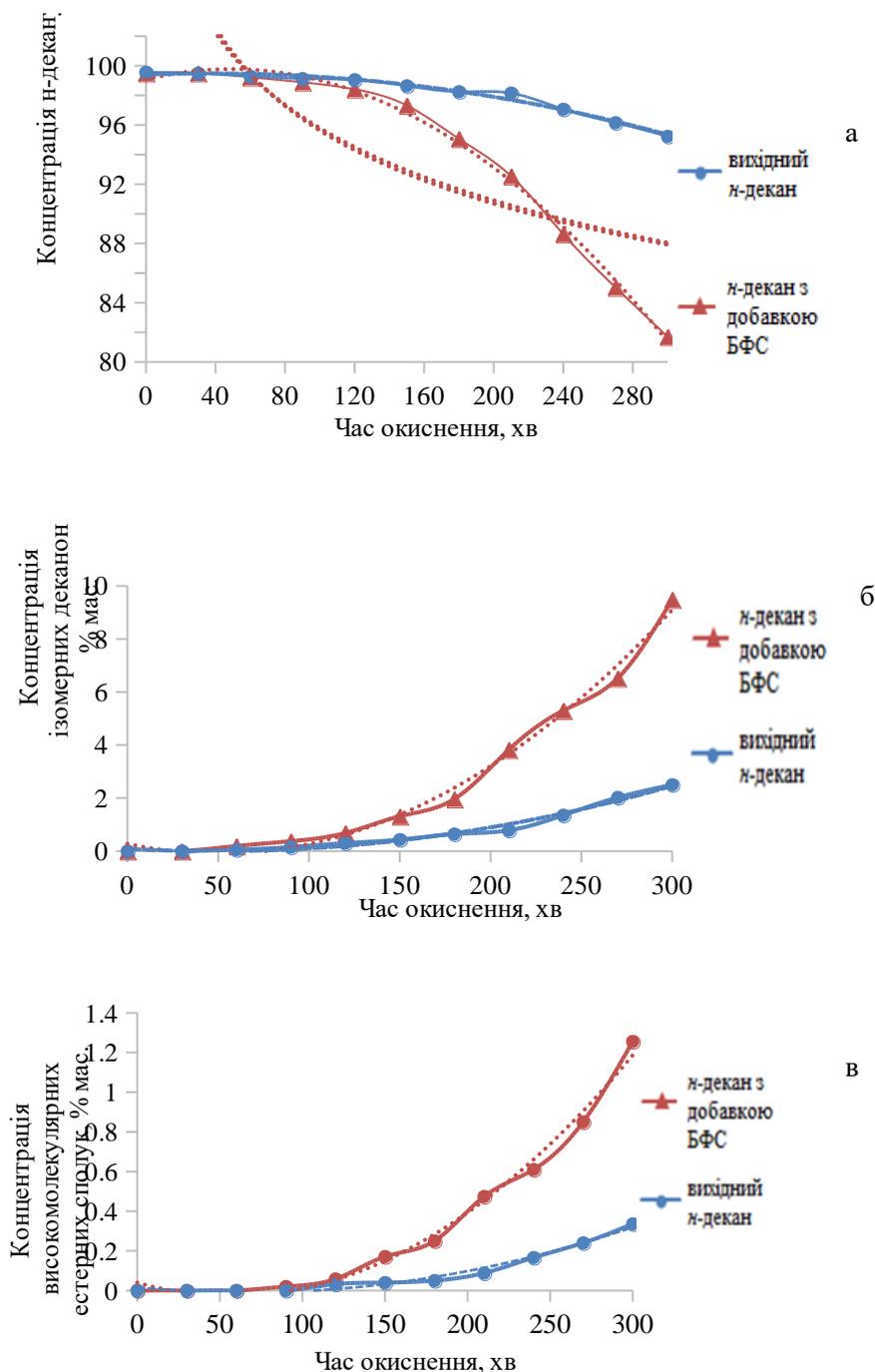


Рис. 2. Зміна у часі концентрації *n*-декану (а), основних продуктів його автоокиснення – ізомерних деканонів (б), а також високомолекулярних естерних сполук (в) у рідких модельних системах (температура 150 °С, швидкість потоку повітря 10 дм³/год.).

За результатами газохроматографічного аналізу, на фоні зростання вмісту продуктів окиснення у часі, компонентний склад досліджуваних систем практично не змінюється з переходом від вихідного *n*-декану до композицій з добавкою бромованих БФС. Це є свідченням того, що додані наночастинки виконують роль каталізатора окиснення, але не змінюють механізм реакції. Саме властивістю бромованих

фулереноподібних матеріалів за підвищених температур ініціювати радикально-ланцюгові реакції автоокиснення вуглеводнів можна пояснити прискорення і поглиблення процесів згоряння палив в двигунах внутрішнього згоряння, підвищення повноти згоряння та зменшення витрат палива, що було показано нами в попередніх дослідженнях [19].

Висновки

Встановлено різноспрямований вплив бромованих багаточарових фулереноподібних структур на окиснення алканів в різних умовах: за невисоких температур бромовані БФС інгібують вільно-радикальне перетворення органічних речовин, а за температур, наближених до температури кипіння рідкого субстрату, прискорюють процес та поглиблюють конверсію вуглеводнів, але не змінюють механізм радикально-ланцюгових перетворень, продукти окиснення відрізняються лише кількісним співвідношенням компонентів.

Виявлений інверсний характер впливу БФС на окиснення алканів в залежності від температури дозволяє рекомендувати їх як перспективну активну основу присадок подвійної дії для вуглеводневих рідких моторних палив (антиоксиданти при зберіганні та каталізатори при використанні в двигунах).

Література

1. Гальшев Ю.В., Магидович Л.Е., Румянцев В.В. Топливные проблемы транспортной энергетики. Санкт-Петербург, Изд-во Санкт-Петербургского Политехнического университета, 2005. 235.
2. Гусаров А.П. Потребление топлива и выбросы CO₂ автомобилями. *Журнал автомобильных инженеров*. 2009. **5**. 48–53.
3. Сафонов А.С., Ушаков А.И., Гришин В.В. Химмотология горюче-смазочных материалов. Санкт-Петербург. НПИКЦ. 2007. 488.
4. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. Москва. Химиздат. 2010. 368.
5. Трошин П.А., Трошина О.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф. Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине. Иваново. Ивановский государственный университет. 2008. 310.
6. Пиотровский Л.Б., Киселев О.И. Фуллерены в биологии. Санкт-Петербург. Росток. 2006. 336.
7. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. Москва. Экзамен. 2005. 688.
8. Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. Мн. УП «Технопринт». 2002. 224.
9. Zeynalov E.B., Kozmehl G. Fullerene C₆₀ as an antioxidant for polymers. *Polym. Degrad. Stabil.* 2001. **71**. 197–202.
10. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. Москва. Химия. 2000. 568.
11. Krusic P.J., Wasserman E., Keizer P.N., Morton J.R., Preston K.F. Radical reactions of C₆₀. *Science*. 1991. **254**. 1223–1225.
12. Morton J.R., Negri F., Preston K.F. Addition of free radicals to C₆₀. *Acc. Chem. Res.* 1998. **31**. 63–69.
13. Ковтун Г.О., Жила Р.С., Каменева Т.М. Кинетична модель інгібуючої дії фуллерену C₆₀ при окисненні бензилового спирту. *Каталіз и нефтехимия*. 2007. №15. 97–99.
14. Ковтун, Г.А., Каменева Т.М., Кочканян Р.О. Фуллерен C₆₀ в обрыве цепей окисления органических соединений. *Каталіз и нефтехимия*. 2003. №11. 36–38.
15. Zeynalov E.B., Kozmehl G. Fullerene C₆₀ as an antioxidant for polymers. *Polym. Degrad. Stabil.* 2001. **71**. 197–202.
16. Zeynalov E.B., Allen N.S., Salmanova N.I. Radical scavenging efficiency of different fullerenes C₆₀–C₇₀ and fullerene soot. *Polym. Degrad. Stabil.* 2009. **94**. 1183–1189.
17. Якупова Л.Р., Сахаутдинов И.М., Маликова Р.Н., Сафиуллин Р.Л. Влияние фуллерена, содержащего малеопимариимидный заместитель, на кинетику жидкофазного радикально-цепного окисления этилбензола. *Кинетика и катализ*. 2019. **60**(1). 25–32.
18. Сафарова И.В., Шарипова Г.М., Нугуманова Э.Ф., Герчиков А.Я. Кинетические характеристики фуллерена C₆₀ в качестве антиоксиданта в реакции иницированного окисления этилбензола. *Вест. БГУ*. 2016. **21**(1). 37–40.
19. Полункін Є.В., Пилявський В.С., Березницький Я.О., Каменева Т.М., Левтеров А.М., Авраменко А.М. Покращення хімотологічних властивостей дизельного палива мікродобавкою вуглецевих сфероїдальних наночастинок. *Каталіз та нафтохімія*.-2020. №29. 59–64.
20. Колчин А.И., Демидов В.П. Расчет автомобильных и тракторных двигателей. Москва. Высшая школа. 2008. 496.
21. Рудь А.Д., Кускова Н.И., Богуславский Л.З., Кирьян И.М., Зелинская Г.М., Белый Н.М. Структурно-энергетические аспекты синтеза углеродных наноматериалов высоковольтными электроразрядными методами. *Химия и химическая технология*. 2013. **56**(7). 99–104.
22. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка. Изд-е РАН. 1997. 288 с.
23. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.

References

- Galyshev Yu.V., Magidovich L.E., Rumyantsev V.V. *Toplivnyye problemy transportnoy energetiki*. Sankt-Peterburg. Izd-vo Sankt-Peterburgskogo Politehnicheskogo universiteta. 2005. 235. [In Russian].
- Gusarov A.P. Potrebleniye topliva i vybrosy CO₂ avtomobilyami. *Zhurnal avtomobilnykh inzhenerov*. 2009. **5**. 48-53. [In Russian].
- Safonov A.S., Ushakov A.I., Grishin V.V. *Khimmotologiya goryuche-smazochnykh materialov*. Sankt-Peterburg. NPIKTs. 2007. 488. [In Russian].
- Danilov A.M. *Primeneniye prisadok v toplivakh*. Moskva. Khimizdat. 2010. 368. [In Russian].
- Troshin P.A., Troshina O.A., Lyubovskaya R.N., Razumov V.F. *Funktsionalnyye proizvodnyye fullerenov: metody sinteza i perspektivy ispolzovaniya v organicheskoy elektronike i biomeditsine*. Ivanovo. Ivanovskiy gosudarstvennyy universitet. 2008. 310. [In Russian].
- Piotrovskiy L.B., Kiselev O.I. *Fullereny v biologii*. Sankt-Peterburg, Rostok. 2006. 33. (In Russian).
- Sidorov L.N., Yurovskaya M.A., Borshchevskiy A.Ya., Trushkov I.V., Ioffe I.N. *Fullereny*. Moskva. Ekzamen. 2005. 688. [In Russian].
- Fullereny i fullerenopodobnyye struktury v kondensirovannykh sredakh: Sb. tez. dokl. Mn. UP «Tekhnoprint». 2002. 224. (In Russian).
- Zeynalov E.B., Koßmehl G. Fullerene C₆₀ as an antioxidant for polymers. *Polym. Degrad. Stabil.* 2001. **71**. 197-202.
- Denisov E.T., Sarkisov O.M., *Likhtenshteyn G.I. Khimicheskaya kinetika*. Moskva. Khimiya. 2000. 568. [In Russian].
- Krusic P.J., Wasserman E., Keizer P.N., Morton J.R., Preston K.F. Radical reactions of C₆₀. *Science*. 1991. **254**. 1223-1225.
- Morton J.R., Negri F., Preston K.F. Addition of free radicals to C₆₀. *Acc. Chem. Res.* 1998. **31**. 63-69.
- Kovtun G.O., Zhila R.S., Kamenyeva T.M. Kinetichna model ingibuyuchoyi diyi fulerenu S60 pri okisnenni benzilovogo spirtu. *Kataliz i neftehimiya*. 2007. **15**. 97-99. [In Ukrainian].
- Kovtun G.A., Kameneva T.M., Kochkanyan R.O. Fulleren C₆₀ v obryve tsepey okisleniya organicheskikh soyedineniy. *Kataliz i neftehimiya*. 2003. **11**. 36-38. [In Russian].
- Zeynalov E.B., Koßmehl G. Fullerene C₆₀ as an antioxidant for polymers. *Polym. Degrad. Stabil.* 2001. **71**. 197-202.
- Zeynalov E.B., Allen N.S., Salmanova N.I. Radical scavenging efficiency of different fullerenes C₆₀-C₇₀ and fullerene soot. *Polym. Degrad. Stabil.* 2009. **94**. 1183-1189.
- Yakupova L.R., Sakhautdinov I.M., Malikova R.N., Safiullin R.L. Vliyaniye fullerena. sodержashchego maleopimariimidnyy zamestitel. na kinetiku zhidkofaznogo radikalno-tsepnogo okisleniya etilbenzola. *Kinetika i kataliz*. 2019. **60**(1). 25-32. [In Russian].
- Safarova I.V., Sharipova G.M., Nugumanova E.F., Gerchikov A.Ya. Kineticheskiye kharakteristiki fullerena C₆₀ v kachestve antioksidanta v reaktsii initsirovannogo okisleniya etilbenzola. *Vest. BGU*. 2016. **21**(1). 37-40. [In Russian].
- Polunkin Ye.V., Pilyavskiy V.S., Bereznickij Ya.O., Kamenyeva T.M., Levterov A.M., Avramenko A.M. Pokrashennyya himmotologichnih vlastivostej dizelnogo paliva mikrodozvokoyu vuglecevih sferoidalnih nanochastok. *Kataliz ta naftohimiya*.—2020. **29**. 59-64. [In Ukrainian].
- Kolchin A.I., Demidov V.P. Raschet avtomobilnykh i traktornykh dvigateley. Moskva. Vysshaya shkola. 2008. 496. [In Russian].
- Rud A.D., Kuskova N.I., Boguslavskiy L.Z., Kirian I.M., Zelinskaya G.M, Belyy N.M. Strukturno-energeticheskiye aspekty sinteza uglerodnykh nanomaterialov vysokovoltnymi elektrorazryadnymi metodami. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2013. **56**(7). 99-104. [In Russian].
- Denisov E.T., Azatyan V.V. *Ingibirovaniye tsepnnykh reaktsiy*. Chernogolovka. Izd-e RAN. 1997. 288. [In Russian].
- Emanuel N.M., Denisov E.T., Majzus Z.K. *Tsepnnyye reaktsii okisleniya uglevodородov v zhidkoy faze*. M.: Nauka, 1965. 375 c. [In Russian].

Надійшла до редакції 18.11.2021р.

Temperature inversion of the action of multilayer fullerene structures in the oxidation of *N*-decan by molecular oxygen

Ie.V. Polunkin, V.S. Pilyavsky, T.M. Kamenieva, S.L. Melnykova, O.O. Gajdaj, Yu.I. Bogomolov

¹ V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine, 02160, Kyiv, 50, Kharkivske shausse, tel./fax: 044 292-30-88, E-mail: polunkin@i.ua

It was established that at low temperatures MFS inhibit the oxidation of *n*-decan, and at temperatures close to the boiling point of the hydrocarbon, on the contrary, accelerate the transformation of the original alkane molecules. The composition of alkane transformation products in the high-temperature two-phase (gas-liquid) oxidation regime was analyzed by gas-liquid chromatography. It is shown that the transformation of *n*-decan molecules occurs according to the same schemes both in the case of oxidation without the additive of MFS, and in the presence of these compounds in a liquid. The work is devoted to the actual problem of increasing the energy efficiency of liquid motor fuels (gasoline, diesel and jet fuels) in transport power plants. One of the most acceptable ways to solve this problem at the present stage, which does not require capital expenditure, is to improve the processes of chemical transformations of fuel molecules in engines under the action of additives. The use of multilayer fullerene-like structures (MFS) as additives to motor fuels is proposed. The influence of additives modified MFS on the conversion of reagents in the processes of liquid-phase oxidation of *n*-decan by molecular oxygen at low (70 °C) and high (150 °C) temperatures has been studied. The change in the direction of the MFS action on chemical transformation of initial reagents depending on process temperature is experimentally revealed. It was established that at low temperatures MFS inhibit the oxidation of *n*-decan, and at temperatures close to the boiling point of hydrocarbons, on the contrary, accelerate the transformation of the original alkane molecules. The composition of alkane transformation products at high-temperature two-phase (gas-liquid) oxidation regime was analyzed by gas-liquid chromatography. It is shown that the transformation of *n*-decan molecules occurs according to the same schemes both in the case of oxidation without the additive of MFS, and in the presence of these compounds in a liquid.

Keywords: motor fuel, multilayer fullerene structures, oxidation of hydrocarbons with molecular oxygen, energy efficiency of fuel use

Пам'яті професора М.А. Глікіна



17 вересня 2021 року, на 87 році життя, пішов у вічність доктор технічних наук, заслужений професор Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, заслужений діяч науки і техніки України, багаторічний член редколегії «Каталіз та нафтохімія» Марат Аронович Глікін. Професійна та наукова діяльність професора М.А. Глікіна пов'язана перш за все Северодонецьким ДНДПІ «Хімтехнологія», де він почав працювати з 1958 року після закінчення Ленінградського технологічного інституту. Там він пройшов шлях від молодшого наукового співробітника до заступника директора з наукової роботи (1988-2002).

В цей час він також очолював лабораторію вибухобезпеки в Всесоюзному науково-дослідному інституті техніки безпеки в хімічній промисловості у Северодонецьку (1966-1969). Був ініціатором створення першого в Європі полігону для дослідження хіміко-технологічних процесів у межах вибухо- й пожаробезпечності. Хімікам-технологам добре відома його монографія «Гликин М.А. Эффективность и взрывобезопасность процессов химической технологии. – Киев, 2000».

Справою життя М.А. Глікіна був гетерогенний каталіз. Він відкрив його для себе, коли допомагав вирішувати питання з тепловиділення в каталітичному генераторі тепла, які б забезпечували вибухобезпечні умови процесу. Так він познайомився з академіком Г.К. Боресковим та професором Е.А. Левицьким з Новосибірського Інституту каталізу. Сумісними зусиллями вони створили пілотний реактор з псевдозрідженим шаром каталізатору. Після досліджень на цій установці М.А. Глікін запропонував нову каталітичну технологію, зараз відому в світі як аерозольний каталіз. Він був практиком і свої дослідження проводив, виходячи з потреб виробництва. Під керівництвом Марата Ароновича було побудовано 3 пілотні установки аерозольного каталізу: на дослідному заводі ДНДПІ «Хімтехнологія» в Северодонецьку для знешкодження промислових відходів; на підприємстві «Katator» (м. Лунд, Швеція) – для знешкодження промислових і побутових відходів; на «Саянськхімпласт» – для утилізації хлорвмісних відходів виробництва вінілхлориду. Результати цих робіт узагальнені в монографії «Гликин М.А., Гликина И.М. Гетерогенный газофазный аэрозольный нанокатализ. Харьков, 2015». За весь свій досить довгий науковий шлях М.А. Глікін опублікував понад 700 наукових праць та підготував 15 кандидатів наук.

Марат Аронович був не тільки відомим вченим, але й педагогом. Його (і його лімузин Mitsubishi) знав майже увесь Северодонецьк, бо багато хто навчався у нього на кафедрі хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

Існують люди, які своєю харизмою та ентузіазмом надихають молодь, і не тільки, на пізнання нового в науці. Таким був Марат Аронович Глікін. І ті, хто добре його знав і спілкувався з ним, можуть це підтвердити. Вічна йому пам'ять.

Пам'яті професора О.Я. Лобойко

(28.04.1938 – 10.11.2021)



Вся професійна та наукова діяльність доктора технічних наук, професора О.Я. Лобойко пов'язана з Харківським політехнічним інститутом, де він працював асистентом, доцентом, професором, деканом факультету, а з 1986 по 2018 рік завідував кафедрою хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології. Основним напрямом наукової діяльності професора О. Я. Лобойко було дослідження каталітичних і масообмінних процесів, каталізаторів для екологічно чистих ресурсо- та енергозберігаючих хімічних технологій. Протягом багатьох років очолював наукову школу «Каталітичні і масообмінні процеси в технологіях зв'язаного азоту, метанолу, каталізаторів і паливно-енергетичному комплексі». О.Я. Лобойко співавтор 425 наукових праць, у тому числі 55 авторських свідоцтв і патентів, 10 монографій і 7 підручників. Підготував 3 докторів і 27 кандидатів наук, у тому числі для В'єтнаму, Китаю, Йорданії, Судану і Болівії. Його монографії і підручники широко використовуються студентами і науково-технічними працівниками для підготовки висококваліфікованих спеціалістів. Багато зусиль Олександр Якович докладав для розвитку і підвищення якості підготовки інженерних і науково-педагогічних кадрів, а також встановлення та закріплення творчих зв'язків з промисловістю, інститутами Національної академії наук України. З 1999 по 2015 роки О.Я. Лобойко член секції хімії і хімічної технології Комітету з державних премій України в галузі науки і техніки, а також член Національної ради України в галузі науки і техніки. З 1992 року – академік, один із засновників і член президії Академії наук вищої школи України, в якій очолював Харківське регіональне відділення АН вищої школи України. Дійсний член Академії наук вищої школи України, почесний професор Українського державного хіміко-технологічного університету. Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки. Нагороджений орденом «Знак пошани», медаллю Ветеран праці та іншими нагородами.

Пам'ять про Олексія Яковича Лобойка як знаного фахівця в галузі хімічної технології і каталізу, світлу, щиру і доброзичливу Людину назавжди залишиться з нами.

Пам'яті професора З.Г. Піха

(25.06.1950 – 18.11.2021)

Відійшов у вічність завідувач кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська Політехніка», багаторічний член редколегії «Каталіз та нафтохімія» Зорян Григорович Піх.



Редколегія збірнику «Каталіз та нафтохімія» з глибоким сумом сповіщає про раптову смерть завідувача кафедри технології органічних продуктів Інституту хімії та хімічних технологій, проректора з наукової роботи (2007–2014 років) Національного університету «Львівська політехніка», заслуженого діяча науки і техніки України, доктора хімічних наук, професора Зоряна Григоровича Піха.

До останнього моменту свого життя Зорян Григорович приймав активну участь у формуванні та покращенні тематичної направленості збірнику «Каталіз та нафтохімія». Свою останню рецензію на один з рукописів, надісланих до редакції, він зробив за тиждень до своєї передчасної смерті.

Знаний фахівець кінетики, механізмів реакцій окиснення органічних сполук, математичного опису та методології дослідження складних хімічних реакцій та процесів був автором 300 наукових публікацій, 14 патентів на винаходи, підручника і співавтором 8 навчальних посібників. Під багатолітнім керівництвом Зоряна Григоровича кафедра технології органічних продуктів Львівської політехніки працювала над дослідженнями теоретичних основ створення високоефективних ініціюючих та каталітичних систем для процесів селективних перетворень органічних сполук із метою одержання мономерів і полімерів.

Як проректор з наукової роботи Зорян Григорович докладав чимало зусиль і праці для налагодження співпраці Львівської політехніки з НАН України, організування міжнародної наукової співпраці, впровадження нових підходів до організації і виконання наукових робіт та прикладних розробок університету, напрацювання та впровадження концепції інтеграції науки і освіти, інформаційного забезпечення наукових досліджень.

Зорян Григорович залишиться в пам'яті багатьох як мудрий керівник та педагог, Людина з високими моральними принципами та цінностями. Вічна йому пам'ять.

Пам'яті В.І. Кашковського

(08.11.1954 – 20.12.2021)



20 грудня 2021 р. на 68-у році життя пішов у вічність Кашковський Володимир Ілліч – талановитий вчений, кандидат хімічних наук, завідувач відділу органічного та нафтохімічного синтезу, заступник директора з наукової роботи Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України ім. В.П. Кухаря, член Редколегії «Каталіз та нафтохімія».

Володимир Ілліч Кашковський народився 8 листопада 1954 року в селі Шершні Вінницької області. Після закінчення в 1979 році хімічного факультету Київського державного університету ім. Тараса Шевченка був направлений на роботу в Сектор (Відділення) нафтохімії ІнФОВ АН УРСР (нині – ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України), де за 42 роки пройшов шлях від інженера-дослідника до заступника директора з наукової роботи.

В.І. Кашковський досліджував особливості цеолітного каталізу в процесах алкілування, а впродовж останніх десятиліть чільне місце в працях

В.І. Кашковського зайняли розробка і впровадження цілої низки природоохоронних технологій – очищення питної води і стоків різного походження, переведення у нерозчинний стан і утилізація високотоксичних фільтратів на звалищах твердих побутових відходів, зневоднення мулів і очищення стічних вод на Бортницькій станції аерації, розробка технології переробки відходів рослинництва і зольних залишків теплових електростанцій як дешевої і, практично, невичерпної сировини для одержання високочистих діоксиду і карбиду кремнію.

Основні результати наукової діяльності В.І. Кашковського опубліковано у 300 науково-популярних публікаціях із них 110 наукових статей, 3 монографії, 45 патентів і авторських свідоцтв на винаходи.

Інтенсивний творчий пошук Володимир Ілліч вмів поєднувати з науково-організаційною діяльністю і підготовкою наукової зміни. Створена ним у відділі молодіжна група, членів якої він з батьківською теплотою називав «мої парубки» (незалежно від статі), стала своєрідним інтелектуальним центром – генератором нових підходів і шляхів вирішення наукових і науково-технічних завдань.

Попри велику завантаженість роботою Володимир Ілліч цікавився історією, слідкував за новинками художньої і публіцистичної літератури, багато читав, мав тонке почуття гумору. Вимогливий до себе і своїх підлеглих він відзначався доброзичливістю, толерантністю, надійністю, вмінням вислухати і зрозуміти іншого.

Пам'ять про Володимира Ілліча - надзвичайно світлу людину назавжди збережеться в серцях його учнів, колег, друзів, соратників.

Зміст

Нова НРРОа технологія одержання пропіленоксиду: від лабораторного реактора до комерційної пілотної установки <i>І.В. Шуцький, В.В. Брей, М.Є. Шаранда, Є.В. Каськов, О.Ю. Дагаєв, І.М. Підсадюк, А.М. Милін, Є.О. Михайленко, О.Ю. Зінченко</i>	
Активні центри каталізаторів окисно-відновлювальних процесів <i>Г.Р. Космамбетова</i>	
Alkaline synthesis of fatty acids iso-propyl esters <i>S.O. Zubenko, S.V. Konovalov, B.A. Denysiuk, L.K. Patrylak</i>	32
Fuel-grade sunflower oil butyl esters: synthesis, purification, oxidation stability <i>S.V. Konovalov, S.O. Zubenko, L.K. Patrylak, A.V. Yakovenko</i>	40
Вплив комплексів $\text{MoO}_2(\text{VI})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ та $\text{Mg}(\text{II})$ з N-метилдеканогідроксамовою кислотою на термоокиснювальну стабільність біодизелю <i>Л.І. Коваль, В.І. Дзюба, В.І. Пехньо</i>	54
Гомогенно-каталітичне окиснення толуену під дією ультразвуку <i>С.Р. Мельник, В.В. Реутський, Ю.Р. Мельник</i>	63
Активація зв'язків С–Н нормальних алканів у сірчаноокислих розчинах $\text{Mn}(\text{III})/\text{Mn}(\text{II})$ <i>Л.К. Волкова, Й.О. Опейда</i>	
New promising proton conducting electrolyte for high-temperature fuel cells based on hydrophobic guanidine salt <i>S.P. Rogalsky, O.P. Tarasyuk, V.A. Povazhnyi, T.V. Cherniavska, S.M. Makhno</i>	86
Гідрування C^5 олефінів в паровій фазі на мідь-оксидному каталізаторі <i>М.Є. Шаранда, А.М. Милін, О.Ю. Зінченко, В.В. Брей</i>	93
Температурна інверсія дії багаточарових фулереноподібних структур в окисненні n-декану молекулярним киснем <i>Є.В. Полункін, В.С. Пилявський, Т.М. Каменєва, С.Л. Мельникова, О.О. Гайдай, Ю.І. Богомолів</i>	99
Пам'яті професора М.А. Глікіна	106
Пам'яті професора О.Я. Лобойко	107
Пам'яті професора З.Г. Піха	108
Пам'яті В.І. Кашковського	109
Зміст	110

Contents

New HPROa technology for propylene oxide production: from laboratory reactor to commercial pilot Installation <i>I.V. Shchutskyi, V.V. Brei, M.E. Sharanda, Y.V. Kas'ko¹, O.Yu. Dagaev, I.M. Pidsadyuk, A.M. Mylin, Y.O. Mykhailenko, O.Yu. Zienchenko</i>	1
Active centers of redox catalysts <i>G.R. Kosmambetova</i>	
Alkaline synthesis of fatty acids <i>iso</i> -propyl esters <i>S.O. Zubenko, S.V. Konovalov, B.A. Denysiuk, L.K. Patrylak</i>	32
Fuel-grade sunflower oil butyl esters: synthesis, purification, oxidation stability <i>S.V. Konovalov, S.O. Zubenko, L.K. Patrylak, A.V. Yakovenko</i>	40
Effect of MoO ₂ (VI), Zn(II), Cu (II) and Mg(II) complexes with N-methyldecanohydroxamic acid on the thermal oxidation stability of biodiesel <i>L.I. Koval, V.I. Dzyuba, V.I. Pekhnyo</i>	
Homogeneous catalytic oxidation of toluene under the ultrasonic action <i>S.R. Melnyk, V.V. Reutskyi, Yu.R. Melnyk</i>	63
Activation of C–H bonds of normal alkanes in sulfuric acid solutions of Mn(III)/Mn(II) <i>L.K. Volkova, I.A. Opeida</i>	75
New promising proton conducting electrolyte for high-temperature fuel cells based on hydrophobic guanidine salt <i>S.P. Rogalsky, O.P. Tarasyuk, V.A. Povazhnyi, T.V. Cherniavska, S.M. Makhno</i>	
Hydrogenation of C ₅ olefins in vapor phase on the copper oxide catalyst <i>M.E. Sharanda, A.M. Mylin, O.Yu. Zinchenko, V.V. Brei</i>	93
Temperature inversion of the action of multilayer fullerene structures in the oxidation of <i>N</i> -decan by molecular oxygen <i>Ie.V. Polunkin, V.S. Pilyavsky, T.M. Kamenieva, S.L. Melnykova, O.O. Gajdaj, Yu.I. Bogomolov</i>	99
In memory of Professor M.A. Glikin.....	106
In memory of Professor O.Y. Lobyko	107
In memory of Professor Z.H. Pikh.....	108
In memory of V.I. Kashkovskyi	109
Contents	111

Оригінал-макет підготовлено в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії
ім. В.П. Кухаря НАН України

Надруковано в типографії
ООО “Про формат”,
тел. (044) 353-85-58
Реєстраційне свідоцтво № 5942 серії ДК від 11.01.2018 р.

Підписано до друку 28.12.2021 р.
Формат 60×84/8, папір офс.
Друк цифровий.
Ум. друк. арк. 11,16 . Тираж 100 екз.
Замовлення № 286.