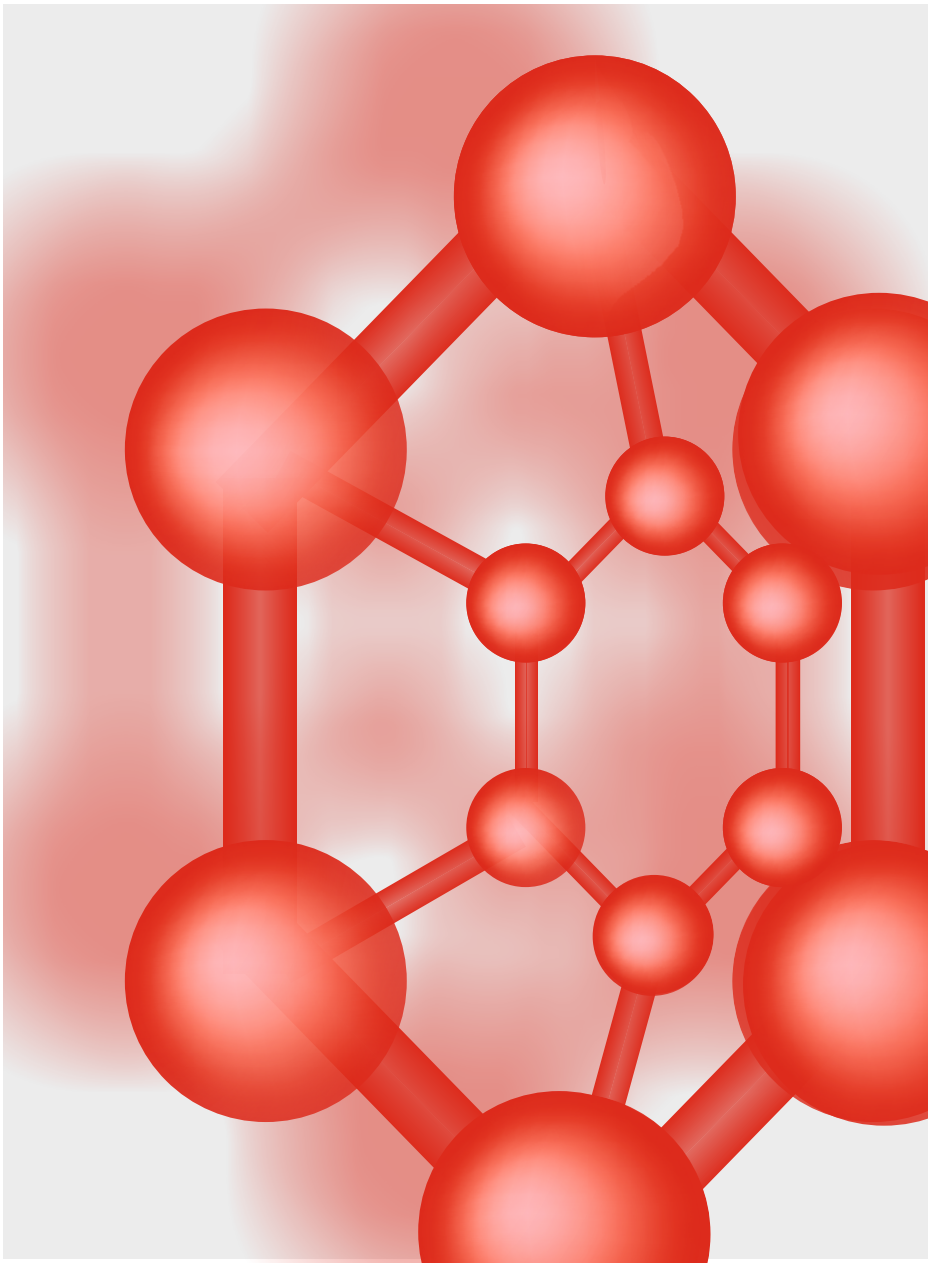
ISSN 2707-5769 (Online)
ISSN 2412-4176 (Print)

33•2022 КАТАЛІЗ ТА НАФТОХІМІЯ



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 викопної 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
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. Ryczkowski, С.О. Соловйов, А.І. Трипольський, K. 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; E-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 № 13 від 27.10.2022 року)
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, 2022

УДК 544.47
https://doi.org/10.15407/kataliz2022.33.001

To the question of oxidation on the surface of oxides: temperature-programmed oxidation of cyclohexanol

Volodymyr V. Brei, Svitlana I. Levytska, Svitlana V. Prudius

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

Temperature-programmed reaction (TPR) method with mass spectrometric control of the products was used to study of cyclohexanol oxidation into cyclohexanone on individual and mixed oxides supported by γ-Al_2O_3 and silica gel. In the TPR profiles the temperature of a maximum rate of cyclohexanone formation varies from 125°C for MoO_3/Al_2O_3 to 235°C for less active CuO/Al_2O_3. The catalytic activity of individual oxides decreases in the order MoO_3/Al_2O_3> V_2O_5/SiO_2 > Fe_2O_3/Al_2O_3 > Bi_2O_5/Al_2O_3 > TiO_2/SiO_2 ≈ CeO_2/Al_2O_3 > TiO_2/Al_2O_3 > SnO_2/Al_2O_3. As "reactive" oxygen in our TPR experiment was supplied only from oxide lattice, oxide activity is determined by different energy of the surface Me – O bonds. The approach to search for mixed active oxides based on decreasing coordination number of O^{2-} ions is proposed, that confirmed by the example of $CuO-WO_3/Al_2O_3$ catalyst. The mixed supported oxides, especially $CuO-CrO_3/Al_2O_3$, $CuO-MoO_3/Al_2O_3$, MoO_3-SnO_2/Al_2O_3 and Bi_2O_3–SnO_2/Al_2O_3, are more active in $C_6H_{12}O + 1/2O_2 \rightarrow C_6H_{10}O + H_2O$ oxidation. The synthesized $CuO-CrO_3/Al_2O_3$ catalyst provides cyclohexanone formation without side cyclohexanol dehydration and can be used for the oxidation of ethylene glycol – methanol mixture into methyl glycolate. $CuO-Cr_2O_3/Al_2O_3$ with a spinel structure of $CuCr_2O_4$ ($[CuO_4]^{6-}$ tetrahedra, Cu^{2+} sp^3-hybridization) is more active in cyclohexanol oxidation than CuO/Al_2O_3 with flat $[CuO_4]^{6-}$squares, Cu^{2+} dsp^2-hybridization. This is explained by the lower energy of Cu-O bonds at sp^3-hybridization of Cu^{2+} ions.

Keywords: heterogeneous catalysis, oxidation on oxides, supported catalysts, mixed oxides

---

Introduction

Even though many monographs and reviews have been written on the catalytic oxidation of various organic compounds on oxides [for example, [1-5]], the search for a suitable catalyst remains largely luck of a researcher. We have studied the reaction of cyclohexanol oxidation into cyclohexanone $C_6H_{12}O + 1/2O_2 \rightarrow C_6H_{10}O + H_2O$ on typical catalytic oxides at linear increasing temperature with mass-spectrometry product analysis. In particular, this TPR method has been applied for finding correlations between the ability of alcohols to be oxidized on CeO_2/AlO_3 and their chemical shifts δ ($R^{13}COH$) [6]. Usually, desorption mass-spectrometry is used to study monomolecular surface reactions such as the destruction of 1-butin-2-methyl-2ol (MBOH) test molecule or alcohol dehydrogenation on the Cu-catalyst [7]. However, the release of oxygen from the oxide lattice of a catalyst allows to study bimolecular reaction of alcohol oxidation. Obviously, it's possible to discuss Mars-Crevelen's mechanism only. In this communication, the TPR spectra of cyclohexanol oxidation on individual and mixed oxides supported by alumina and silica are presented, and the reaction schemes are discussed also.

Experiment

Numerous individual and mixed oxides supported by γ-Al_2O_3 and SiO_2 (30 samples) were used for the cyclohexanol (chromatography purity) TPR oxidation (Table 1, 2). The samples containing 2÷45 wt.% of supported oxides were prepared by usual incipient wetness impregnation of commercial γ-Al_2O_3 and silica gel with calculated aqueous solutions of correspondent metal salts. The supported oxides precursors were calcined at 400÷700°C for 1÷6 h. The samples were denoted as xMeO/Al_2O_3(SiO_2), where x is the MeO content in wt.%. The supported samples lose not more than 50% of initial high surface area of the γ-Al_2O_3 (260 m^2/g) and silica gel (380 m^2/g).

The TPR profiles of cyclohexanol products oxidation were registered on the modernized monopole mass-spectrometer MX-7304 (Ukraine). Previously oxide sample (1-2 mg) in a quartz cuvette was evacuated at 60-80°C, cooled to room temperature, and adsorption of alcohol vapor was provided. Then a sample was vacuumed at 30°C, and the TPR spectrum in the range, as a rule, of m/e = 39 -72 at sweep 2 a.u.m./s and temperature raising of 15°C/min was recorded.

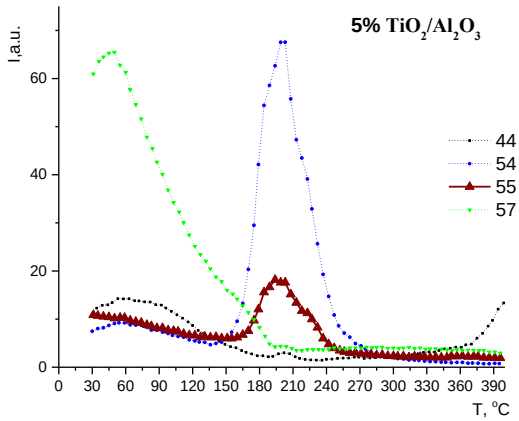
Results and discussion

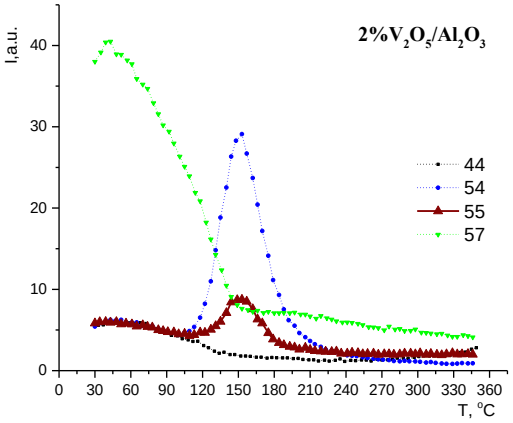
Individual supported oxides

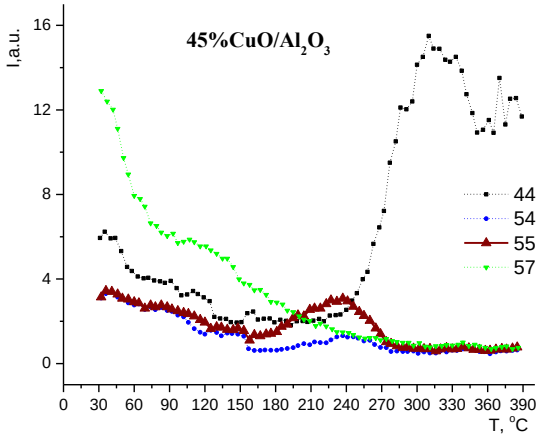
In Fig. 1 some typical TPR profiles of cyclohexanol oxidation on individual supported oxides are presented. Two main experimental facts should be noted:

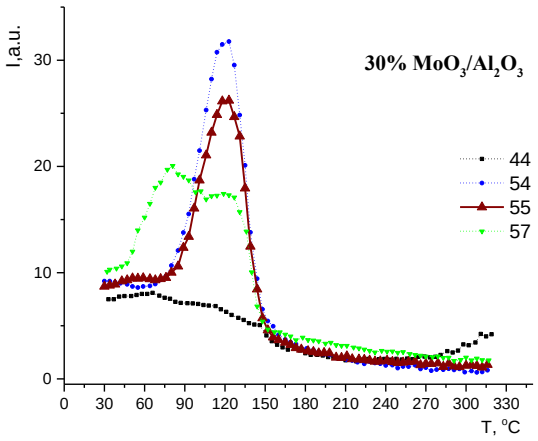
- the maximum rate of cyclohexanone formation is observed at various temperatures for several oxides in the range from 125 to 235°C (Table 1);
- in the TPR spectra three main products are fixed, namely, cyclohexanone (55, 42, 69 a.u.m.), cyclohexene (54, 67, 39 a.u.m.), and CO_2 (44 a.u.m.).

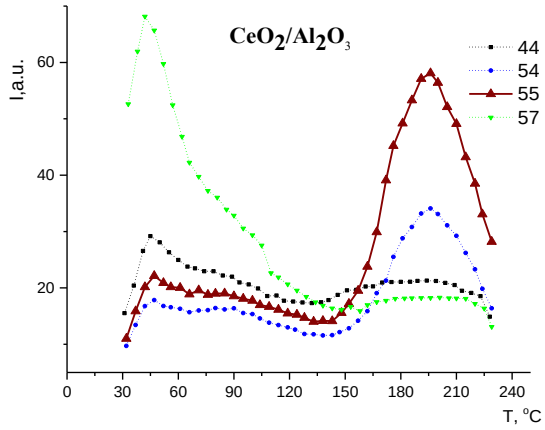
Cyclohexene forms at dehydration of cyclohexanol. This is the main side reaction chartered for alcohols, that proceeds on all studied oxides excluding CuO (Fig. 1). Interestingly, the peaks of cyclohexene and cyclohexanone formation often are observed at the practically same temperatures (Fig. 1, 2), i.e. exothermic oxidation of cyclohexanol stimulates its endothermic dehydration. Suppression of the dehydration of alcohols during their oxidation on solid catalysts is an important practical question.

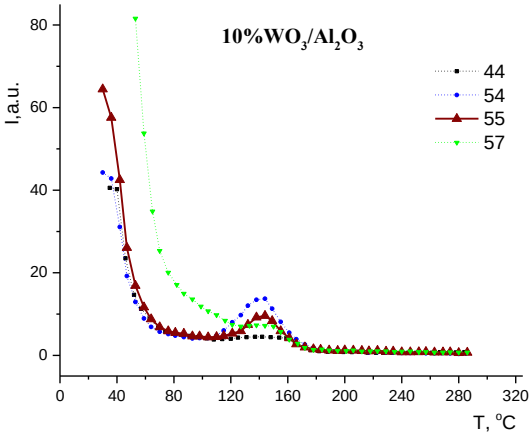












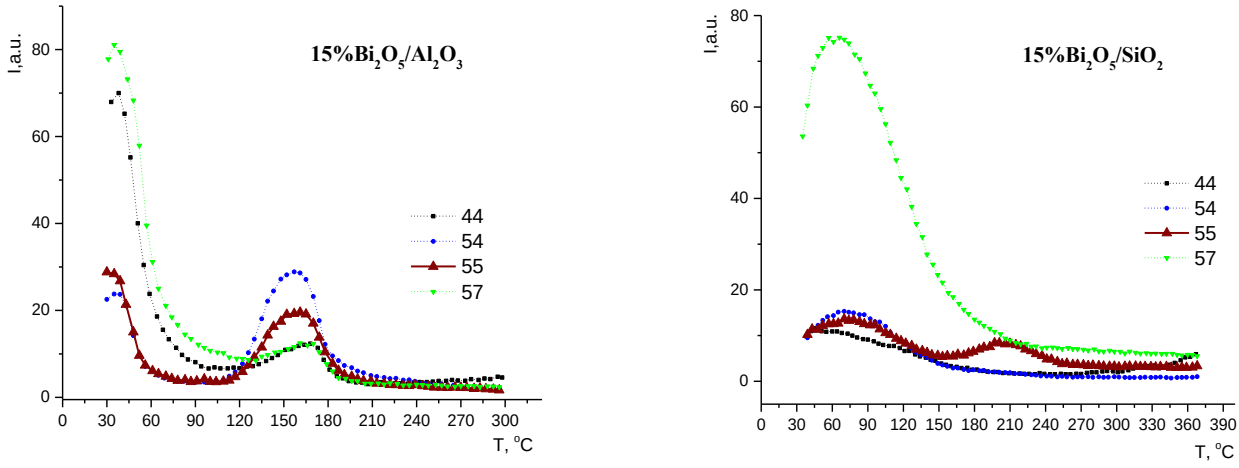


Fig.1. TPR profiles of cyclohexanol oxidation on individual supported oxides: 44 a.u.m. – CO_2; 54 a.u.m. – cyclohexene; **55 a.u.m. – cyclohexanone**; 57 a.u.m. - cyclohexanol.

Target cyclohexanone forms at 125°C on the most active MoO_3/Al_2O_3 and at 235°C for less active CuO/Al_2O_3 that corresponds to change activation energy of cyclohexanol oxidation reaction $E_a \approx 25\ RT_m$ [6], (where T_m in K), from 19.9 kcal/mol to 25.4 kcal/mol (Table 1). Obviously that this E_a difference could be associated with different energies of Cu-O and Mo-O bonds on the surface of oxides.

Table 1. **Temperatures of peak formation of cyclohexanone (T_m^{55}) and cyclohexene (T_m^{54}) from cyclohexanol adsorbed on studied oxides**

Sample	T_m^{55}, °C	$E_a=25RT_m^{55}$, kcal/mol *	T_m^{54}, °C	T^{44}, °C **
$5wt\%TiO_2/Al_2O_3$	195	23.4	200	>300
$5wt\%TiO_2/SiO_2$	190	23.2	190	>270
$2\%V_2O_5/Al_2O_3$	155	21.4	155	>330
$2\%V_2O_5/SiO_2$	135	20.4	135	>350
$2\%MnO_2/Al_2O_3$	-	-	205	>180
$2\%MnO_2/SiO_2$	-	-	-	>160
$7\%Fe_2O_3/Al_2O_3$	145	20.9	145	>270
$5\%Fe_2O_3/SiO_2$	-	-	135	>270
$45wt\%CuO/Al_2O_3$	235	25.4	240	>235
$20wt\%CuO/SiO_2$	-	-	-	>170
$30wt\%MoO_3/Al_2O_3$	125	19.9	125	>280
$30wt\%MoO_3/SiO_2$	-	-	110	>290
$10wt\%\ SnO_2/Al_2O_3$	205	23.9	205	>295
$10wt\%CeO_2/Al_2O_3$	195	23.4	195	-
$10wt\%CeO_2/SiO_2$	-	-	130	-
$10wt\%WO_3/Al_2O_3$	145	20.9	145	-
$10wt\%WO_3/SiO_2$	-	-	115	-
$15\%Bi_2O_5/Al_2O_3$	160	21.7	160	>240
$15\%Bi_2O_5/SiO_2$	-	-	-	>270

*) E_a –activation energy of cyclohexanol oxidation
**) temperature of CO_2 formation

In TPR spectra for practically all studied samples the CO_2 formation, as a result of full cyclohexanol oxidation, is observed at temperatures higher 250°C as rule (Fig. 1, 2; Table 1, 3). More active towards CO_2 formation are $MnO_2/Al_2O_3(SiO_2)$ samples, unsuitable for selective alcohol oxidation. For the most part, the oxidation TPR spectra for alumina and silica as carriers are strikingly different, for instance, for supported Bi_2O_3 (Fig. 1). On the whole, oxides supported by alumina are more active (Table 1). A

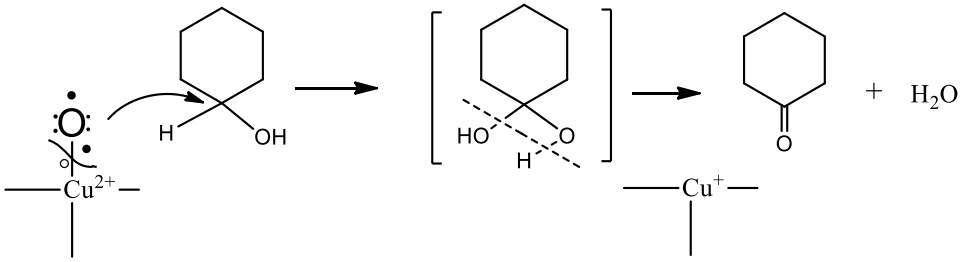
sample can be considered active if in its TPR spectrum the intensity of the fragment ion (55 a.u.m.) of cyclohexanone exceeds one of splinter cyclohexanol ion 57 a.u.m. at peaks. The influence of a carrier on the activity of supported catalytic oxide is a separate important question that is not discussed here.

The supported $Cr_2O_3/Al_2O_3(SiO_2)$ samples were not active in the oxidation of alcohol, but unexpectedly for us supported SnO_2 and Bi_2O_3 oxides showed not bad activity towards cyclohexanone formation (Table 1). Thus, among the studied samples, some individual oxides are suitable for the oxidation of cyclohexanol into cyclohexanone. Their activity decreases in such order: $MoO_3/Al_2O_3 > V_2O_5/SiO_2 > Fe_2O_3/Al_2O_3 > Bi_2O_5/Al_2O_3 > TiO_2/SiO_2 \approx CeO_2/Al_2O_3 > TiO_2/Al_2O_3 > SnO_2/Al_2O_3$.

Reaction proceeding

In our experiments at low pressure (~ 10^{-3-5} Tor in cuvette), oxygen for the reaction can be generated from oxide lattice only according to the equation $2CuO = Cu_2O + 1/2O_2$, for instance. A possible oxidation scheme could be written as

$$-^{IV}Cu^{2+}\ -^{III}O^{-} + C_6H_{11}OH \rightarrow -^{IV}Cu^{+}\square + C_6H_{10}O + H_2O \quad (1)$$



Active surface oxygen ion returns an electron to Cu^{2+} ion and formed O atom attacks the adsorbed cyclohexanol molecule. Note, the formed oxygen atom is easier attached to alcoholic $-CH_2OH$ group with a reduced electron density (or a large chemical shift) on the carbon atom [6]. As result, molecules of cyclohexanone and water, and a virtual oxygen atom vacancy □ or a hole are formed. Obviously, that activation reaction energy is determined by the energy of broken surface Me-O bonds. Studied samples changed their color after the experiment, for instance, light yellow CeO_2/Al_2O_3 turned brown that chartered for Ce_2O_3.

How is it possible to estimate the energy of Me-O bond in the surface-active site? There are many data on the heat of oxygen chemisorption Q_{O2} on oxides, and the known correlation between Q_{O2} and activation energy $E_a = E_0 - 0.5\ Q_{O2}$ or $lgW = a - bQ_{O2}$, where W –reaction rate, has been determined [8]. We have tried to obtain TPD profiles of O_2 chemisorbed on studied oxides, as $E_{des} = Q_{O2\ max}$, but reliable, repeatable results did not obtain, even after preliminary calcining samples and adsorption of pure oxygen. Boreskov with co-workers [8] have measured the O_2 pressure (10^{-1}-10^{-4} Tor) above several oxides heated at various temperatures (150-600°C) and calculated using the Clapeiron equation the q_o values named "binding energies of oxygen". These q_o values are useful for estimating the ability of oxides to lose oxygen (Table 2).

The estimation of energy of surface Me-O bond could be based on a standard enthalpy formation of oxide but necessary to consider the coordination number (CN_o) of oxygen ions in lattice and the circumstance that for O^{2-}ion on the surface its coordination number decreases by 1. For instance, for $^{IV}Cu^{IV}O$ with $[OCu_4]$ tetrahedrons (O sp^3-hybridization) and flat $[CuO_4]^{6-}$ squares (Cu dsp^2), the binding energy of surface Cu-O could be calculated as $E_{Cu-O} = \Delta H^0_f\ (CN_o\text{-}1)/CN_o^2 = 37^*\ 3/16 = 7$ kcal/mol, and for $^{VI}Mn^{III}O_2$ with rutile's structure $E_{Mn-O} = 125^*2/9 = 28$ kcal/mol. Such calculated E_{Me-O} values for studied oxides are presented in Table 2. These values are varied from 51 kcal/mol for WO_3 to 7 kcal/mol for CuO (Table 2).

The calculated enthalpies (ΔH_R) of the reactions of decomposition of higher oxides into lower ones with the release of oxygen are changed within 90-20 kcal/mol (Table 2). Electron affinity (EA) of higher oxides is undoubtedly a useful parameter because it reflects their ability to change a charge of Me-cation ($Me^{n+1} + e \rightarrow Me^{n+}$), but such data are available for some oxides only (Table 2). Standard electrode potentials also are useful. For example, comparison of E_0=0.77 v for $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ and E_0 = 0.15 v for $Cu^{2+} + e = Cu^{+}$ allows to say that Fe_2O_3 is a stronger oxidizer than CuO.

However, the comparison of experimental T_m[55], E_a results (Table 1) and E_{Me-O}, ΔH_R values, presented in Table 2, does not show any correlations.

Consider a possible way for the oxidation of adsorbed alcohol molecule with the participation of surface oxygen ion of oxide, for instance, CuO. A surface oxygen ion with an unpaired electron can exist either as

$-CuOH$ group or as a strained $-Cu\text{-}O^{*}\text{-}Cu-$ bridge. Such sites "sleep" until they are attacked by adsorbed alcohol molecules. In the case of bridging structure, the sum reaction is written as

$$-Cu^{2+}\text{-}O^{*}\text{-}Cu^{2+}- + C_6H_{11}OH = 2\ –Cu^{+}\square + C_6H_{10}O + H_2O.$$

In the case of –Cu-OH group, split-off OH• radical could attack the hydrogen atom of β-CH_2 group of cyclohexanol, forming water and 3-cyclohexene-1-ol (m/e=54). Of course, hydroxyl groups and strained bridges may affect oxidation only at the beginning of a reaction that proceeds with the participation of molecular O_2 in the gas phase.

So as the result of the first catalytic acts, surface -Cu^+□ ions are formed that are capable to chemisorb O_2 molecules, forming –Cu^{2+}-O-O•, and then 2 –Cu^{2+}-O• sites. As the energy of single Cu-O and -O-O• bonds is approximately two times less than in O_2 molecule (118 kcal/mol), obviously that these surface sites are a source of active oxygen for oxidation. At forming active sites by reaction –Me^{n+}□ +O_2→ –Me^{n+1}-O-O•, one O-O bond in O_2 (~54 kcal/mol) is brooked and –Me^{n+1}-O one is formed. If E_{Me-O}< E_{O-O}, the chemisorption could be endothermic, but the 2–Me^{n+}□ +O_2 → 2–Me^{n+1}-O• oxygen chemisorption is always exothermic. The regeneration of active sites is a complicated question that is not discussed here.

Table 2. **Several physical-chemical parameters of individual oxides.**

Oxide	- ΔH_f^{0s},* kcal/mol	E_{Me-O},** kcal/mol	q_o[8], kcal/mol	Oxide – O	ΔH_R, kcal/mol	EA, eV***
$^{VI}Ti^{III}O_2$	226	50	59	$2TiO_2 = Ti_2O_3 + O$ $Ti^{4+}[Ar] \rightarrow Ti^{3+}[Ar]3d^1$ $Ti^{4+} + e = Ti^{3+}$, E_0=-0.04v	87	1.59
$^{V}V_2^{II}O_5$	378	92	43	$V_2O_5 = V_2O_3 + O_2$ $V^{5+}[Ar] \rightarrow V^{3+}[Ar]3d^2$	80	-
$^{VI}Mn^{III}O_2$	125	28	20	$2MnO_2 = Mn_2O_3 + O$ $Mn^{4+}[Ar]3d^3 \rightarrow Mn^{3+}[Ar]3d^4$	20	2.06
$^{VI}Fe_2{}^{IV}O_3$	197	38	33	$Fe_2O_3 = 2FeO + O$ $Fe^{3+}[Ar]3d^5 \rightarrow Fe^{2+}[Ar]3d^6$ $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$, E_0=0.77v	68	3.06
$^{IV}Cu^{IV}O$	37	7	19	$2CuO = Cu_2O + O$ $([Cu^{3+}\text{-}O]^+ = [Cu^{2+}\text{-}O])$ $Cu^{2+}[Ar]3d^9 \rightarrow Cu^+[Ar]3d^{10}$ $Cu^{2+} + e = Cu^+$, E_0=0.15v	34	1.78
$^{IV}Mo^{II}O_3$	181	45	53	$2MoO_3 = Mo_2O_5 + O$ $Mo^{6+}[Kr] \rightarrow Mo^{5+}[Kr]4d^1$	-	3.17
$^{VI}Sn^{III}O_2$	140	31	-	$SnO_2 = SnO + O$ $Sn^{4+}[Kr]4d^{10} \rightarrow Sn^{2+}[Kr]4d^{10}5p^2$ $Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$, E_0=0.15v	72	-
$^{VIII}Ce^{IV}O_2$	261	49	-	$2CeO_2 = Ce_2O_3 + O$ $Ce^{4+}[Xe] \rightarrow Ce^{3+}[Xe]4f^1$ $Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$, E_0=1.61v[1]	90	-
$^{VI}W^{II}O_3$	202	51	55	$WO_3 = WO_2 + O$ $W^{6+}[Xe]4f^{14} \rightarrow W^{4+}[Xe]4f^{14}5d^2$	60	3.30
$^{VI}Bi_2{}^{IV}O_3$ BiO_2 $[BiO][BiO_3]$	140	26	-	$[Bi^{3+}O][Bi^{5+}O_3] = {}^{VI}Bi_2{}^{IV}O_3$ $Bi^{5+}[Xe]4f^{14}5d^{10} \rightarrow$ $Bi^{3+}[Xe]4f^{14}5d^{10}6p^2$	60	3.30

* from: Turova N. Ya. Reference tables on inorganic chemistry. "Khimiya", 1977; https://webbook.nist.gov/chemistry/.

** $E_{Me-O} = \Delta H^0_f (CN_o\text{-}1)/CN_o^2$

***https://webbook.nist.gov/chemistry/

It should be noted such an interesting option. With an excess of adsorbed alcohol, its chemisorption on the –Cu^+□ sites with dehydrogenation to aldehyde (or ketone) is not excluded. The mechanism may be similar to that described in [7]: an oxygen atom of alcoholic -OH group exchanges the hydrogen atom for an electron from -Cu^+ ion, forming -Cu^{2+}-O-CH_2-R species; formed H• atom attacks the C-H bond forming H_2 and aldehyde with the return of the "borrowed" electron to Cu^{2+} ion. The hydrogen will be oxidized in the presence of oxygen to water so that the total reaction (1) does not change. Known data on the oxidation of methanol to formaldehyde confirm this pathway.

What is a typical number of active sites on the oxide surface? According to the results on chemisorption of methanol on numerous individual oxides [9], the typical concentration of active sites is ~ 7 10^{14} site/cm^2 [10]. In work [11] the reasonable concentrations of active oxygen [O^*]~[Cu_{surf}] = 1.2-

2.6 site/nm^2 (1.2 - 2.6 10^{14} site/cm^2) for CuO-CeO_2 mixed oxides have been determined. The best CuCeOx–CP catalyst was capable to oxidize of CO at 60°C with rate $1.2\cdot10^{-8}$ mol CO/m^2/s, $7\cdot10^{-7}$ mol CO/g_{cat}/h, TOF = 10^{-3}–10^{-2} s^{-1} [11] that corresponds to $7.2\cdot10^{11}$ molecule/cm^2/s ($7.2\cdot10^{-3}$ molecule/ nm^2/s, TOF = $3\cdot10^{-3}$ s^{-1}) or to space yield time SYT= 5mmol/g_{cat}/h. Note, that for an industry catalyst productivity, as rule, must be higher than this SYT value. The turnover frequency TOF = $3\cdot10^{-3}$ s^{-1} means that during 1 sec the 300 sites are capable to oxidize only one molecule of CO as follows from the calculation of 2.1 10^{14} (site/cm^2) / $7.2\cdot10^{11}$ (molecule/cm^2/s) = 300 site s/molecule.

It's possible to calculate the collisions number of CO with the active sites in the experiment performed in [11]: 333 K, 1 vol% CO at normal pressure (partial P_{CO} = 10^{-1} bar [N/cm^2]), using Hertz-Knudsen formula $F = P/(2\pi mkT)^{1/2} = P\,N_A/(2\pi MRT10^{-3})^{1/2}$ [molecules/cm^2/s], where N_A – 6.02 10^{23} Avogadro number [molecules/g-mol)], P -partial pressure [N/cm^2], M=mN_A molecular weight [g/mol], R= 8.3 [J/(mol K]. Calculated collisions $F_{CO\text{-}Cu}$= $2.7\cdot10^{22}$ $P_{CO}/[Cu_{surf}]$ = $2.7\cdot10^{21}/2\cdot10^{14}$ ~ 10^7 [CO collisions/site/s]. This calculation demonstrates the possibility of proceeding TPR reaction of absorbed cyclohexanol with the Me-O• sites even under 10^{-3} Tor vacuum (P ~ 10^{-6} bar) when the collision number exceeds the [Me-O•] sites by 2-3 orders.

The observed in [11] CO oxidation rate was $7.2\cdot10^{11}$ molecules/cm^2/s, i.e. the proportion of active, reacting CO molecules is $N^*/N = 7.2\cdot10^{11}/3\cdot10^{21} \sim 2\cdot10^{-10}$. By Boltzmann distribution, $N^*/N = e^{-E/RT}=2\cdot10^{-10}$, and the active CO molecules must have the energies $E \geq RT\ \ln 2\cdot10^{10} \sim 11$ kcal/mol, significantly exceeding average thermal energy of molecules $\varepsilon = 3/2\cdot RT \sim 1$ kcal/mol at 333 K.

Mixed oxides

As known, slow desorption of reaction product is capable to brake oxidizing reaction, and for a selective catalyst must observe "consistency between the rates of formation and desorption of oxidized product" [5]. In the case of gas-phase alcohol oxidation, reaction temperatures > 150°C are suitable for the quick desorption of formed aldehydes (ketones). Therefore, a question on the synthesis of oxide systems capable of effectively releasing active oxygen at 150-200°C is greatly actual. We have used the way for search of active mixed oxides based on a decrease in the coordination number of O^{2-} ions (CN_O) in the framework of mixed oxide in comparison with individual active oxide. At that, the bond Me^{n+}-O• in the surface species could be weakened, and the oxidation reaction accelerated. An O^{2-} ion has different coordination numbers in oxide lattices equal to 4 (sp^3-hybridization, CuO), 3 (sp^2, TiO_2), or 2 (sp, WO_3). Decreasing CN_O formally leads to increasing electron density on O^{2-} ion, that should weaken Me-O bond. For instance, the formation of copper tungstate by formal reaction $^{IV}Cu^{IV}O + {}^{VI}W^{II}O_3 \rightarrow {}^{IV}Cu^{VI}W^{8/3}O_4$ decreases formal CN^f_O from 4 to 8/3 in comparison with CuO, but increases one from 2 to 8/3 according to WO_3. The formal CN_O value is calculated from an electrical neutrality of the lattice: $(2^+/4) + (6^+/6) + 2\,(2^-/CN^f_O) = 0$, whence CN^f_O =8/3. Obviously, the O^{2-} ions are characterized by the integer CN_O= 2 or 3. The proportion of $^{II}O^{2-}$ions (X) with CN_O=2 is calculated from the equality 2X + 3(1-X) = 8/3, whence X =1/3, and the proportion of $^{III}O^{2-}$ions is 2/3. Then, a probability of the ^{IV}Cu-^{II}O –^{VI}W (bond) species formation in $CuWO_4$ lattice is equal W=1/2 1/3 =1/6, i.e. [^{IV}Cu- ^{II}O –^{VI}W] ≤ 1/6 [Cu_Σ^{2+}]. With existence of such species on the surface, the –Cu_s-^{II}O• sites could be more active in comparison with pure CuO.

In work [12] the crystalline dark gray $CuWO_4$ samples from copper nitrate and sodium tungstate have been obtained as effective photocatalyst (E_g ~ 2.2 eV). In calculated lattice, the double [CuO_4] squares and [WO_6] octahedrons are present [12], i.e. Cu^{2+} and W^{6+} ions keep their coordination numbers in the structure of mixed oxide. Also, the proportion of ^{IV}Cu-^{II}O – ^{VI}W structures in the lattice is equal to 1/3 [12].

In Fig. 2 and Table 3 the results of testing mixed oxides supported by alumina are presented. All prepared mixed oxides, including CuO-WO_3/Al_2O_3, are more active in comparison with individual supported oxides (Table 1, 3). Quite unexpected for us were the successful combinations of Bi_2O_3 and MoO_3 with SnO_2, and WO_3 and MoO_3 with CuO (Fig. 2, Table 3). We also managed to synthesize a quite good composition of CuO-CrO_3 on Al_2O_3 that oxidizes cyclohexanol into cyclohexanone at 110°C without its dehydration in fact (Fig. 2). Also, this sample catalyzes the oxidation of ethylene glycol – methanol vapour mixture into methyl glycolate at 200°C with high selectivity [14].

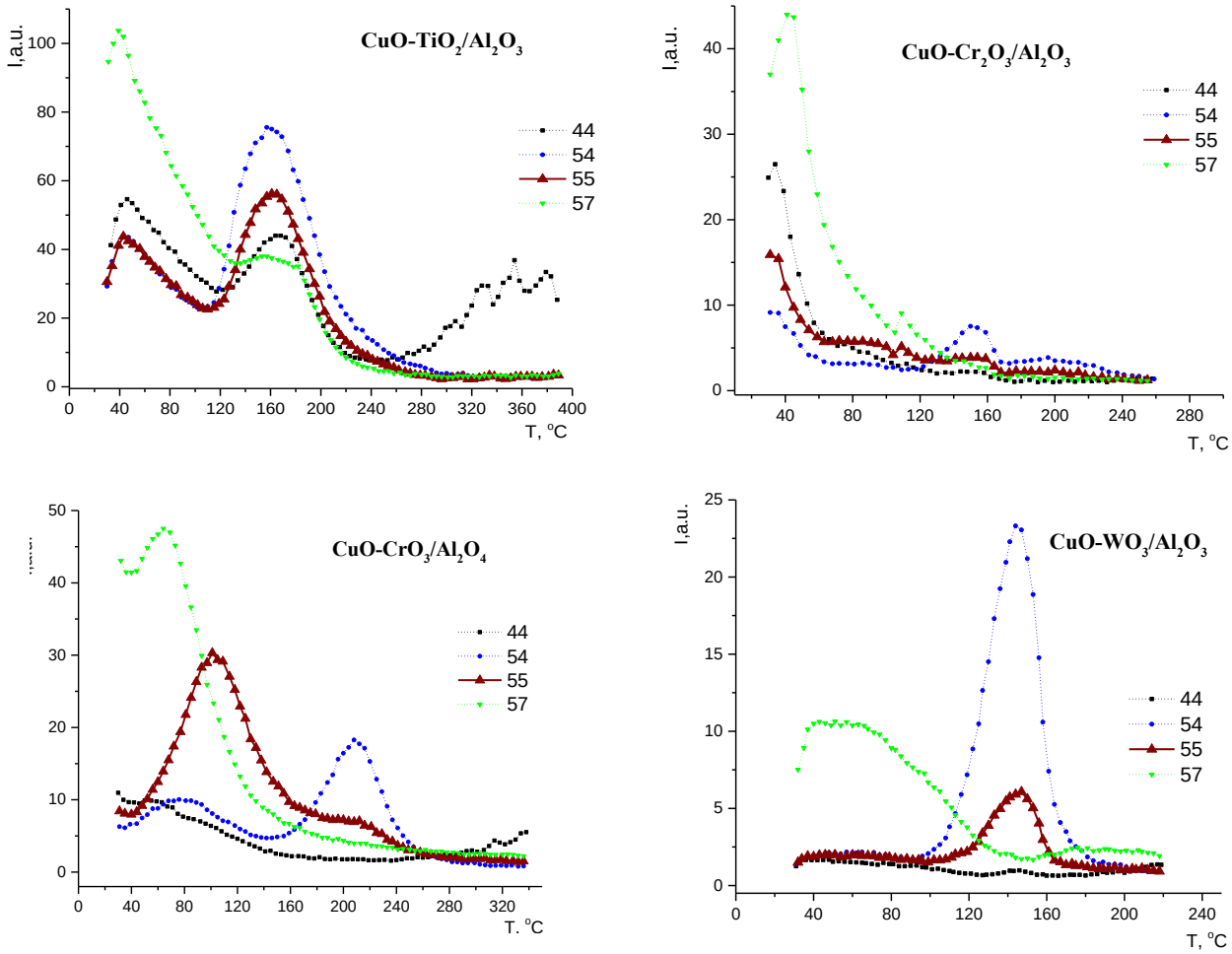


Fig.2. TPR profiles of cyclohexanol oxidation on mixed supported oxides: 44 a.u.m. – CO_2; 54 a.u.m. – cyclohexene; **55 a.u.m. – cyclohexanone**; 57 a.u.m. - cyclohexanol.

Table 3. **Temperatures of peak formation of cyclohexanone (T_m^{55}) and cyclohexene (T_m^{55}) from cyclohexanol adsorbed on mixed supported oxides**

Sample	T_m^{55}, °C	T_m^{54}, °C	T^{44}, °C *
$CuO\text{-}TiO_2/Al_2O_3$	160	160	>240
$CuO\text{-}Cr_2O_3/Al_2O_3$	155	155	>260
$CuO\text{-}CrO_3/Al_2O_3$	110	210	>260
$CuO\text{-}Fe_2O_3/Al_2O_3$	140	140	>250
$CuO\text{-}MoO_3/Al_2O_3$	200	200	>240
$CuO\text{-}WO_3/Al_2O_3$	150	150	>200
$MoO_3\text{-}SnO_2/Al_2O_3$	150	150	>270
$Bi_2O_3\text{-}SnO_2/Al_2O_3$	165	165	>250

*) temperature of CO_2 formation

The TPR experiments show that $CuO\text{-}Cr_2O_3/Al_2O_3$ sample with spinel structure of supported $CuCr_2O_4$ ($[CuO_4]^{6-}$ tetrahedra) is more active in cyclohexanol oxidation (T_m^{55} =155°C) than CuO/Al_2O_3 with flat $[CuO_4]^{6-}$ squares (T_m^{55} = 235°C) (Table 1, 3). Ion Cu^{2+} has 9 electrons at 3d level, and for forming 4 σ-bonds in square of $[CuO_4]^{6-}$ are suitable $3d_{x2-y2}$, 4s and $4p_x$, $4p_y$ orbitals [13]. For forming $[CuO_4]^{6-}$ tetrahedron the 4s and $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ orbitals of Cu^{2+} are suitable only [13]. An O^{2-} ion with 8 electrons at 2s, 2p levels forms 4 equal σ-bonds at sp^3-hybridization. The electrons density is shifted to more electronegative oxygen atoms. As energy of 4p level is higher than 3d one [13], the Cu_{sq} –O bond is stronger than Cu_{tetr}–O according to the experiment (Table 3).

Conclusions

TPR method with mass-spectrometric control of reaction products is useful for the study of oxidizing reactions on oxides. Some individual oxides supported on alumina and silica oxidize cyclohexanol into cyclohexanone at 130 – 240°C. Their activity decreases in the following order: MoO_3/Al_2O_3 > V_2O_5/SiO_2 > Fe_2O_3/Al_2O_3 > Bi_2O_5/Al_2O_3 > TiO_2/SiO_2 ≈ CeO_2/Al_2O_3 > TiO_2/Al_2O_3 > SnO_2/Al_2O_3.

Some mixed oxides, especially $CuO\text{-}CrO_3/Al_2O_3$, $CuO\text{-}MoO_3/Al_2O_3$, $MoO_3\text{-}SnO_2/Al_2O_3$, $Bi_2O_3–SnO_2/Al_2O_3$, are more active in the cyclohexanol oxidation and could be applied for selective oxidation of other alcohols including glycerol and ethylene glycol. In search of a suitable catalyst, a coordination number of O^{2-} as well as Me^{n+} ions in oxide framework could be taken into account.

References

1. Wolkenstein Th. Electronic processes on the surface of semiconductors during chemisorption. Nauka. Moskow. 1987. 432. [in Russian].
2. Centi G., Cavani F., Trifiro F. Selective oxidation by heterogeneous catalysis. Kluwer, Academic Plemiun publishers. New York. 2001.
3. Haber J. 14.11.1 Fundamentals of Hydrocarbon Oxidation. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2008.
4. Lee E.L., Wachs I.E. Use of Oxide Ligands in Designing Catalytic Active Sites. in Design of Heterogeneous Catalysts Ed. Ozkan U.S. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2009. p. 1-24
5. Panov G.I., Starokon E.V., Ivanov D.P., Pirutko L.V., Kharitonov A.S. Active and super active oxygen on metals in comparison with metal oxides. *Catalysis Rev*. 2021. **63**(4) 597-638.
6. Brei V.V., Mylin A.M. Oxidation of alcohols over cerium-oxide catalyst: correlation between the activation energy of the reaction and the chemical shift δ (R^{13} COH). *Ukrainian chem. J*. 2019.**85**(8). 66-72.
7. Brei V.V., Mylin A.M. Dehydrogenation of alcohols on copper catalyst: correlation between activation energy of the reaction and the chemical shift δ (R^{17}OH). *Ukrainian chem. J*. 2017. **83**(8). 105-110.
8. Popovsky V.V., Boreskov G.K., Muzykantov V.S., Sazonov V.A., Shubnikov S.G. Oxygen binding energy and catalytic activity of some oxides. *Kinetics and catalysis*. 1969. **10**(4). 787-795. [in Russian].
9. Badlani M., Wachs I.E. Methanol: a ‘‘smart” chemical probe molecule. *Catal. Letters.*2001. **75.** 137–149.
10. Wachs I.E. Number of surface sites and turnover frequencies for oxide catalysts. *J. Catal.* 2022. **405**. 462–472.
11. Polster C.S., Nair H., Baertsch C.D. Study of active sites and mechanism responsible for highly selective CO oxidation in H_2 rich atmospheres on a mixed Cu and Ce oxide catalyst. *J. Catal*. 2009. **266**. 308–319.
12. Xie X., Liub M., Wang C., Chen L., Xu J., Cheng Y., Dong H., Lu F., Wang W.-H., Liu H., Wang W. Efficient photo-degradation of dyes using $CuWO_4$ nanoparticles with electron sacrificial agents: A combination of experimental and theoretical exploration. *RSC Advances*, 2016. **6**. 953–959.
13. Gray H.B. Electrons and chemical bonding. W.A. Beniamin, Inc., New York, Amsterdam, 1965.
14. Varvarin A.M., Levytska S.I., Mylin A.M., Zinchenko O.Yu., Brei V.V. Vapor-phase oxidation of ethylene glycol methanolic solution into methyl glycolate over Cu-containing catalysts. *Catalysis and Petrochemistry*. 2022. **N 33**. 59-65.

Надійшла до редакції 17.08.2022 р

Окиснення на поверхні оксидів: термопрограмоване окиснення циклогексанолу

Володимир В. Брей, Світлана І. Левицька, Світлана В. Прудіус

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13; Київ, 03164, Україна
brei@ukr.net

Метод термопрограмованої реакції (ТПР) з мас-спектрометричним контролем продуктів застосовано для дослідження реакції окиснення циклогексанолу до циклогексанону на індивідуальних та змішаних оксидах, нанесених на γ-Al_2O_3 та силікагель. В зареєстрованих ТПР профілях окиснення циклогексанолу температура макси-мальної швидкості утворення циклогексанону (55 а.о.м.) змінюється від 125°С для MoO_3/Al_2O_3 до 235°С для менш активного CuO/Al_2O_3, що відповідає зміні енергії активації реакції від 19.9 до 25.4 ккал/моль. В ТПР мас-спектрах спостерігаються також піки утворення циклогексену (54, 67 а.о.м.), як продукту дегідратації циклогесанолу, та CO_2 (44 а.о.м.), як продукту його повного окиснення за температур > 200°С. Каталітична активність нанесених індивідуальних оксидів щодо утворення циклогексанону зменшується в ряду $MoO_3/Al_2O_3 > V_2O_5/SiO_2 > Fe_2O_3/Al_2O_3 > Bi_2O_5/Al_2O_3 > TiO_2/SiO_2 \approx CeO_2/Al_2O_3 > TiO_2/Al_2O_3 > SnO_2/Al_2O_3$. Оскільки «реакційний» кисень в умовах нашого ТПР експерименту може постачатись тільки граткою оксиду, їх активність обумовлюється різною енергією поверхневих Ме – О зв'язків. Запропоновано підхід до пошуку змішаних активних оксидів, що базується на зменшенні координаційного числа іонів O^{2-}, який підтверджено на прикладі $CuO\text{-}WO_3/Al_2O_3$ каталізатора. Встановлено, що змішані оксиди, нанесені на γ-Al_2O_3, особливо, $CuO\text{-}CrO_3/Al_2O_3$, $CuO\text{-}MoO_3/Al_2O_3$, $MoO_3\text{-}SnO_2/Al_2O_3$ та $Bi_2O_3–SnO_2/Al_2O_3$, є більш активними в $C_6H_{12}O + 1/2O_2 \rightarrow C_6H_{10}O + H_2O$ окисненні. Слід зазначити, що синтезований $CuO\text{-}CrO_3/Al_2O_3$ каталізатор забезпечує утворення циклогексанону практично без побічної дегідратації циклогексанолу і може застосовуватись для окиснення етиленгліколю з метанолом до метилгліколату. ТПР експеримент показує, що $CuO\text{-}Cr_2O_3/Al_2O_3$ з шпінельною структурою нанесеного $CuCr_2O_4$ ($[CuO_4]^{6-}$ тетраедри, Cu^{2+} $4s4p^3$-гібридизація) є більш активним в окисненні циклогексанолу (T_m^{55} =155°С), ніж CuO/Al_2O_3 з пласкими $[CuO_4]^{6-}$ квадратами, Cu^{2+} $3d4s4p^2$-гібридизація (T_m^{55} =235°С). Це пояснюється меншою енергією Cu-O зв'язків при $4s4p^3$-гібридизації іонів Cu^{2+}.

Ключові слова: гетерогенний каталіз, окиснення на оксидах, нанесені каталізатори, змішані оксиди

УДК 541.128.13
https://doi.org/10.15407/kataliz2022.33.010

Розроблення каталізаторів одержання вищих вуглеводнів з діоксиду вуглецю

Андрій І. Трипольський

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
проспект Науки, 31, Київ-28, 03028 Україна; atripolski@gmail.com

Стаття присвячена розробці каталізатора синтезу вищих вуглеводнів з діоксиду вуглецю та водню. Перетворення парникового газу CO_2 в хімічні речовини з доданою вартістю сприяє не тільки вирішенню екологічних задач, а й отриманню цінного палива. Каталізатори, що є активними в реакції гідрування CO, зазвичай активні і в гідруванні CO_2. Найбільшу активність в процесі гідрування діоксиду вуглецю виявляють перехідні метали, в присутності яких утворюється в основному метан та невелика кількість монооксиду вуглецю. Вивчення кінетики реакції гідрування діоксиду вуглецю дозволило встановити механізм процесу в присутності перехідних металів і виявити безперспективність використання таких каталітичних систем для синтезу вуглеводнів шляхом проміжного утворення монооксиду вуглецю. В роботі показано, що більш ефективним методом синтезу вищих вуглеводнів може бути процес гідрування діоксиду вуглецю у метанол, з його подальшою дегідратацією. Синтез метанолу з газових сумішей H_2, CO та CO_2 різного складу у присутності промислових каталізаторів відбувається за одним макроскопічним маршрутом, відновлення CO_2, і супроводжується зворотною реакцією водяного зсуву. Тому газові суміші різного складу можуть бути використані як сировина для виробництва метанолу. Базуючись на власних та літературних даних було встановлено закономірності реакції гідрування діоксиду вуглецю, що дозволило розробити складний каталізатор синтезу вищих вуглеводнів з діоксиду вуглецю та водню. Запропонований каталізатор поєднує властивості каталізаторів синтезу оксигенатів з діоксиду вуглецю, та процесів отримання вуглеводнів з метанолу та інших спиртів. Проведено синтез вищих вуглеводнів з переважним вмістом вуглеводнів розгалуженої будови на розробленому біфункціональному каталізаторі та відпрацьовані умови проведення процесу.

***Ключові слова*:** діоксид вуглецю, гідрогенізація, вищі вуглеводні, біфункціональний каталізатор

Діоксид вуглецю є відходом сучасних технологій, який утилізується лише в незначній мірі. Перетворення парникового газу CO_2 в хімічні речовини і паливо з доданою вартістю не тільки сприяє скороченню викидів CO_2, але і забезпечує отримання цінного палива і, таким чином, підвищує енергетичну безпеку в світлі виснаження викопних ресурсів і коливання цін на нафту [1-4]. Перетворення CO_2 в насичені вуглеводні в наш час розглядається для збалансування потенційної надлишкової потужності, що виникає в результаті коливань виробництва електроенергії з відновлюваних первинних джерел. Отриману при цьому надлишкову електроенергію, пропонується використовувати для електролізу води для вироблення H_2. Активація CO_2 та його гідрогенізація до вуглеводнів або спиртів є складним завданням, оскільки CO_2 є термодинамічно стабільною та хімічно інертною молекулою [5]. Слабка адсорбція молекули CO_2 сприяє швидкій гідрогенізації поверхнево-адсорбованих проміжних продуктів, що призводить до утворення метану і зниження приросту ланцюга [6]. Більшість дослід- жень на сьогоднішній день присвячено в основному селективному утворенню з CO_2 таких продуктів таких як CO [5, 6], CH_3OH [7-9], HCOOH [10], CH_4 [11] та C_2-C_4 олефінів [12, 13], в той час як одержанню вищих вуглеводнів з діоксиду вуглецю приділяється мало уваги [14, 15].

CO_2 може бути відновлено до вуглеводнів двома шляхами. Перший шлях (CO_2- FTS), це відновлення CO_2 до CO (т.зв. зворотна реакція водяного зсуву) і подальше гідрування CO до вуглеводнів (синтез Фішера-Тропша) [16]. Другий шлях - передбачає проміжне утворення метанолу [17]. Перший шлях технологічно біль простий, але при цьому основними продуктами є CO та легкі парафіни [18]. Вуглеводні бензинової та гасової фракцій, як правило, виробляються або з синтез-газу через процес Фішера-Тропша, або з метанолу - MTG процес [19]. Процес синтезу вуглеводнів бензинової та дизельної фракцій шляхом прямої гідрогенізації CO_2 на даний час не реалізований у промисловому масштабі.

Відомо, що каталізатори, що є активними в реакції гідрування CO, зазвичай активні і в гідруванні CO_2. Кращими каталізаторами процесу гідрування діоксиду вуглецю є каталізатори на основі перехід-

них металів: нікель, кобальт, залізо. Найбільш вивченим каталізатором гідрування CO_2 є нікель, на якому вперше була здійснена реакція гідрування діоксиду вуглецю. У 1902 році Сабатьє та Сандерсон [20] встановили, що на відновленому нікелі стехіометрична суміш діоксиду вуглецю з воднем взаємодіє з достатньою швидкістю за температури 230°С з утворенням метану та води, а за 300°С гідрування перебігає досить швидко.

Вивченню процесу гідрування діоксиду вуглецю в присутності каталізаторів на основі Ni присвячено багато робіт. В роботі [21], в якій вивчено активність нікелю, нанесеного на різні носії; максимальну активність виявляє Ni, нанесений на Cr_2O_3. На основі нікель-хромового контакту розроблено каталізатор для очистки азотно-водневої суміші від домішок CO_2 у процесі синтезу NH_3 [22].

Каталізатори на основі Co проявляють меншу активність ніж нікелеві. Продуктами реакції гідрування CO_2 на Co-каталізаторах можуть бути метан і монооксид вуглецю [23]. Залізо є також активним в реакції гідрування CO_2, при цьому виявляє високу селективність за вуглеводнями C_{2+}, у порівнянні з іншими каталізаторами на основі перехідних металів [24]. Активними є також каталізатори на основі металів платинової групи. У роботі [25] вивчено активність та селективність родію, нанесеного на оксиди металів: Al_2O_3, MgO, Nb_2O_5, ZrO_2, TiO_2. Показано, що на каталізаторах Rh/MgO та Rh/ZrO_2, утворюється головним чином метан. На Rh/Al_2O_3 та Rh/Nb_2O_5 одночасно з метаном виявлено утворення монооксиду вуглецю. На інших каталізаторах, окрім цих продуктів, спостерігали також утворення метанолу.

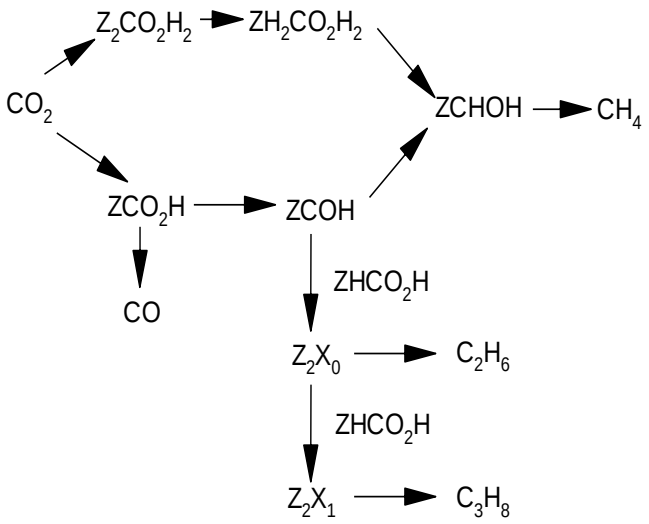
Нанесені каталізатори на основі платини [26] також сприяють утворенню метану та метанолу. Найбільшу активність виявляють каталізатори Pt/Nb_2O_5 та Pt/ZrO_2.

На підставі даних роботи [27] можна скласти такий ряд активності металевих каталізаторів, нанесених на Al_2O_3, в реакції гідрування діоксиду вуглецю: Ni > Rh > Ru > Cu > Pt > Pd > Re. В присутності нікелю та родію продуктом є метан. На Cu утворюється тільки монооксид вуглецю, на інших каталізаторах поряд з CH_4 утворюється також CO.

Не дивлячись на досить велику кількість досліджень в літературі немає єдиної точки зору на механізм гідрування діоксиду вуглецю. Більшість авторів вважає, що метанування CO_2 відбувається через його дисоціативну адсорбцію до CO і атомарного кисню, подальші стадії співпадають зі стадіями гідрування CO, не підтверджуючи це експериментальними даними.

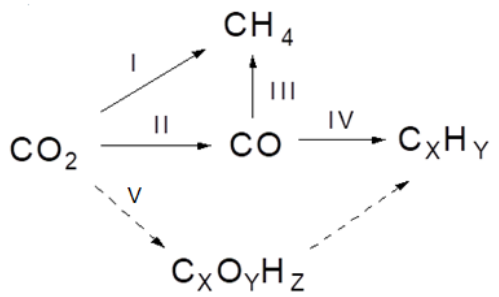
Нами досліджено детальний механізм гідрування діоксиду вуглецю на каталізаторах на основі перехідних металів VIII групи, який обґрунтовано за допомогою адсорбційного, ІЧ-спектроскопічного та кінетичного методів [28-33]. Дослідження адсорбції CO_2 на перехідних металах методами гравіметрії та ІЧ-спектроскопії в умовах, близьких до умов каталізу, встановлено, що на всіх досліджених каталізаторах адсорбція CO_2 на металі не відбувається, а CO_2 адсорбується на носії у вигляді поверхневого карбонату. В той же час, у присутності H_2 діоксид вуглецю взаємодіє з металом. Таким чином, CO_2 взаємодіє з поверхнею перехідних металів, попередньо насичених воднем, з утворенням поверхневих комплексів, до складу яких входить водень [33].

За результатами досліджень кінетики реакцій гідрування діоксиду вуглецю та адсорбції вихідних реагентів на перехідних металах запропоновано ударний (за CO_2) механізм для каталізаторів на основі перехідних металів [30-32]. Утворення метану в процесі гідрування діоксиду вуглецю може відбуватися за різними схемами: послідовно, паралельно або паралельно-послідовно. Було встановлено, що збільшення концентрації CO в реакційній суміші призводить до появи в продуктах реакції гомологів метану (C_{2+}), причому швидкість утворення вуглеводнів C_{2+} не залежить від концентрації CO_2. Співставлення швидкостей метанування CO_2 та CO показало, що швидкість утворення CH_4 з CO_2 вища, ніж з CO. Таким чином утворення метану і монооксиду вуглецю з діоксиду вуглецю відбувається за різними маршрутами. Згідно з першим маршрутом з діоксиду вуглецю утворюється тільки метан без проміжного утворення CO. Монооксид вуглецю утворюється тільки по другому кінетично незалежному маршруту, в подальшому CO або десорбується в газову фазу, або по третьому маршруту гідрується у вуглеводні. На основі механізму отримана кінетична модель процесу гідрування, яка адекватно описує всі одержані експериментальні дані. Механізм гідрування CO_2 в загальному вигляді описується схемою:



Дослідження процесу гідрування CO_2 у присутності каталізаторів на основі перехідних металів дозволило встановити [33], що синтез метану із CO_2 відбувається за двома незалежними маршрутами:

- безпосередньо з діоксиду вуглецю (I) або
- через проміжне утворення монооксиду вуглецю (II, III).



Синтез гомологів метану перебігає тільки по другому маршруту тобто через проміжне утворення CO (II, IV). Синтез вищих вуглеводнів прямим шляхом є малоефективним, оскільки швидкість стадії метанування CO_2 більша ніж швидкість зворотної реакції водяного зсуву (стадія II). Термодинамічна ймовірність утворення метану з CO_2 значно вища ніж з CO [28] (табл.1). В той же час, як випливає з даних таблиці 1, термодинамічна вірогідність утворення метанолу з діоксиду вуглецю достатньо висока за низьких температур.

Таблиця 1. **Значення стандартних змін енергій Гіббса (ΔG_r) та константи рівноваги (K_{Pi}) реакцій CH_4, CO і метанолу з діоксиду вуглецю.**

Реакції	Розрахункові параметри	Температура, K					
		300	400	500	600	700	800
(I)	ΔG_r^0, кДж/моль	-113.35	-95.31	-76.05	-55.97	-35.13	13.89
	K_P, атм$^{-2}$	$5.6\cdot10^{19}$	$2.8\cdot10^{12}$	$8.9\cdot10^{7}$	$7.5\cdot10^{4}$	$4.2\cdot10^{2}$	8.1
(II)	ΔG_r^0, кДж/моль	9.10	8.31	7.06	4.98	2.61	0.66
	K_P	0.026	0.082	0.183	0.368	0.638	0.905
(V)	ΔG_r^0, кДж/моль	3,60	24,50	41,50	60,50	82,60	107,80
	Kp, (атм)$^{-2}$	$2,4\cdot10^{17}$	$6,3\cdot10^{11}$	$4,6\cdot10^{2}$	$5,4\cdot10^{-2}$	$6,9\cdot10^{-7}$	$9,2\cdot10^{-8}$

Отже, синтез вищих вуглеводнів є більш ефективним через утворення метанолу в якості проміжної сполуки з використанням поліфункціональних каталізаторів. Процес синтезу вуглеводнів через кисневмісні сполуки (метанол та вищі спирти), які можна дегідратувати до вуглеводнів достатньо добре вивчено [34].

Синтез метанолу з синтез-газу один з найбільш відпрацьованих промислових процесів, які перебігають у присутності оксидних каталізаторів [35]. Встановлено [36-38], що на оксидних каталізаторах, зокрема на мідних, синтез метанолу відбувається через утворення діоксиду вуглецю, який присутній у вихідній суміші або утворюється за реакцією водяного зсуву. Таким чином, синтез метанолу з газових сумішей H_2, CO та CO_2 у присутності промислових каталізаторів відбувається за одним макроскопічним маршрутом відновлення CO_2, і супроводжується реакцією конверсії CO з водою. З цього випливає, що газові суміші H_2, CO та CO_2 (також за повної відсутності CO включно) можуть бути використані для виробництва метанолу.

Для синтезу метанолу [35,39] зазвичай використовують оксидний цинкхромовий каталізатор ($ZnO\text{-}Cr_2O_3$), який проявляє невисоку активність за температури (350-450°C) і тиску (25-75МПа). Було розроблено більш активний каталізатор на основі цинку та міді, нанесених на оксиди алюмінію або хрому. Умови синтезу на такому каталізаторі більш м'які [35]: температура 250-300°C, тиск 4-6 МПа. Сучасні промислові установки синтезу метанолу базуються виключно на використанні мідно-цинкхромового каталізатору. У присутності промислового каталізатора забезпечується вміст метанолу в органічній частині сирцю - 99.6-99.8% [35].

Оскільки кінцевою метою було одержання вуглеводнів, а метанол є тільки проміжною сполукою, досягнення максимальної селективності за метанолом на першій стадії процесу не є обов'язковим. Можна передбачити, що утворення поряд з метанолом вищих спиртів може призвести до росту

селективності процесу в цілому по вуглеводнях, оскільки вищі спирти відновлюються до вищих вуглеводнів значно легше.

Відомо [40], що на базі синтезу метанолу розроблено каталізатори синтезу вищих спиртів, або точніше синтезу метанолу з підвищеним виходом вищих спиртів. Фірма "Vulkan" (США) здійснила модифікований метанольний процес на каталізаторі ZnO-Cr_2O_3-K_2O за тиску 1.5 МПа і температури 300-420°С. Продукт складався на 10-20% зі спиртів C_{2+}. Фірма "Snam-Progetti" (Італія) в 1980 році запатентувала подібний процес на тому самому каталізаторі, але за тиску 26 МПа. Продукт містив 20-30% спиртів C_{2+}. В залежності від каталізатора і умов проведення процесу одержують метанол з низьким (3-5%) і високим (30-60%) вмістом спиртів C_{2+}. Розроблено процес [41,42] з використанням багатокомпонентного каталізатора, що містить Cu, Co та K_2O з добавками Al, Cr, Zn, Fe, V, Mn. Залежно від співвідношення компонентів можна одержувати продукт з вмістом 10-60% спиртів C_{2+} за таких умов: тиск 6-10 МПа, температура 260-320°С та об'ємна швидкість 3000-6000 год$^{-1}$. Аналогічний процес розроблено на основі Zn-Cr-K_2O каталізатора з домішками різних модифікаторів [43].

Перетворення метанолу в вуглеводні C_{2+} можливе в присутності каталізаторів кислотної природи [35, 44]. Селективний синтез вуглеводнів C_{2+} з метанолу у присутності каталізаторів на основі цеолітів ZSM-5 було вперше розроблено фірмою "Mobil" [35, 43,44,45]. Було підібрано цеоліти, які каталізують селективне перетворення метанолу за температури 370°С і тиску 1.5 МПа у суміш аліфатичних та ароматичних вуглеводнів переважно бензинової фракції (C_5-C_{10}).

Варіант процесу "Mobil" [46] включає дві стадії з використанням двох реакторів з нерухомим шаром каталізатора. В першому реакторі знаходиться каталізатор, на якому перебігає тільки дегідратація метанолу в диметиловий ефір. Другий реактор заповнений цеолітом ZSM-5, в якому відбувається перетворення у вуглеводні диметилового ефіру та метанолу, що не прореагував.

Виходячи з існуючих даних, можливе поєднання процесів синтезу метанолу та перетворення метанолу в вуглеводні C_{2+}. Основна проблема синтезу вуглеводнів з діоксиду вуглецю через проміжне утворення метанолу полягає у розробленні полі(бі)функціонального каталізатора для реалізації сполучених процесів в одному реакторі. Для створення ефективного каталізатора синтезу вуглеводнів паливного типу з діоксиду вуглецю нами була вибрана композиція, що містить оксиди Cu, Zn, Cr та цеоліт. Каталізатор є фізичною сумішшю каталізатора одержання вищих спиртів та цеоліту ZSM-11, модифікованого залізом шляхом іонного обміну.

Каталізатор складається з оксидів ZnO, Cr_2O_3, CuO та K_2CO_3 і цеоліту ZSM-11.

Для приготування каталізаторів застосовано два способи: метод просочення (зразки № 1-3) та метод сумісного осадження (зразки № 4-5) (табл.2).

Таблиця 2. Склад зразків каталізатора синтезу вуглеводнів з CO_2

Каталізатор	Склад, % мас.				
№ п/п	ZnO	Cr_2O_3	CuO	K_2CO_3	Fe^{3+}-ZSM-11
1	12.10	6.00	1.60	0.30	80.00
2	9.75	4.70	2.00	0.25	83.30
3	9.50	4.70	2.00	0.50	83.30
4	7.34	6.86	2.00	0.50	83.30
5	8.79	8.21	2.40	0.60	80.00

Каталізатори 1-3 готували шляхом у відповідних пропорціях розчин хромового ангідриду з порошком оксиду цинку, після чого отриману пасту висушували на повітрі за температури 100-120°С. Висушену та подрібнену масу просочували водним розчином карбонату калію на повну вологоємність, суміш ретельно перемішували та висушували на повітрі за температури 100-120°С. Висушену масу просочували суміші водним розчином азотнокислої міді на повну вологоємність за кімнатної температури. Просочення тривало 4 год, потім масу висушували на повітрі протягом 6 год за температури 100-120°С.

Цеоліт типу ZSM-11 отримували за методикою, описаною в [47], з використанням йодиду тетрабутиламмонію як темплату. Йонний обмін у цеоліті ZSM-11 натрієвої форми проводили таким чином. У 0.15 н водний розчин $Fe(NO_3)_3$ додавали суспензію цеоліту за інтенсивного перемішування. Отриману масу витримували на водяній бані при інтенсивному перемішуванні до повного випаровування води. Потім цеоліт промивали дистильованою водою (співвідношення цеоліт : вода - 1:10). Опера-

цію повторювали ще 2 рази. Кількість введеного Fe^{3+} шляхом іонного обміну складала 1.3-1.5 %мас. (у перерахунку на залізо). Потім цеоліт прожарювали при 300°С протягом 3 год. Отриманий цеоліт змішували з відповідною кількістю Zn-Cr-Cu-K суміші. Отриману механічну суміш таблетували під тиском 5000 ат у циліндрики 5х4 мм.

Зразки каталізаторів № 4, 5 готували шляхом сумісного осадження з концентрованих азотнокислих солей цинку, хрому та міді карбонатом амонію за pH=7.1.-7.4. Концентрація водних розчинів становила: азотнокислого цинку - 240-250 г/л; азотнокислого хрому - 220-230 г/л; азотнокислої міді - 210-220 г/л; карбонату амонію - 200-250 г/л. Осад відфільтровували, промивали дистильованою водою до відсутності в промивних водах іонів NO_3^-, а потім висушували за температури 110°С. Висушену Zn-Cr-Cu масу просочували водним розчином вуглекислого калію (7-8 % мас.) за кімнатної температури. Одержану масу сушили на повітрі протягом 10 год. Далі висушений порошок змішували з модифікованим іонами Fe_3^+ цеолітом ZSM-11.

Випробування каталізаторів гідрування діоксиду вуглецю до вищих вуглеводнів проводили в проточній установці. Попередньо каталізатор відновлювали газовою сумішшю, яка містила водень (3% об.) та інертний газ аргон (97% об.) за 400°С, тиску 0.5 МПа та об'ємній швидкості 1000 $год^{-1}$ протягом 14 год.

Випробування каталізаторів проводили за таких умов: тиск 3 МПа; температура 340-380°С; об'ємна швидкість (w) 1500-4500 $год^{-1}$; синтез-газ із вмістом H_2 - 75% об. та CO_2 - 25% об.

У процесі випробувань основними продуктами гідрування діоксиду вуглецю у присутності каталізаторів були вуглеводні від C_1 до C_{24}, як нормальної так і ізо-будови, монооксид вуглецю та метанол. Результати випробувань наведено в таблиці 3.

Таблиця 3. **Продуктивність каталізаторів в реакції синтезу вуглеводнів з CO_2 та H_2 за умов: P = 3 МПа, T = 380 °С, H_2/CO_2 = 3, w = 1500 $год^{-1}$.**

Каталізатор	Конверсія CO_2 (Xco_2), %	Продуктивність (r), г/($г_{кат}$·год) · 10^2			
		CO	CH_3OH	вуглеводні	вуглеводні ізобудови
1	53.9	4.98	0.92	12.89	7.34
2	60.0	4.98	0.92	15.85	9.07
3	55.5	4.11	0.22	15.04	8.9
4	64.2	5.06	0.33	16.97	9.89
5	57.1	5.13	1.09	13.67	7.8

Як видно з наведених в таблиці 3 даних, усі зразки виявили досить високу каталітичну активність і продуктивність за вуглеводнями.

На рис.1, 2 наведено значення виходу вуглеводнів з числом вуглецевих атомів C_n, та виходу відповідних ізо-вуглеводнів, досягнутих в присутності каталізаторів №№ 1 -5.

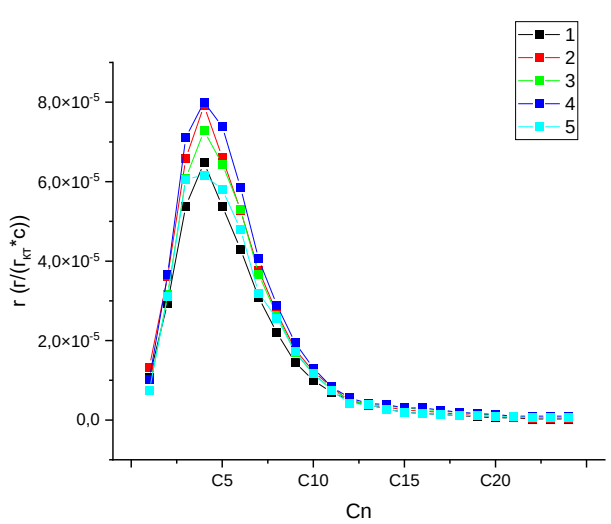


Рис. 1. Вихід вуглеводнів r(i) з числом вуглецевих атомів C_n за умов: P = 3 МПа, T = 380 °С, H_2/CO_2 = 3, w = 1500 $год^{-1}$

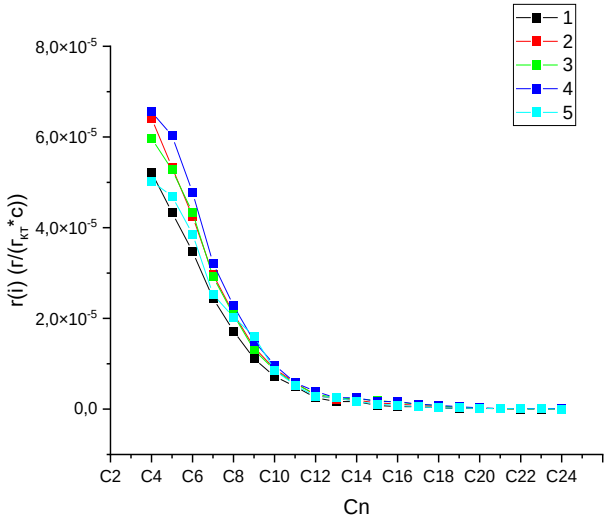


Рис. 2. Вихід ізо-вуглеводнів r(i) з числом вуглецевих атомів C_n за умов: P = 3 МПа, T = 380 °С, H_2/CO_2 = 3, w = 1500 $год^{-1}$.

Випробування показали, що кращим каталізатором гідрування діоксиду вуглецю виявився каталізатор №4, склад якого відображає брутто-формула:

$$\alpha(Zn_a\text{-}Cr_b\text{-}Cu_c\text{-}K_d\text{-}O_x)/\beta(Fe^{3+}\text{-}ZSM\text{-}11),$$

де $\alpha \approx 0.8\text{-}1.2$, $\beta \approx 4.7\text{-}5.3$, $a \approx 7\text{-}7.5$, $b \approx 6.5\text{-}7$, $c \approx 1.5\text{-}2.5$, $d \approx 0.3\text{-}0.8$. Цей каталізатор демонструє високу селективність до вуглеводнів C_5-C_{11} (78%), а також низьку селективність за CH_4 та CO. Також показано, що хімічний та кількісний склад активних компонентів і спосіб приготування каталізаторів мають вирішальне значення для регулювання селективності процесу за цільовими продуктами

Розподіл продуктів реакції гідрування CO_2 наведено в таблиці 4. Переважаючими продуктами реакції були вуглеводні C_5-C_{11}, причому більшість вуглеводнів мали розгалужену будову.

Таблиця 4. **Розподіл продуктів гідрування CO_2 (T = 380°C, w = 1500 год$^{-1}$)**

Продукти	Продуктивність	Селективність	Розгалужені вуглеводні
	г/(г$_{кат}$·с) · 10^7	S, %	%мас.
CO	132.44	22.82	
CH_3OH	8.14	1.40	
C_1-C_4	194.48	33.50	33.01
C_5-C_{11}	221.55	38.17	79.08
C_{12}-C_{18}	19.85	3.42	58.82
C_{19}-C_{24}	4.02	0.69	15.00

Результати подальших випробувань за різних температур та об'ємних швидкостей реакційної суміші наведено на рис. 3, 4. З даних, наведених на рис. 3 випливає, що із зростанням об'ємної швидкості продуктивність каталізатора суттєво знижується, при цьому розподіл вуглеводнів зміщується в сторону утворення продуктів з коротким вуглецевим ланцюгом. Аналогічна зміна розподілу вуглеводнів спостерігається за підвищення температури процесу (рис. 4), що також приводить до зростання сумарного виходу вуглеводнів.

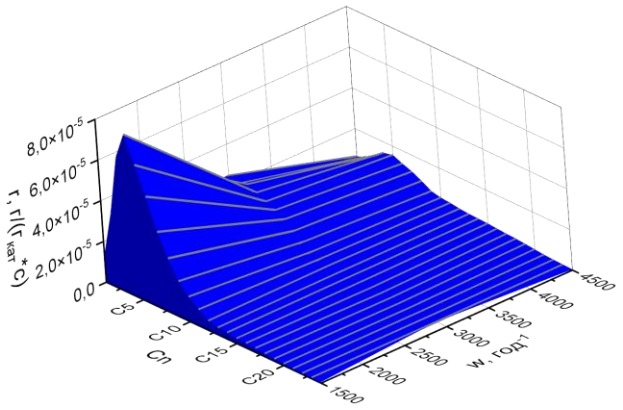


Рис. 3. Залежність виходу вуглеводнів r(i) з числом вуглецевих атомів C_n від об'ємної швидкості (w) за присутності каталізатора № 4 (P = 3 МПа, T = 360 °C, H_2/CO_2 = 3).

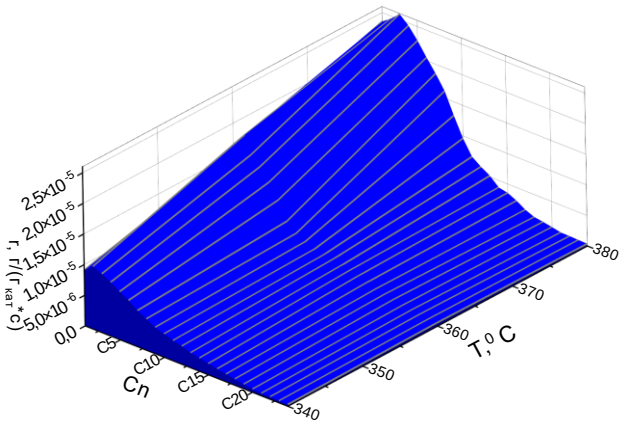


Рис. 4. Залежність виходу вуглеводнів r(i) з числом вуглецевих атомів C_n від температури (T) за присутності каталізатора № 4 (P = 3 МПа, w = 3000 год$^{-1}$, H_2/CO_2 = 3).

Таким чином, проведені нами дослідження кінетики реакції гідрування діоксиду вуглецю та встановлення механізму процесу показало, що для отримання вуглеводнів бензинової фракції використання каталізаторів гідрування на основі перехідних металів є недоцільним. Використання таких каталітичних систем дозволяє отримувати з CO_2 в якості основного продукту лише метан. Інші вуглеводні утворюються в незначній кількості. Для отримання вищих вуглеводнів було запропоновано

проводити процес гідрування діоксиду вуглецю через проміжне утворення метанолу з його подальшою дегідратацією. Реалізація такого процесу в одному реакторі потребує розробки складного біфункціонального каталізатору та оптимізації умовах проведення реакції. Спираючись на аналіз літератури та власні дослідження, розроблено ефективний біфункціональний каталізатор синтезу вищих вуглеводнів (з переважним вмістом вуглеводнів розгалуженої будови) з діоксиду вуглецю та водню. В присутності каталізатора складу: 7.34%ZnO-6.86%Cr_2O_3-2.00% CuO-0.50% K_2CO_3-83.30%(Fe^{3+}-ZSM-11) досягнуто продуктивності за вуглеводнями C_{2+} 0,17г/($г_{кат}$*год) за селективності за розгалуженими вуглеводнями 60%, та відпрацьовано умови синтезу вуглеводнів з діоксиду вуглецю.

Література

1. Olah G.A., Goeppert A., Prakash G.S. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *J. Org. Chem.*, 2008. **74**, 487-498.
2. Dorner R.W., Hardy D.R., Williams F.W., Willauer H.D. Heterogeneous catalytic CO_2 conversion to value-added hydrocarbons. *Energy Environ. Sci.*, 2010. **3**, 884-890.
3. Centi G., Quadrelli E.A., Perathoner S. Catalysis for CO_2 conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. *Energy Environ. Sci.*, 2013. **6**, 1711-1731.
4. Porosoff M.D., Yan B., Chen J.G. Catalytic reduction of CO_2 by H_2 for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities. *Energy Environ. Sci.*, 2016. **9**, 62-73.
5. Lu Q., Rosen J., Zhou Y. et al. A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction. *Nat Commun*., 2014. **5**, 3242.
6. Porosoff M.D., Yang X., Boscoboinik J.A., Chen J.G. Molybdenum carbide as alternative catalysts to precious metals for highly selective reduction of CO_2 to CO. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2014. **53** (26), 6705-6709.
7. Martin O., Martín A.J., Mondelli C. et al. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO_2 hydrogenation. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2016. **55** (21), 6261-6265.
8. Studt F., Sharafutdinov I., Abild-Pedersen F. et al. Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol. *Nature Chem.*, 2014. **6**, 320-324.
9. Graciani J., Mudiyanselage K., Xu F. et al. Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO_2. *Science*, 2014. **345** (6196), 546-550.
10. Moret S., Dyson P.J., Laurenczy G. Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media. *Nat. Commun.*, 2014. **5**, 4017.
11. Zhu Y., Zhang S., Ye Y. et al. Catalytic conversion of carbon dioxide to methane on ruthenium-cobalt bimetallic nanocatalysts and correlation between surface chemistry of catalysts under reaction conditions and catalytic performances. *ACS Catal.*, 2012. **2**, 2403-2408.
12. Mistry H., Varela A.S., Bonifacio C.S. et al. Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene. *Nat. Commun.*, 2016. **7**, 12123.
13. Wei J., Sun J., Wen Z. et al. New insights into the effect of sodium on Fe_3O_4-based nanocatalysts for CO_2 hydrogenation to light olefins. *Catal. Sci. Technol.*, 2016. **6**, 4786-4793.
14. Wang X., Yang G., Zhang J. et al. Synthesis of isoalkanes over core (Fe-Zn-Zr)-shell (zeolite) catalyst from CO2 hydrogenation. *Chem. Commun.* , 2016. **52**, 7352-7355.
15. Choi, Y.H., Jang Y.J., Park H. et al. Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels. *Appl. Catal. B Environ.*, 2017. **202**, 605-610.
16. Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2011. **40**, 3703-3727.
17. Abelló S., Montané D. Exploring iron-based multifunctional catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: a review. *ChemSusChem.*, 2011. **4** (11), 1538-1556.
18. Fujiwara M., Kieffer R., Ando H., Souma Y. Development of composite catalysts made of Cu-Zn-Cr oxide/zeolite for the hydrogenation of carbon dioxide. *Appl. Catal. A Gen.*, 1995. **121**, 113-124.
19. Marcilly C. Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals. *J. Catal.*, 2003. **216**, 47-62.
20. Sabatier P., Senderens J.B. New synthesis of methane. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, 1902. **134**, 514-516.
21. Поур В.С. Кинетика гидрирования оксидов углерода на никелевых катализаторах. *Кинетика и катализ*, 1969. **34** (4), 1217-1228.
22. Власенко В.М. Каталитическая очистка газов. Техніка, Київ, 1973. 199 с.
23. Atoguchi T., Kazusaka A., Enyo M. Механизм реакции метанирования CO_2 в присутствии нанесеных на силикогель кобальтовых катализаторов. *"Сёкубай, Catalyst"* 1989. **31** (6), 409-412.
24. Le M.D., Lee J.-F., Chang C.-S. Catalytic behavior and phase composition change of Fe iron

catalyst in hydrogenation of carbon dioxide. *J.Chem. Eng. Jap.,* 1990. **23** (2), 130-136.
25. Иноуэ Т., Иэука Т., Хаттори Х., Танабе К. Реакция каталитического гидрирования CO_2 в присутствии Rh, нанесеного на оксиды металлов. *"Сёкубай, Catalyst"* 1987. **29** (2), 210-219.
26. Inoue T., Iizuka T. Hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over supported platinum catalysts. *J.Chem.Soc. Faraday Trans.*, 1986. **82** (6), 1681-1686.
27. Nozaki F., Sodesawa T., Satoh S., Kimura K. Hydrogenation of carbon dioxide into light hydrocarbons at atmospheric pressure over $RhNb_2O_5$ or $CuSiO_2$- $RhNb_2O_5$ catalyst. *J. Catal.*, 1987. **104** (2), 339-346.
28. Трипольский А.И., Павленко Н.В., Одноволик В.И. Каталитические свойства переходных металлов в реакциях гидрирования диоксида углерода. *Укр. хим. журн.*, 1994. **60** (12), 827-833.
29. Трипольский А.И., Павленко Н.В., Одноволик В.И., Тельбиз Г.М. Кинетика и механизм гетерогенно-каталитического гидрирования диоксида углерода до метана на переходных металлах. *Укр. хим. журн.*, 1995. **61** (2), 31-38.
30. Трипольский А.И., Одноволик В.И., Павленко Н.В. Кинетика и механизм совместного образования метана и монооксида углерода в реакции гетерогенно-каталитического гидрирования диоксида углерода на переходных металлах. *Укр. хим. журн.*, 1995. **61** (5), 22-27.
31. Одноволик В.И., Трипольский А.И., Павленко Н.В., Тельбиз Г.М. Механизм и кинетика образования монооксида углерода. *Укр. хим. журн.*, 1995. **61** (10), 100-104.
32. Tripolsky A.I., Odnovolik V.I., Pavlenko N.V. Mechanism and kinetics of CO and hydrocarbons formation in heterogeneous catalytic hydrogenation of carbon dioxide on transition metals.*Theoretical and Experimental Chemistry*, 1996. **32** (2), 93-98.
33. Tripolsky A.I., Odnovolik V.I., Pavlenko N.V. Mechanism of hydrogenation of carbon dioxide and the relationships governing the selection of heterogeneous catalysts for these reactions. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1996. **32** (3), 114-124.
34. Кайма В. Катализ в Сі-химии. Химия, Ленинград, 1987. 295 с.
35. Леонов В.Е., Лободин С.С., Штефан А.С. Метанол как сырье для получения органических соединений. *Химическая промышленность*, 1983. **5**, 270-274.
36. Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S., Hävecker M., Abild-Pedersen F., Zander S., Girgsdies F., Kurr P., Kniep BL., Tovar M., Fischer RW., Nørskov JK., Schlögl R. The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al2O3 industrial catalysts. *Science.* 2012. V. 336. pp. 893-897.
37. Berg, R., Prieto G., Korpershoek G., Wal L.I., Bunningen A.J., Lægsgaard-Jørgensen S., Jongh P.E., Jong K.P. Structure sensitivity of Cu and CuZn catalysts relevant to industrial methanol synthesis. *Nature Communication*, 2016, V. 7, id. 13057.
38. Kattel S., Ramírez P.J., Chen J.G., Rodriguez J.A., Liu P. Active sites for CO2 hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts. *Science*. 2017. V. 355 (6331). pp.1296-1299.
39. Fujiwara M., Souma Y. Hydrocarbon synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Cu-Zn-Cr oxide/zeolite hybrid catalysts. *J. Chem. Soc., Chem.,Commun.*, 1992. (10), 767-768.
40. Courty P., Durand D., Freund E., Sugier A. C_1-C_6 alcohols from synthesis gas on copper-cobalt catalysts. *J. Mol. Catal.*, 1992. **17** (2-3), 241-254.
41. Meisel S.L., McCullough J.P., Lechtaler C.H., Weisz P.B. Gasoline from methanol in one step. *Chem. Tech.*, 1976. **6** (2), 86-89.
42. Chang C.D., Kuo J.W., Lang W.H., et al. Process studies on the conversion of methanol to gasoline. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1978. **17** (3), 255-260.
43. Chaumette P., Hugues F. Synthesis of oxygenated compounds from CO and H_2 *Rev. Inst. Fr. Pét.*, 1985. **40** (1), 91-111.
44. Zhokh A. A. Trypolskyi A.I., Strizhak P. E. Two-path conversion of methanol to olefins on H-ZSM-5/Al_2O_3 catalyst. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2017. **53** (2), 130-137.
45. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процеса синтеза метанола. Химия, Москва, 1990. 265 с.
46. Beretta A., Sun Q., Herman R.G., Klier K. Synthesis of 2-methylpropan-1-ol-methanol mixtures from H_2-CO synthesis gas over double-bed Cs/Cu/ZnO/Cr_2O_3 and Cs/ZnO/Cr_2O_3 catalysts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995. **24**, 2525-2526.
47. Shen Y., Le T. T., Li R., Rimer J. D. Optimized Synthesis of ZSM-11 Catalysts using 1,8-Diaminooctane as a Structure-Directing Agent. *ChemPhysChem.* 2018, **19**, 529-538.

References

1. Olah G.A., Goeppert A., Prakash G.S. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *J. Org. Chem.*, 2008. **74**, 487-498.
2. Dorner R.W., Hardy D.R., Williams F.W., Willauer H.D. Heterogeneous catalytic CO_2

conversion to value-added hydrocarbons. *Energy Environ. Sci.*, 2010. **3**, 884-890.
3. Centi G., Quadrelli E.A., Perathoner S. Catalysis for CO_2 conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. *Energy Environ. Sci.*, 2013. **6**, 1711-1731.
4. Porosoff M.D., Yan B., Chen J.G. Catalytic reduction of CO_2 by H_2 for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities. *Energy Environ. Sci.*, 2016. **9**, 62-73.
5. Lu Q., Rosen J., Zhou Y. et al. A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction. *Nat Commun*., 2014. **5**, 3242.
6. Porosoff M.D., Yang X., Boscoboinik J.A., Chen J.G. Molybdenum carbide as alternative catalysts to precious metals for highly selective reduction of CO_2 to CO. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2014. **53** (26), 6705-6709.
7. Martin O., Martín A.J., Mondelli C. et al. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO_2 hydrogenation. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2016. **55** (21), 6261-6265.
8. Studt F., Sharafutdinov I., Abild-Pedersen F. et al. Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol. *Nature Chem.*, 2014. **6**, 320-324.
9. Graciani J., Mudiyanselage K., Xu F. et al. Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO_2. *Science*, 2014. **345** (6196), 546-550.
10. Moret S., Dyson P.J., Laurenczy G. Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media. *Nat. Commun.*, 2014. **5**, 4017.
11. Zhu Y., Zhang S., Ye Y. et al. Catalytic conversion of carbon dioxide to methane on ruthenium-cobalt bimetallic nanocatalysts and correlation between surface chemistry of catalysts under reaction conditions and catalytic performances. *ACS Catal.*, 2012. **2**, 2403-2408.
12. Mistry H., Varela A.S., Bonifacio C.S. et al. Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene. *Nat. Commun.*, 2016. **7**, 12123.
13. Wei J., Sun J., Wen Z. et al. New insights into the effect of sodium on Fe_3O_4-based nanocatalysts for CO_2 hydrogenation to light olefins. *Catal. Sci. Technol.*, 2016. **6**, 4786-4793.
14. Wang X., Yang G., Zhang J. et al. Synthesis of isoalkanes over core (Fe-Zn-Zr)-shell (zeolite) catalyst from CO2 hydrogenation. *Chem. Commun.* , 2016. **52**, 7352-7355.
15. Choi, Y.H., Jang Y.J., Park H. et al. Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels. *Appl. Catal. B Environ.*, 2017. **202**, 605-610.
16. Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2011. **40**, 3703-3727.
17. Abelló S., Montané D. Exploring iron-based multifunctional catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: a review. *ChemSusChem.*, 2011. **4** (11), 1538-1556.
18. Fujiwara M., Kieffer R., Ando H., Souma Y. Development of composite catalysts made of Cu-Zn-Cr oxide/zeolite for the hydrogenation of carbon dioxide. *Appl. Catal. A Gen.*, 1995. **121**, 113-124.
19. Marcilly C. Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals. *J. Catal.*, 2003. **216**, 47-62.
20. Sabatier P., Senderens J.B. New synthesis of methane. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, 1902. **134**, 514-516.
21. Pour V.C. Kinetics of hydrogenation of carbon oxides on nickel catalysts. *Kinetics and catalysis*, 1969. **34** (4), 1217-1228. [in Russian].
22. Vlasenko V.M. Catalytic purification of gases. Technics, Kyiv, 2010. 237. [in Russian].
23. Atoguchi T., Kazusaka A., Enyo M. Mechanism of CO_2 Methanation in the Presence of Silicogel Supported Cobalt Catalysts. *"Sokubai Catalyst"* 1989. **31** (6), 409-412.
24. Le M.D., Lee J.-F., Chang C.-S. Catalytic behavior and phase composition change of Fe iron catalyst in hydrogenation of carbon dioxide. *J.Chem. Eng. Jap.*, 1990. **23** (2), 130-136.
25. Inoue T., Iizuka T., Hattori H., Tanabe K. Catalytic CO2 hydrogenation reaction in the presence of Rh supported on metal oxides. *" Sokubai, Catalyst"* 1987. **29** (2), 210-219.
26. Inoue T., Iizuka T. Hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over supported platinum catalysts. *J.Chem.Soc. Faraday Trans.*, 1986. **82** (6), 1681-1686.
27. Nozaki F., Sodesawa T., Satoh S., Kimura K. Hydrogenation of carbon dioxide into light hydrocarbons at atmospheric pressure over $RhNb_2O_5$ or $CuSiO_2$- $RhNb_2O_5$ catalyst. *J. Catal.*, 1987. **104** (2), 339-346.
28. Tripolsky A.I., Pavlenko N.V., Odnovolik V.I. Catalytic properties of transition metals in carbon dioxide hydrogenation reactions. *Ukr. chem. journal*, 1994. **60** (12), 827-833. [in Russian].
29. Tripolsky A.I., Pavlenko N.V., Odnovolik V.I., Telbiz G.M. Kinetics and mechanism of heterogeneous catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methane on transition metals.*Ukr. chem. journal*, 1995. **61** (2), 31-38. [in Russian].
30. Tripolsky A.I., Odnovolik V.I., Pavlenko N.V. Kinetics and mechanism of joint formation of

methane and carbon monoxide in the reaction of heterogeneous catalytic hydrogenation of carbon dioxide on transition metals. *Ukr. chem. journal*, 1995. **61** (5), 22-27. [in Russian].
31. Odnovolik V.I., Tripolsky A.I., Pavlenko N.V., Telbiz G.M. Mechanism and kinetics of carbon monoxide formation. *Ukr. chem. journal*,1995. **61** (10), 100-104. [in Russian].
32. Tripolsky A.I., Odnovolik V.I., Pavlenko N.V. Mechanism and kinetics of CO and hydrocarbons formation in heterogeneous catalytic hydrogenation of carbon dioxide on transition metals.*Theoretical and Experimental Chemistry*, 1996. **32** (2), 93-98.
33. Tripolsky A.I., Odnovolik V.I., Pavlenko N.V. Mechanism of hydrogenation of carbon dioxide and the relationships governing the selection of heterogeneous catalysts for these reactions. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1996. **32** (3), 114-124.
34. Kaima V. Catalysis in Ci-chemistry. Chemistry, Leningrad, 1987. 295 c. [in Russian].
35. Leonov V.E., Lobodin S.S., Stefan A.S. Methanol as a raw material for the production of organic compounds. *Chemical industry*, 1983. **5**, 270-274. [in Russian].
36. Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S., Hävecker M., Abild-Pedersen F., Zander S., Girgsdies F., Kurr P., Kniep BL., Tovar M., Fischer RW., Nørskov JK., Schlögl R. The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al2O3 industrial catalysts. *Science*. 2012. **336.** pp. 893-897.
37. Berg, R., Prieto G., Korpershoek G., Wal L.I., Bunningen A.J., Lægsgaard-Jørgensen S., Jongh P.E., Jong K.P. Structure sensitivity of Cu and CuZn catalysts relevant to industrial methanol synthesis. *Nature Communication*, 2016, V. 7, id. 13057.
38. Kattel S., Ramírez P.J., Chen J.G., Rodriguez J.A., Liu P. Active sites for CO2 hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts. *Science*. 2017. **355** (6331). 1296-1299.
39. Fujiwara M., Souma Y. Hydrocarbon synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Cu-Zn-Cr oxide/zeolite hybrid catalysts. *J. Chem. Soc., Chem.,Commun.*, 1992. **10**, 767-768.
40. Courty P., Durand D., Freund E., Sugier A. C_1-C_6 alcohols from synthesis gas on copper-cobalt catalysts. *J. Mol. Catal.*, 1992. **17** (2-3), 241-254.
41. Meisel S.L., McCullough J.P., Lechtaler C.H., Weisz P.B. Gasoline from methanol in one step. *Chem. Tech.*, 1976. **6** (2), 86-89.
42. Chang C.D., Kuo J.W., Lang W.H., et al. Process studies on the conversion of methanol to gasoline. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1978. **17** (3), 255-260.
43. Chaumette P., Hugues F. Synthesis of oxygenated compounds from CO and H_2 *Rev. Inst. Fr. Pét.*, 1985. **40** (1), 91-111.
44. Zhokh A. A. Zhokh, A.A., Trypolskyi A.S., Strizhak P. E. Two-path conversion of methanol to olefins on H-ZSM-5/Al_2O_3 catalyst. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2017. **53** (2), 130-137.
45. Rozovsky A.Ya., Lin G.I. Theoretical foundations of the methanol synthesis process. Chemistry. Moscow. 1990. 265. [in Russian].
46. Beretta A., Sun Q., Herman R.G., Klier K. Synthesis of 2-methylpropan-1-ol-methanol mixtures from H_2-CO synthesis gas over double-bed Cs/Cu/ZnO/Cr_2O_3 and Cs/ZnO/Cr_2O_3 catalysts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995. **24,** 2525-2526.
47. Shen Y., Le T. T., Li R., Rimer J. D. Optimized Synthesis of ZSM-11 Catalysts using 1,8-Diaminooctane as a Structure-Directing Agent. *ChemPhysChem.* 2018, **19**, 529-538.

Надійшла до редакції 13.06.2022 р.

Development of catalysts for the synthesis of higher hydrocarbons from carbon dioxide

Andrii I. Trypolskyi

L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prospect Nauky, 31, Kyiv, 03028, Ukraine; atripolski@gmail.com

The paper is devoted to the development of a catalyst for the synthesis of the higher hydrocarbons from carbon dioxide and hydrogen. The conversion of greenhouse gas CO_2 into value-added chemicals contributes not only to solving environmental problems, but also to obtaining valuable fuel. Catalysts that are active in the hydrogenation reaction of CO are also active in the process of CO_2 hydrogenation. The most active catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide are based on transition metals, in the presence of which mainly methane and a small amount of carbon monoxide are formed. Investigation of the kinetics of hydrocarbons synthesis by hydrogenation of carbon dioxide in the presence of transition metals allowed establishing the mechanism of the process and no perspective of such catalytic systems for hydrocarbons synthesis via intermediate formation of carbon monoxide. It is established that the optimal method of synthesis of higher hydrocarbons is the indirect path, through the intermediate formation of methanol with its further dehydration. The synthesis of methanol from gas mixtures of H_2, CO, and CO_2 with different composition in the presence of industrial catalysts takes place along the same macroscopic route, by reducing CO_2, and is accompanied by a reverse water-gas shift reaction. Therefore, gas mixtures of different composition can be used as raw material for methanol production. Based on our own and literature data, the general peculiarities of the carbon dioxide hydrogenation reaction were obtained, which allowed developing a complex multifunctional catalyst for the synthesis of higher hydrocarbons from carbon dioxide and hydrogen. The proposed catalyst combines the properties of ones for the synthesis of oxygenates from carbon dioxide, and catalysts for the processes of hydrocarbons synthesis from methanol and other alcohols. The synthesis of higher hydrocarbons with a predominant content of branched hydrocarbons on the developed bifunctional catalyst was carried out and the optimal conditions for the process were determined.

Keywords: carbon dioxide, hydrogenation, higher hydrocarbons, bifunctional catalyst

УДК 544.476
https://doi.org/10.15407/kataliz2022.33.021

Шляхи підвищення селективності та виходу фталевого ангідриду при окисненні вуглеводнів C_4-C_5

Олена В. Кізюн, Валерій О. Зажигалов

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Ген. Наумова,13, Київ-164, Україна;
kiz68@i.ua, zazhigal@ispe.kiev.ua

Підтверджено механізм утворення фталевого ангідриду за рахунок реакції Дільса-Альдера між малеїновим ангідридом та ненасиченими вуглеводнями C_4. Показана можливість одержання фталевого ангідриду при окисненні н-бутану при використанні двох послідовних реакторів з додаванням на вхід другого реактора ненасичених вуглеводнів C_4. Показано, що мольний вихід продукту при цьому може досягати 35 %. Встановлена можливість підвищення виходу фталевого ангідриду при окисненні н-пентану в системі з двох послідовних реакторів з введенням на другий реактор додаткової кількості ненасичених вуглеводнів С4. Вихід продукту в цьому випадку може досягати 35 мол. %.

Ключові слова: каталітичне окиснення, фталевий ангідрид, н-пентан, н-бутан, оксидні ванадій фосфорні каталізатори

Вступ

Відомо, що на теперішній час промисловим методом одержання фталевого ангідриду (ФА) є каталітичне окиснення *о*-ксилолу (вихід продукту 70-75 мол. %) в присутності промотованих каталізаторів на основі оксиду ванадію, нанесеного на оксид титану (наприклад, [1-3]). В той же час, значне підвищення вартості *о*-ксилолу обумовлює пошук нової, більш дешевої сировини виробництва (ФА). З цієї точки зору, перспективною сировиною виявився *н*-пентан, при окисненні якого було показано можливість кількісного одержання фталевого ангідриду [4-6], про тому, що вартість пентану значно менша ніж о-ксилолу, тому навіть при нижчих показниках виходу продукту (35-40 мол. %) це може бути компенсовано різницею в ціні на вихідну сировину.

Слід зауважити, що процес утворення фталевого ангідриду при окисненні *н*-пентану є дуже цікавим з теоретичної точки зору, бо при цьому з вихідної молекули, яка має 5 атомів вуглецю, утворюється продукт, в якому міститься 8 атомів вуглецю. Тому зрозуміло, що з 1 молю C_5H_{12} теоретично може утворитися не більше ніж 0,5 моля ФА (при 100 % селективності по ФА серед продуктів неповного окиснення мольний вихід продукту не може перевищити 50 %, тобто з 2 молекул н-пентану може утворитися лише 1 молекула $C_8H_4O_3$). В зв'язку з цим, поряд зі спробами підвищити селективність та вихід ФА за рахунок модифікування оксидних ванадій-фосфорних каталізаторів (VPO), найбільш ефективних в цьому процесі [7-11], значна кількість досліджень була присвячена визначенню механізму окиснення *н*-пентану та утворення при цьому фталевого ангідриду [12-18], що може бути ключовим для вирішення питання подальшого покращення характеристик каталізаторів.

Одна з перших схем окиснення н-пентану з утворенням фталевого ангідриду [15] пропонувала перебіг процесу через дегідрування парафінового вуглеводню з послідовним утворенням пентану та пентадієну. В подальшому відбувається циклізація з формуванням циклопентадієну, дві молекули якого за реакцією Дільса-Альдера утворюють складний темплат, окиснення якого власне і веде до утворення ФА. При обговоренні цього механізму виникли деякі проблеми, а власне: і) рівновага реакції Дільса-Альдера між циклопентадієнами при температурах вище 80 °С зсунута в бік вихідних реагентів [19], тобто утворення темплату фактично нереально при температурах реакції окиснення *н*-пентану (250 °С та вище); іі) жодної з ненасичених сполук C_5 не було знайдено в продуктах окиснення *н*-пентану на VPO каталізаторах, навіть при використанні надчутливого методу ЧАП – часовий аналіз продуктів (ТАР-англійською) [12]; ііі) для паралельного утворення малеїнового ангідриду (МА) при окисненні *н*-пентану, також було запропоновано ряд екзотичних проміжних сполук, які в жодному випадку не було знайдено в продуктах реакції.

В зв'язку з цим, нами було представлено концептуально інші шляхи утворення ФА та МА при окисненні н-пентану [18, 20,21]. В загальній схемі (рис. 1) було враховано дані по окисненню *н*-бутану та запропонований механізм цього процесу

[22], а власне, принцип геометричної відповідності, тобто відстані між першим та четвертим атомами вуглецю в молекулі парафіну та ванадильним киснем на поверхні VPO каталізатора, активація вуглеводню з відривом протону негативно зарядженим киснем. Наявність кислотних центрів Бренстеда (P-OH груп) сприяє відщепленню кінцевої CH_3-групи з утворенням метану та ненасичених C_4 вуглеводнів, які легко окислюються до МА. Формування ФА відбувається по реакції Дільса-Альдера між МА та ненасиченими вуглеводнями C_4, низька стаціонарна концентрація яких (селективне окиснення до МА), фактично і визначає селективність по ФА. Слід відмітити, що реакція Дільса-Альдера між МА та олефінами C_4 протікає в бік утворення продуктів навіть при температурах вище 250 ºС [19].

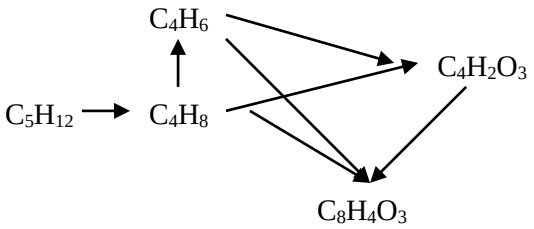


Рис. 1. Загальна схема утворення МА та ФА при окисненні *н*-пентану

Можна відмітити, що деякі з моментів даного механізму формування продуктів були підтверджені експериментальними даними. Так, хромато-мас-спектрометричний аналіз продуктів окиснення *н*-пентану [12, 20] дозволив встановити наявність в продуктах реакції олефінів C_4 (в незначній кількості, що узгоджується з викладеним вище), показано [17, 21, 23] залежність питомої швидкості окиснення *н*-пентану від ефективного негативного заряду на атомах кисню (за даними РФЕС) для деяких VPO каталізаторів з домішками металів, встановлено [9, 11, 18] залежність селективності утворення ФА від кількості кислотних центрів Льюіса на поверхні цих каталізаторів.

Тим не менш, багато аспектів механізму цього процесу досі є не до кінця з'ясовані чи підтверджені, незважаючи на актуальність процесу [24], його перспективність та можливості використання знання про шляхи формування продуктів для підвищення виходу ФА чи, в разі потреби, МА з максимальним одержанням одного з них.

В даній роботі представлені результати деяких додаткових досліджень, проведених нами для підтвердження основних шляхів утворення продуктів селективного окиснення – ФА та МА.

Експериментальна частина

Синтез оксидних ванадій фосфорних каталізаторів (VPO) було проведено аналогічно методиці представленій роботі [8]. Атомне співвідношення P/V становило 1, 15. Визначення фазового складу було реалізовано методом порошкової рентгенографії на дифрактометрі ДРОН-3М з використанням Cu K_α випромінювання. Встановлено, що після синтезу VPO каталізатор представляє собою фазу напівгідрату ортофосфату ванадилу $VOHPO_4$ $0{,}5H_2O$, яка в результаті активації реакційною сумішшю переходить у фазу пірофосфату ванадилу $(VO)_2P_2O_7$. Інші фізико-хімічні властивості каталізаторів представлено в роботі.

Каталітичні досліди проводили в установці проточного типу з двома послідовно з'єднаними мікрореакторами з нержавіючої сталі з внутрішнім діаметром 6 мм (рис. 2). Зразки каталізатора подрібнювали до фракції розміром 0,25-0,50 мм та завантажували в реактор в об'ємі 0,5 $см^3$. Об'ємна швидкість потоку реакційної суміші – 12-46 $см^3$/хв. В якості реагентів були використані наступні речовини: *н*-пентан фірми Fluka (99 %), *н*-бутан (98,5 % марки А), 2-бутен (Fluka), 1,3-бутадієн (Fluka), гелій (вч), повітря фірми "АГА". Концентрацію реагентів в реакційній суміші регулювали масовими електронними росходомірами ERG 1 MKZb та ERG 1 MKZa. Температурний режим в реакторах підтримувався в електропечах за допомогою автоматичних регуляторів температури RP6.

Склад вихідної суміші та продуктів реакції аналізували методом газової хроматографії (ГХ) на двох хроматографах: "CHROM 5" з детектором пламенево-іонізаційний (ДПІ) та "Селміхром 1" з детектором по теплопровідності (ДТП) (з записом хроматограм на комп'ютері). Деталі аналізу наведено в роботі [7].

Результати та їх обговорення

Перш за все нами було проаналізовано всі існуючі літературні дані по окисненню *н*-пентану та можливих проміжних продуктів цієї реакції. Результати цього аналізу представлені в таблиці 1.

В результаті аналізу встановлено, що висока селективність по фталевому ангідриду спостерігається при окисненні *н*-пентану (гідропохідні фталевого ангідриду також легко перетворюються у фталевий ангідрид), однак не при окисненні ненасичених C_5 сполук. В останньому випадку утворюється в значно більшій кількості малеїновий ангідрид. При цьому, можна звернути увагу на те, що навіть самі автори цієї схеми одержали практично нульову селективність по фталевому ангідриду. Ці результати ще раз підтверджують некоректність схеми утворення фталевого ангідриду через дегідрування *н*-пентану.

Таблиця 1. **Літературні дані по окисненню *н*-пентану та можливих проміжних сполук**

Сполука	Параметри окиснення*				Публікація
	T, ^{0}C	X, %	$S_{ФА}$, %	$S_{МА}$, %	
н-пентан	318	20	37	13	[25]
1-пентен	303	20	0	8	[14, 25]
1,3-пентадієн	290	20	2	14	[14, 25]
циклопентадієн	285	20	0	10	[14]
н-пентан	340	25	40	35	[10]
2-пентен	340	35	13	16	[10]
1-бутен	440	50	**	70	[26]
гексагідрофталевий ангідрид	305	20	65	5	[27]
тетрагідрофталевий ангідрид	330	72	52	4	[28]
метилфуран	330	94	**	43	[29]
фурфурол	330	95	**	59	[29]

* Т-температура реакції, Х - конверсія вуглеводню, $S_{ФА}$ - селективність по фталевому ангідриду, $S_{МА}$ - селективність по малеїновому ангідриду.
** Не визначено.

Виникало декілька питань, які потрібно було з'ясувати, і перше з них – а чи дійсно фталевий ангідрид може утворюватися в умовах реакції за рахунок реакції Дільса-Альдера між малеїновим ангідридом та олефіном C_4. Для вирішення цього питання нами було використано експериментальну установку з двома послідовними реакторами, яка наведена на рис. 2.

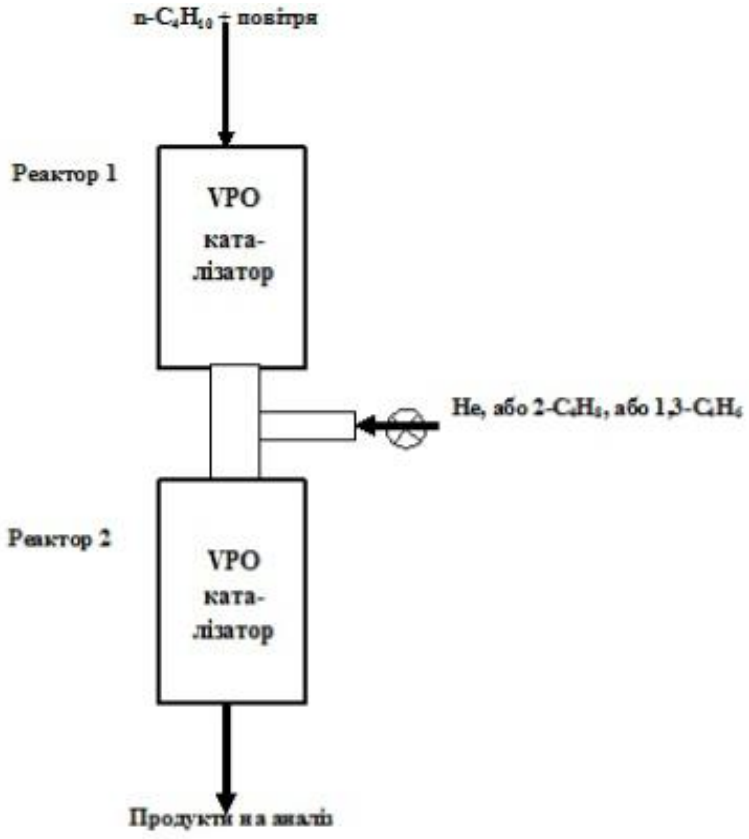


Рис. 2. Схема установки для дослідження механізму утворення фталевого ангідриду на VPO каталізаторах.

Для дослідження було використано відомий факт [22, 24, 25, 30], що окиснення *н*-бутану на VPO каталізаторах веде лише до утворення одного продукту парціального окиснення - малеїнового ангідриду, що і було зафіксовано на виході з двох послідовних реакторів (Рис. 3, а). Введення невеликої кількості Не на вхід другого реактору веде лише до деякого зменшення концентрації продукту за рахунок його розведення інертним газом (рис. 3, б). Інша картина спостерігається при введенні на вхід другого реактора ненасичених вуглеводнів C_4. Введення 2-бутену веде до появи в продуктах реакції фталевого ангідриду (рис. 3, в), при цьому його кількість в деякій мірі зростає в часі. При цьому кількість малеїнового ангідриду на виході з реактора знижується. Заміна 2-бутену на вході в другий реактор на 1,3-бутадієн (рис. 3, г) характеризується такими ж ефектами – наявність фталевого ангідриду та зменшення концентрації малеїнового ангідриду. При цьому спостерігається трохи більші концентрація фталевого ангідриду, ніж у випадку введення 2-бутену, та зниження кількості малеїнового ангідриду. Порівняння значення кількості утвореного фталевого ангідриду та зменшеного малеїнового ангідриду показує що це практично ті самі величини. Тобто, в обох випадках, у другому реакторі в присутності VPO каталізатора відбувається реакція Дільса-Альдера між малеїновим ангідридом та введеним ненасиченим вуглеводнем C_4. При цьому, ця реакція, яка веде до утворення фталевого ангідриду, протікає значно ефективніше у випадку 1,4-бутадієну.

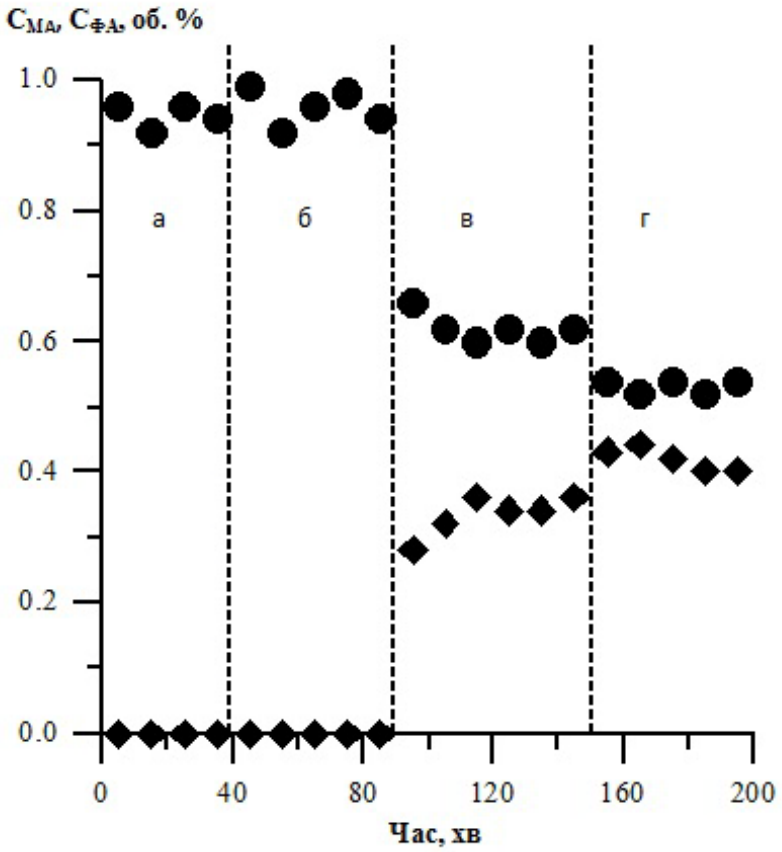


Рис. 3. Концентрація продуктів (● - малеїновий та ♦ - фталевий ангідриди) на виході установки з двома реакторами (рис. 2): а – крізь реактори 1 і 2 проходить суміш *н*-C_4H_{10} та повітря; б – на вхід реактора 2 в реакційну суміш введено Не (1-2 $см^3$/хв); в – заміна потоку Не в реактор 2 на аналогічний за об'ємом потік 2-C_4H_8; г - заміна потоку Не в реактор 2 на аналогічний за об'ємом потік - 1,3-C_4H_6 (температура в обох реакторах 405ºС).

Таким чином, одержані результати показують, що утворення фталевого ангідриду є результатом реакції Дільса-Альдера. Для вирішення питання про те, чи в умовах окиснення *н*-пентану цей процес лімітується низькою концентрацією олефінів C_4 були проведені досліди з введенням цих реагентів до реакційної суміші, яка містить *н*-C_5H_{12}. Результати дослідження наведені на рис. 4.

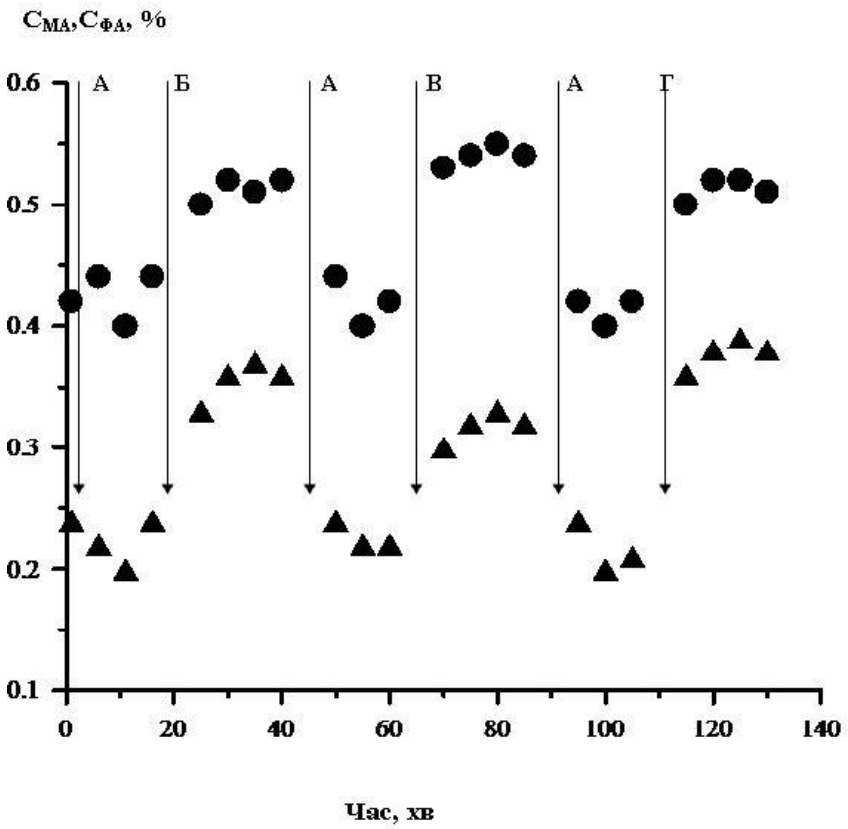


Рис. 4. Залежність концентрації фталевого ангідриду (ФА) та малеїнового ангідриду (МА), відповідно $C_{МА}$ та $C_{ФА}$, в продуктах реакції від складу реакційної суміші. Склад реакційної суміші: А – 1,60 об.% *н*-пентану в повітрі; Б – 1,56 об.% *н*-пентану + 1,05 об.% 1-бутену в повітрі; В – 1,62 об.% н-пентану + 0,98 об.% 2-бутену в повітрі; Г – 1,58 об.% *н*-пентану + 0,96 об.% 1,3-бутадієну в повітрі (температура в обох реакторах 375 ºС).

Як видно з одержаних результатів (рис. 4) заміна реакційної суміші А, яка містить *н*-пентан, на суміш Б, в яку додатково було введено 1-бутен, дійсно веде до збільшення концентрації ФА в продуктах реакції. Одночасно, спостерігається зростання концентрації МА, що пов'язано з окисненням олефіну в МА. Перехід на вихідну реакційну суміш А супроводжується відновленням початкових показників по концентраціям ФА та МА в продуктах даного процесу. Пуск суміші В, яка містить не тільки *н*-пентан, але й 2-бутен, також веде до збільшення концентрацій ФА та МА в продуктах реакції. При цьому слід відмітити, що у порівнянні з попереднім випадком, коли використовували суміш *н*-пентану з 1-бутеном, спостерігається трохи більше зростання концентрації МА, але при цьому концентрація ФА росте в меншому ступені. Найбільше підвищення концентрації ФА в продуктах реакції спостерігалося при введенні 1,3-бутадієну до *н*-пентану (суміш Г). Дані факти аналогічні наведеним вище на рис. 3. Одержані експериментальні дані показують, що підвищення стаціонарної концентрації олефіну (чи діолефіну) в зоні реакції при окисненні *н*-пентану веде до збільшення концентрації ФА в продуктах. Тобто, в умовах окиснення н-пентану процес формування фталевого ангідриду таки лімітується низькою концентрацією ненасичених C_4-вуглеводнів в продуктах, що пов'язано з високою швидкістю їх окиснення до МА [24, 25, 31].

Дані результати, враховуючи відомий факт що зниження температури (у порівнянні з використаною вище – 405 та 375 ºС) може позитивно впливати на процес Дільса-Альдера, та можливості окремо регулювати температури в кожному з реакторів (рис. 2) дозволили обгрунтувати та провести наступні експерименти. Було встановлено, що при зниженні температури реакції до 250 ºС окиснення *н*-бутану та *н*-пентану на VPO каталізаторі практично не відбувається. Практично ті самі результати було одержано при окисненні 2-бутену та 1,3-бутадієну (конверсія на рівні 5 та 7 %). В зв'язку з цим було проведено два типу експериментів. В першому з них на вхід першого реактору, в якому температура була 405 ºС, подавали суміш бутану в повітрі, а на вхід другого реактору (в якому температура була 150-250 ºС) подавали незначну кількість інертного газу – He (1-2 $см^3$/хв.). В наступному інертний газ заміняли на ненасичений вуглеводень. Результати експерименти показані в таблиці 2.

Таблиця 2. **Окиснення *н*-бутану та *н*-пентану в двох послідовних реакторах при додаванні в другий реактор ненасичених вуглеводнів C_4**

Реактор 1		Реактор 2		Концентрація, мол. %	
Реакційна суміш	Температура, ºС	Газ на вході	Температура, ºС	МА	ФА
C_4H_{10} (1,7 об. % в повітрі)	405	-	250	1, 0	0
		He		1,0	0
		2-C_4H_8		0,5	0,5
		1,3-C_4H_6		0,3	0,7
		2-C_4H_8*		0,3	0,7
		1,3-C_4H_6*		0,1	0,9
C_4H_{10} (1,7 об. % в повітрі)	405	He	200	1,0	0
		2-C_4H_8		0,3	0,7
		1,3-C_4H_6		0,1	0,9
C_4H_{10} (1,7 об. % в повітрі)	405	He	150	1,0	0
		2-C_4H_8		0,1	0,9
		1,3-C_4H_6		0	1,0
C_5H_{12} (1,5 об. % в повітрі)	375	-	250	0,4	0,2
		He		0,4	0,2
		2-C_4H_8		0,2	0,4
		1,3-C_4H_6		0,1	0,5
C_5H_{12} (1,5 об. % в повітрі)	375	He	200	0,4	0,2
		2-C_4H_8		0,1	0,5
		1,3-C_4H_6		0	0,6

* При збільшенні потоку ненасичених вуглеводнів в 2 рази

Як можна побачити з даних табл. 2, окиснення *н*-бутану, у відповідності з наведеним вище, веде до утворення лише малеїнового ангідриду. Аналогічно даним представленим на рис. 3, введення ненасичених вуглеводнів в реактор 2 веде до появи в продуктах фталевого ангідриду, при цьому за рахунок зниження температури в ньому, кількість фталевого ангідриду в продуктах значно зростає. При додаванні 1,3-бутадієну фталевий ангідрид стає основним продуктом, що свідчить про ефективність протікання реакції Дільса-Альдера. Незначне збільшення кількості доданих ненасичених вуглеводнів веде до наступного підвищення концентрації фталевого ангідриду. В результаті цих дослідів, при наявності на виробництві фракції C_4, яка містить як парафін, так і суміш олефінів, після їх розділення, може бути запропонована каскадна схема кількісного одержання фталевого ангідриду з практично повним перетворенням вуглеводнів C_4 у фталевий ангідрид. При цьому в першому реакторі буде відбуватися утворення малеїнового ангідриду з бутану, де вихід продукту може бути до 70 мол. %. В другому реакторі, при значно нижчій температурі, в який подається фракція ненасичених вуглеводнів C_4, відбувається практично повне перетворення МА на ФА. Зрозуміло, що вихід ФА, враховуючи додаткову подачу ненасичених вуглеводнів C_4 в другий реактор, не перевищує 35 мол. %. В той же час ваговий вихід ФА може дорівнювати 46 %. Фактично, ці показники близькі до теоретично можливих при окисненні н-пентану, але зрозуміло, що поступаються традиційному окисненню *о*-ксилолу до ФА. Але, якщо врахувати різницю в цінах на вихідні реагенти, власне, бутанову фракцію та *о*-ксилол, то переваги першого відразу стають відчутні.

При окисненні *н*-пентану з додаванням на другий реактор ненасичених вуглеводнів C_4 спостерігається (табл. 2) практично та ж сама картина – зі зниженням температури в другому реакторі концентрація ФА підвищується, а при температурі нижче 200 °С можна очікувати, що на виході з реактору в присутності обох олефінів буде наявним лише ФА. Вихід ФА при цьому також досягає значення 35 мол. % (з врахуванням витрати обох вуглеводнів). Продуктивність за фталевим ангідридом при цьому становить 0.65 кг ФА/(год·кг$_{кат}$).

Висновки

Підтверджено механізм утворення ФА при окисненні *н*-пентану на VPO каталізаторі. Запропоновано дво-реакторну каскадну схему для одержання ФА при окисненні *н*-бутану та підвищення виходу цього продукту при окисненні *н*-пентану.

Література

1. Grzybowska-Swierkosz B. Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 1997. **157** (1-2), 263–310.

2. Schimmoeller B., Schulz H., Ritter A., Reitzmann A., Kraushaar-Czarnetzki B., Baiker A., Pratsinis S.E. Structure of flame-made vanadia/titania and catalytic behavior in the partial oxidation of o-xylene. *Journal of Catalysis*, 2008. **256** (1), 74–83.
3. Dias C.R., Portela M.F. Synthesis of phthalic anhydride: catalysts, kinetics, and reaction modeling. *Catalysis Review - Science and Engineering*, 1997. **39** (3), 169–207.
4. Centi G., Lopez Nieto J., Pinelli D., Trifiro F. Synthesis of phthalic and maleic anhydrides from n-pentane. 1.Kinetic analysis of the reaction network. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1989. **28** (4), 400–406.
5. Sobalik Z., Gonzalez S., Ruiz P. Influence of the precursor formation stage in the preparation of VPO catalysts for selective oxidation of n-pentane. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1995. **91**, 727–736.
6. Sookraj S., Engelbrecht D. Selective oxidation of light hydrocarbons over promoted vanadyl pyrophosphate. *Catalysis Today*, 1999. **49** (1-3), 161–169.
7. Зажигалов В.А., Чебуракова Е.В. Парциальное окисление н-пентана в присутствии VPBiO-катализаторов. *Катализ и нефтехимия*, 2003. **11,** 98–103.
8. Чебуракова Е.В., Александрова В.С., Бачерикова И.В., Зажигалов В.А. Влияние добавок на физико-химические свойства поверхности VPO-катализатора. *Катализ и нефтехимия*, 2006. **14**, 102–111.
9. Haber J., Stoch J., Zazhigalov V.A., Bacherikova I.V., Cheburakova E.V. Selective oxidation of light alkanes on transition metal promoted vanadyl pyrophosphate (VPO) catalysts. *Polish Journal of Chemistry*, 2008. **82** (6), 1839–1852.
10. Cavani F., Colombo A., Guintoli F., Gobbi E., Trifiro F., Vazquez P. Role of surface properties of the vanadyl pyrophosphate in the formation of maleic and phthalic anhydrides by n-pentane oxidation. *Catalysis Today*, 1996. **32** (1-4), 125–132.
11. Зажигалов В.О., Кізюн О.В. Одержання ангідридних продуктів окисненням н-пентану на VPO-каталізаторах. *Катализ и нефтехимия*, 2020. **30**, 19–37.
12. Golinelli G., Gleaves J.T. Selective oxidation of n-pentane and 2-pentene over $(VO)_2P_2O_7$: continuous-flow and transient studies at subatmospheric pressures. *Journal of Molecular Catalysis*, 1992. **73** (3), 353–369.
13. Fumagalli C., Golinelli G., Mazzoni G., Messori M., Stefani G., Trifiro F. Production of maleic and phthalic anhydrides by selective vapor phase oxidation with vanadium oxide based catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994. **82**, 221–231.
14. Centi G., Pinelli D., Trifiro F., Ungarelli F., Lopez Nieto J. Synthesis of phthalic and maleic anhydrides from n-pentane: reactivity of possible intermediates and co-feeding experiments. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1990. **55**, 635–642.
15. Centi G. Golinelli, G. Busca G. Modification of the surface pathways in alkane oxidation by selective doping of Bronsted acid sites of vanadyl pyrophosphate. *Journal of Physical Chemistry*, 1990. **94** (17), 6813-6819.
16. Sobalik Z., Carrazan S.G., Ruiz P., Delmon B. Influence of fine structural characteristics of VPO catalysts on the formation of maleic and phthalic anhydrides in the oxidation of n-pentane. *Journal of Catalysis*, 1999. **185** (2), 272–285.
17. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Cheburakova E.V. The mechanism of n-pentane partial oxidation on VPO and VPBiO catalysts. *Catalysis Communications*, 2001. 2 (11-12), 375–378.
18. Zazhigalov V. A., Kiziun E.V. Formation of phthalic anhydride by Diels-Alder reaction during n-pentane oxidation on VPO catalysts and control the process selectivity. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2017. 53 (3), 194–198.
19. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. – Москва: Мир, 1973. – 1056 с.
20. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V., Gansior M., Stoch J. Mechanism of phthalic anhydride formation in the oxidation of n-pentane on a vanadium-phosphorus oxide catalyst. *Kinetics and Catalysis*, 2006. **47**(6), 803–811.
21. Cheburakova E.V., Zazhigalov V.A. Reaction mechanism-based design of efficient VPO catalysts for n-C_5H_{12} oxidation into phthalic, maleic and citraconic anhydrides. *Kinetics and Catalysis*, 2008. **49**, (4), 552–561.
22. Zazhigalov V. A. The role of the geometric factore in the selective oxidationof lower paraffins at VPO catalysts. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1999. **35** (5), 247–257.
23. Zazhigalov V.A. Effect of bismuth additives on the properties of vanadium phosphorus oxide catalysts in the partial oxidation of n-pentane. *Kinetics and Catalysis*, 2002. **43**, (4), 514–521.
24. Vedrine J.C. Metal Oxides in heterogeneous oxidation catalysis: State of the art and challenges for a more sustainable world. *ChemSusChem,* 2019, **12** (3), 577-588.
25. Centi G. Selective heterogeneous oxidation of light alkanes. What differentiates alkane from alkene feedstocks? *Catalysis Letters*. 1993, **22** (1), 53–66.
26. Miyamoto K., Nitadori T., Mizuno N., Okuhara T., Misono M. The important step of the selective

oxidation of n-butane over $(VO)_2P_2O_7$. *Chemistry Letters*. 1988, **17** (2), 303–306.
27. Centi G., Burattini M., Trifiro F. Oxi-condensation of n-Pentane to phthalic anhydride. *Applied catalysis.* 1987, **32**, 353–356.
28. Centi G., Trifiro F. Surface kinetics of adsorbed intermediates: selective oxidation of C_4-C_5 alkanes. *Chemical Engineering Science*. 1990, **45** (8), 2589–2596.
29. Контактные реакции фурановых соединенй (Шиманская М.В. – Редактор) – Рига: Зинатне, 1985. – 301 с.
30. Pyatnitskaya A.I., Komashko G.A., Zazhigalov V.A., Gorokhovatskii Ya.B. n-Butane oxidation over a vanadium-phosphorus catalyst. *Reaction Kinetics Catalysis Letters*. 1977, **6** (3), 341-347.
31. Centi G., Cavani F., Trifiro F. Selective oxidation by heterogeneous catalysis. – New York, Boston, Dordrecht – Kluwer Acad., 2001. – 505 p.

References

1. Grzybowska-Swierkosz B. Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 1997. **157** (1-2), 263–310.
2. Schimmoeller B., Schulz H., Ritter A., Reitzmann A., Kraushaar-Czarnetzki B., Baiker A., Pratsinis S.E. Structure of flame-made vanadia/titania and catalytic behavior in the partial oxidation of o-xylene. *Journal of Catalysis*, 2008. **256** (1), 74–83.
3. Dias C.R., Portela M.F. Synthesis of phthalic anhydride: catalysts, kinetics, and reaction modeling. *Catalysis Review - Science and Engineering*, 1997. **39** (3), 169–207.
4. Centi G., Lopez Nieto J., Pinelli D., Trifiro F. Synthesis of phthalic and maleic anhydrides from n-pentane. 1.Kinetic analysis of the reaction network. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1989. **28** (4), 400–406.
5. Sobalik Z., Gonzalez S., Ruiz P. Influence of the precursor formation stage in the preparation of VPO catalysts for selective oxidation of n-pentane. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1995. **91**, 727–736.
6. Sookraj S., Engelbrecht D. Selective oxidation of light hydrocarbons over promoted vanadyl pyrophosphate. *Catalysis Today*, 1999. **49** (1-3), 161–169.
7. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V. Partsial'noe okislenie n-pentana v prisutstvii VPBiO-katalizatorov. *Catalysis and Petrochemistry*, 2003. **11,** 98–103.
8. Cheburakova E.V., Aleksandrova V.S., Bacherikova I.V., Zazhigalov V.A. Vliyanie dobavok na fiziko-chimicheskie svojstva poverchnosti VPO-katalizatora. *Catalysis and Petrochemistry*, 2006. **14**, 102–111.
9. Haber J., Stoch J., Zazhigalov V.A., Bacherikova I.V., Cheburakova E.V. Selective oxidation of light alkanes on transition metal promoted vanadyl pyrophosphate (VPO) catalysts. *Polish Journal of Chemistry*, 2008. **82** (6), 1839–1852.
10. Cavani F., Colombo A., Guintoli F., Gobbi E., Trifiro F., Vazquez P. Role of surface properties of the vanadyl pyrophosphate in the formation of maleic and phthalic anhydrides by n-pentane oxidation. *Catalysis Today*, 1996. **32** (1-4), 125–132.
11. Zazhigalov V.O., Kizyun O.V. Oderzhannya anhidridnych prodyktiv okysnennyam n-pentanu na VPO-katalizatorach. *Catalysis and Petrochemistry*, 2020. **30**, 19–37.
12. Golinelli G., Gleaves J.T. Selective oxidation of n-pentane and 2-pentene over $(VO)_2P_2O_7$: continuous-flow and transient studies at subatmospheric pressures. *Journal of Molecular Catalysis*, 1992. **73** (3), 353–369.
13. Fumagalli C., Golinelli G., Mazzoni G., Messori M., Stefani G., Trifiro F. Production of maleic and phthalic anhydrides by selective vapor phase oxidation with vanadium oxide based catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994. **82**, 221–231.
14. Centi G., Pinelli D., Trifiro F., Ungarelli F., Lopez Nieto J. Synthesis of phthalic and maleic anhydrides from n-pentane: reactivity of possible intermediates and co-feeding experiments. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1990. **55**, 635–642.
15. Centi G. Golinelli, G. Busca G. Modification of the surface pathways in alkane oxidation by selective doping of Bronsted acid sites of vanadyl pyrophosphate. *Journal of Physical Chemistry*, 1990. **94** (17), 6813-6819.
16. Sobalik Z., Carrazan S.G., Ruiz P., Delmon B. Influence of fine structural characteristics of VPO catalysts on the formation of maleic and phthalic anhydrides in the oxidation of n-pentane. *Journal of Catalysis*, 1999. **185** (2), 272–285.
17. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Cheburakova E.V. The mechanism of n-pentane partial oxidation on VPO and VPBiO catalysts. *Catalysis Communications*, 2001. 2 (11-12), 375–378.
18. Zazhigalov V. A., Kiziun E.V. Formation of phthalic anhydride by Diels-Alder reaction during n-pentane oxidation on VPO catalysts and control the process selectivity. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2017. 53 (3), 194–198.
19. Ingold K. Teoreticheskie osnovy organicheskoj chimii. – Moskva: Mir, 1973. – 1056 p.
20. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V., Gansior M., Stoch J. Mechanism of phthalic anhydride formation in the oxidation of n-pentane on a vanadi-

um-phosphorus oxide catalyst. *Kinetics and Catalysis*, 2006. **47**(6), 803–811.
21. Cheburakova E.V., Zazhigalov V.A. Reaction mechanism-based design of efficient VPO catalysts for n-C_5H_{12} oxidation into phthalic, maleic and citraconic anhydrides. *Kinetics and Catalysis*, 2008. **49**, (4), 552–561.
22. Zazhigalov V. A. The role of the geometric factore in the selective oxidationof lower paraffins at VPO catalysts. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1999. **35** (5), 247–257.
23. Zazhigalov V.A. Effect of bismuth additives on the properties of vanadium phosphorus oxide catalysts in the partial oxidation of n-pentane. *Kinetics and Catalysis*, 2002. **43**, (4), 514–521.
24. Vedrine J.C. Metal Oxides in heterogeneous oxidation catalysis: State of the art and challenges for a more sustainable world. *ChemSusChem*, 2019, **12** (3), 577-588.
25. Centi G. Selective heterogeneous oxidation of light alkanes. What differentiates alkane from alkene feedstocks? *Catalysis Letters*. 1993, **22** (1), 53–66.
26. Miyamoto K., Nitadori T., Mizuno N., Okuhara T., Misono M. The important step of the selective oxidation of n-butane over $(VO)_2P_2O_7$. *Chemistry Letters*. 1988, **17** (2), 303–306.
27. Centi G., Burattini M., Trifiro F. Oxicondensation of n-Pentane to phthalic anhydride. *Applied catalysis.* 1987, **32**, 353–356.
28. Centi G., Trifiro F. Surface kinetics of adsorbed intermediates: selective oxidation of C_4-C_5 alkanes. *Chemical Engineering Science*. 1990, **45** (8), 2589–2596.
29. Kontaktnye reaktcii furanovych soedinenij (Shimanskaya M.V. – Edt.) – Riga: Zinatne, 1985. – 301 p.
30. Pyatnitskaya A.I., Komashko G.A., Zazhigalov V.A., Gorokhovatskii Ya.B. n-Butane oxidation over a vanadium phosphorus catalysts. *Reaction Kinetics Catalysis Letters*. 1977, **6** (3), 341-347.
31. Centi G., Cavani F., Trifiro F. Selective oxidation by heterogeneous catalysis. – New York, Boston, Dordrecht – Kluwer Acad., 2001. – 505 p.

Надійшла до редакції 04.07.2022 р.

The pathways of the phthalic anhydride selectivity and yield increase at C_4-C_5-hydrocarbons oxidation

Olena V. Kiziun, Valery O. Zazhigalov

Institute for Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine, 13 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine; kiz68@i.ua, zazhigal@ispe.kiev.ua

The investigation of *n*-butane and *n*-pentane oxidation in system with two consecutive reactors confirmed the mechanism of phthalic anhydride formation by Diels-Alder reaction between maleic anhydride and C_4 unsaturated hydrocarbons. The process is limited by low stationary concentration of C_4 unsaturated hydrocarbons in reaction mixture which is connected with high rate of their oxidation to maleic anhydride. It was shown that *n*-butane oxidation leads to formation of maleic anhydride only but the introduction of unsaturated C_4-hydrocarbons on inlet of the second catalytic reactor accompanied by phthalic anhydride appearance on outlet of these two consecutive reactors system. It was established that in case of 1,3-butene introduction in the second reactor the quantity of phthalic anhydride formed is more than in case of 2-butene addition. It was predicted that a decrease of the temperature in the second reactor can leads to an increase the phthalic anhydride selectivity and its yield as result of Diels-Alder reaction effectiveness. This assumption was confirmed by experimental results. In results the method of phthalic anhydride production by the use of two consecutive reactors was proposed. The summary yield of this product on this new process can reach up to 35 mol. %. In the case of *n*-pentane oxidation the formation of maleic and phthalic anhydrides was observed with excess of first product but the introduction of unsaturated C_4-hydrocarbons in the inlet of second reactor leads to an increase of the phthalic anhydride concentration and its selectivity and yield. In result the yield of phthalic anhydride equal to 35 mol. % can be obtained. So, the proposed by us mechanism of phthalic anhydride was confirmed by new experimental results and other pathways for the selectivity and yield of this product can be predicted.

Keywords: catalytic oxidation, phthalic anhydride, n-pentane, n-butane, vanadium-phosphorus oxide catalyst

UDC 541.128.13
https://doi.org/10.15407/kataliz2022.33.031

The kinetic model of the combined heterogeneously catalyzed condensation and esterification of propionic acid and methyl propionate with formaldehyde and methanol

Volodymyr V. Ivasiv[1], Roman. V. Nebesnyi[1], Svitlana V. Maykova[2]

[1]Lviv Polytechnic National University, S. Bandery Str., 12, Lviv, 79013, Ukraine; volodymyr.v.ivasiv@lpnu.ua
[2]Ivan Franko National University of Lviv, Universytetska St, 1, Lviv, 79000, Ukraine; svitl.majkova@gmail.com

In this work we aim for developing a kinetic model for the methyl methacrylate and methacrylic acid synthesis by the combined condensation and esterification of methyl propionate and propionic acid with formaldehyde and methanol in the presence of the silica-supported boron-phosphorus-oxide catalyst promoted by oxides of tungsten and zirconium. The dependencies of the formation rates of methyl methacrylate, methacrylic acid and diethyl ketone from the concentrations of methyl propionate, propionic acid, formaldehyde and methanol were studied, and reaction orders of every product formation with respect to each reagent were determined. Methacrylic acid is formed predominantly by condensation of methyl propionate with formaldehyde, and methyl methacrylate hydrolysis is insignificantly. The methyl methacrylate formation reaction rate is limited by the methyl propionate adsorption rate on the catalyst surface, and both reactions of methyl methacrylate and methacrylic acid formation are inhibited due to adsorption of formaldehyde, propionic acid and methanol. Based on obtained data, the reaction scheme was offered, which includes formation of intermediates such as 3-hydroxy-2-methylpropanoic acid, its methyl ester and 3,3-dihydroxy-2-methylpentanoic acid. From this reaction scheme the kinetic model was derived using steady state approximation. The reaction rate constants and their activation energies for this model were calculated from experimental data. Validity of the model was experimentally confirmed by the correlation between experimental and theoretically calculated data. Therefore, the developed kinetic model satisfactorily describes the process of the combined condensation and esterification of methyl propionate and propionic acid with formaldehyde and methanol as well as partial cases of condensation of methyl propionate with formaldehyde and propionic acid with formaldehyde, and is suitable for process optimization and technological calculations.

Keywords: heterogeneous catalysis, kinetics, condensation, acrylates, esterification

---

Introduction

The condensation processes of carbonyl compounds occupy a prominent place in the organic synthesis industry, since they allow to produce a multitude of valuable products, among which methyl methacrylate (MMA) and methacrylic acid (MAA) are especially important. These compounds are easily polymerized, and therefore are widely used for the production of various polymeric materials with valuable properties. The wide scope of acrylate monomers usage causes a significant annual growth of world demand for them, and as result the need for a new and improved methods for their production [1-3]. Combined condensation and esterification of methyl propionate (MP) and propionic acid (PA) with formaldehyde (FA) and methanol (M) is a prospective method for acrylates production since it allows to use either MP or PA or their mixture as raw materials depending on the market availability, and to produce both MMA and MAA with variable ratio depending on the market demand [4-5]. In the previous research the B–P–Zr–W–O_x/SiO_2 catalytic system was found to be efficient for this process, with total MMA + MAA yield up to 96.3 %, with the sole by-product being diethyl ketone (DEK) which is also valuable product [5]. Further research is needed to establish the process kinetics. Previously we have developed kinetic models for a simpler cases of individual condensation reactions of PA with FA [6] and MP with FA [7]. The aim of this work is to develop a kinetic model for a more complex case of combined condensation and esterification of MP and PA with FA and methanol, suitable for process optimization and technological calculations.

Experiment

The catalyst was prepared by impregnating the silica support with the solutions of boron acid, diammonium hydrogen phosphate, phosphotungstic acid and zirconium oxychloride, with further drying at 423 K for 8 h and calcinating at 673 K for 6 h. Atomic ratio B:P:Zr:W = 3:1:0.15:0.15 was used as it was previously determined as the optimum by the yield and

selectivity of acrylates [5]. Specific surface area of the catalyst was 348 m^2/g.

The kinetic was studied in the gas-phase flow tubular reactor (200 mm × 16 mm) with fixed catalyst bed at low (under 30%) reagents conversion to maintain concentrations at quasi-stationary values. Catalyst load was 16 g. Analytical research grade methyl propionate, propionic acid, methanol and paraformaldehyde were used. 36 wt.% formaldehyde water solution was prepared from paraformaldehyde immediately before the experiments. MP, PA and methanol concentrations in the gas phase were varied in the range $3.74 \cdot 10^{-3}$ – $7.48 \cdot 10^{-3}$ mol/l, while FA $1.25 \cdot 10^{-2}$ – $2.49 \cdot 10^{-2}$ mol/l to account for its double stoichiometric consumption. While varying the initial concentration of one reactant, initial concentrations of others were kept constant. Analysis was done on Agilent 5890 SII gas chromatograph equipped with FID and TCD detectors, using Supelcowax 10 column (30 m × 0.53 mm) and helium as carrier gas.

Results and discussion

Generally, the investigated process can be described by the following reactions:

$$CH_3CH_2COOH + CH_2O \rightarrow CH_2=C(CH_3)COOH + H_2O$$

$$CH_3CH_2COOH + CH_2O + CH_3OH \rightarrow CH_2=C(CH_3)COOCH_3 + 2\,H_2O$$

$$CH_3CH_2COOCH_3 + CH_2O \rightarrow CH_2=C(CH_3)COOCH_3 + H_2O$$

$$2\,CH_3CH_2COOH \rightarrow (CH_3CH_2)_2CO + H_2O + CO_2$$

The dependencies of the products (MMA, MAA and DEK) formation rates from the reagent (MP, PA, FA and methanol) concentrations were studied in the temperature range 593 – 683 K. The results at 653 K are shown in the Fig. 1.

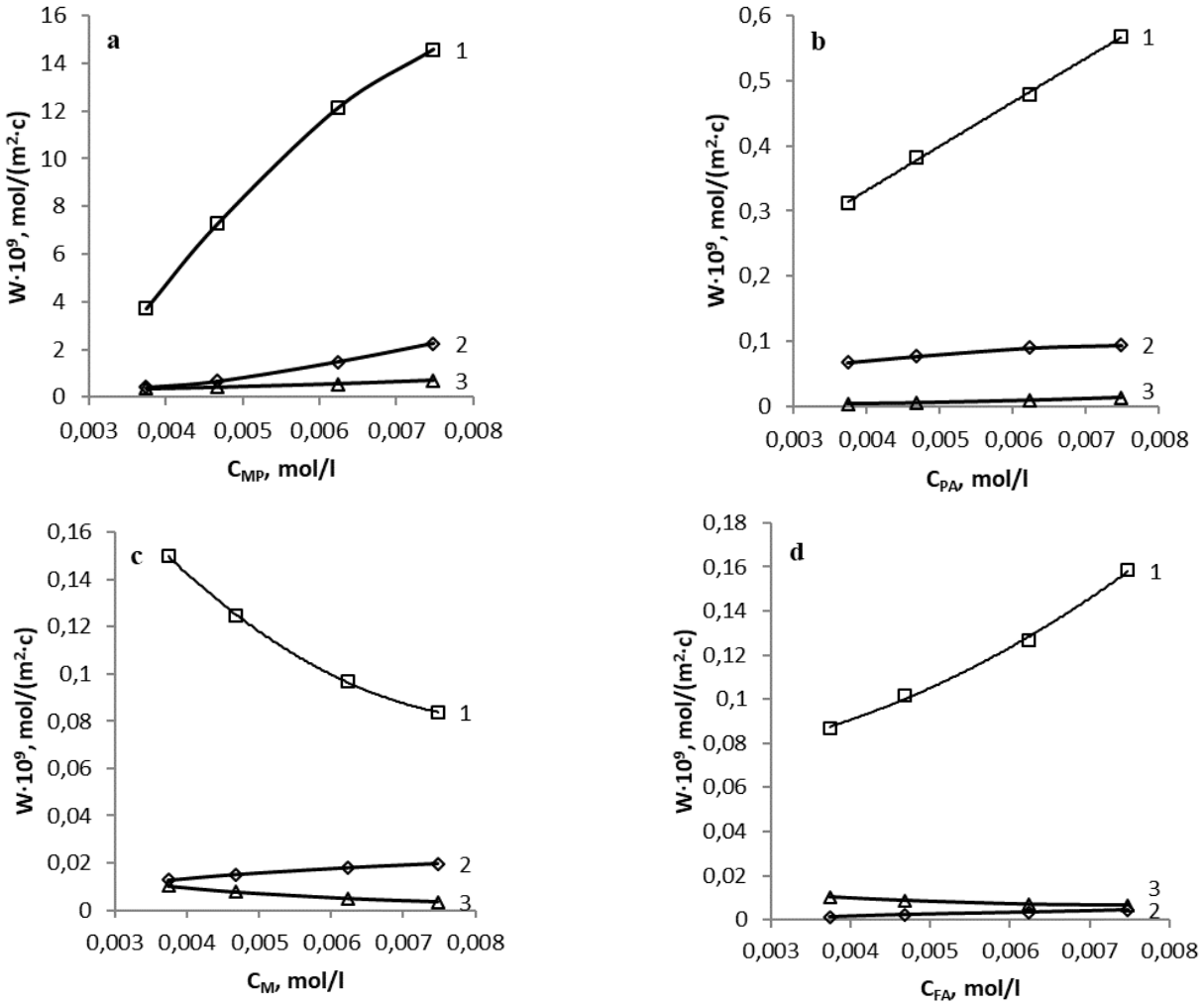


Fig. 1. Dependence of the initial formation rate of methacrylic acid (1), methyl methacrylate (2) and diethyl ketone (3) from each individual reagent initial concentration: methyl propionate (a), propionic acid (b), methanol (c) and formaldehyde (d) at reaction temperature 653 K

From experimental data, it has been established that the MMA formation reaction in the presence of the B–P–Zr–W–O_x/SiO_2 catalytic system has the order close to first (0.93 – 1) with respect to MP and a bit less than one (0.8 – 0.9) with respect to PA (Fig. 1a–1b, curve 1). The order of the MMA formation is significantly lower than one and is 0.3 – 0.5 (Fig. 1c, curve 1), which indicates the limiting of the MMA formation reaction rate by the MP adsorption rate on the surface of the catalyst, similar to the individual condensation reaction of MP with FA [7]. The order of MMA formation with respect to methanol is also substantially smaller than one and is 0.2 – 0.4 (Fig. 1d, curve 1).

The reaction of MAA formation has the order of 0.7 – 0.95 with respect to MP and 0.9 – 0.97 with respect to PA, while the order with respect to FA is around 0.7 – 0.8 (Fig. 1a–1c, curve 2). Similarly, to the individual condensation reaction of MP with FA [7], an increase in the FA concentration inhibits the MMA formation rate, but increases MAA formation rate, which indicates that MAA is formed predominantly by condensation of PA with FA, and MMA hydrolysis is insignificant. With respect to methanol, MMA formation has the order a bit under zero (-0.1 – -0.2), since methanol does not participate in the MAA formation and inhibits this reaction (Fig. 1d, curve 2). It should be noted that both reactions of MMA and MAA formation are inhibited due to adsorption of FA, PA and methanol on the surface of the catalyst.

The reaction of the formation of DEK has an order of somewhat less than 2 with respect to MP (1.4 – 1.8) and PA (1.8 – 1.94) (Fig. 1a–1b, curve 3), which confirms that the rate of DEK formation is limited by the rate of interaction of PA molecules adsorbed on the catalyst surface with free PA molecules from the reaction volume, and in addition is slightly inhibited by MP due to its adsorption on the catalyst surface. Also the reaction of the DEK formation has the order a bit under zero with respect to FA (-0.05 – -0,015) and with respect to methanol (-0.1 – -0.2), and hence is inhibited by both reagents (Fig. 1c–1d, curve 3).

Based on this data, the following reaction scheme can be derived for the process of combined condensation and esterification of MP and PA with FA and methanol. PA molecules are adsorbed on active sites of the catalyst surface with the formation of activated methylene component, which are next attacked by FA molecules from the reaction volume with the formation of adsorbed 3-hydroxy-2-methylpropanoic acid, which is next dehydrated to MAA. In the case of the interaction of an adsorbed PA molecule with another PA molecule, 3,3-dihydroxy-2-methylpentanoic acid is formed, which is next converted into DEK due to the splitting out of CO_2 and water. In the case of interaction of an adsorbed molecule of PA with methanol from reaction volume, the formation of an activated MP molecule occurs. Also activated MP molecules are formed as a result of adsorption of MP from reaction volume on free active sites on the catalyst surface. Interaction of activated MP molecules with FA molecules from reaction volume leads to the formation of adsorbed methyl ester of 3-hydroxy-2-methylpropanoic acid, which due to dehydration is next transformed into MMA. Taking into account the practical irreversibility of dehydration reactions in the reaction conditions [6, 7], the following scheme was used to derive the kinetic model:

$$PA + (*) \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (PA^*)$$

$$(PA^*) + FA \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} (HMPA) \xrightarrow{k_5} (*) + MAA + H_2O$$

$$(PA^*) + PA \underset{k_7}{\overset{k_6}{\rightleftharpoons}} (DHMPA) \xrightarrow{k_8} (*) + DEK + H_2O + CO_2$$

$$(PA^*) + M \underset{k_{10}}{\overset{k_9}{\rightleftharpoons}} (MP^*) + H_2O$$

$$MP + (*) \underset{k_{12}}{\overset{k_{11}}{\rightleftharpoons}} (MP^*)$$

$$(MP^*) + FA \underset{k_{14}}{\overset{k_{13}}{\rightleftharpoons}} (MHMPA) \xrightarrow{k_{15}} (*) + MMA + H_2O$$

where (*) – free active site on the catalyst surface, (MP*) – adsorbed activated MP, (PA*) – adsorbed activated PA, (MHMPA) – adsorbed methyl ester of 3-hydroxy-2-methylpropanoic acid, (HMPA) – adsorbed 3-hydroxy-2-methylpropanoic acid, M – methanol, (DHMPA) – adsorbed 3,3-dihydroxy-2-methyl pentanoic acid.

Based on the above reaction scheme and using steady state approximation, the following equations for intermediates formation rates can be formulated:

$$d\Theta_1/dt = k_1\cdot C_{PA}\cdot(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) - k_2\cdot\Theta_1 - k_3\cdot C_{FA}\cdot\Theta_1 + k_4\cdot\Theta_2 - k_6\cdot C_{PA}\cdot\Theta_1 + k_7\cdot\Theta_3 + k_{10}\cdot\Theta_4 - k_9\cdot\Theta_1\cdot C_M = 0$$
$$d\Theta_2/dt = k_3\cdot C_{FA}\cdot\Theta_1 - k_4\cdot\Theta_2 - k_5\cdot\Theta_2 = 0$$
$$d\Theta_3/dt = k_6\cdot C_{PA}\cdot\Theta_1 - k_7\cdot\Theta_3 - k_8\cdot\Theta_3 = 0$$
$$d\Theta_4/dt = k_{11}\cdot C_{MP}\cdot(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) - k_{12}\cdot\Theta_4 - k_{13}\cdot C_{FA}\cdot\Theta_4 + k_{14}\cdot\Theta_5 - k_{10}\cdot\Theta_4 + k_9\cdot\Theta_1\cdot C_M = 0$$
$$d\Theta_5/dt = k_{13}\cdot C_{FA}\cdot\Theta_4 - k_{14}\cdot\Theta_5 - k_{15}\cdot\Theta_5 = 0$$

where:
Θ_1 – surface concentration of activated PA molecules;
Θ_2 – surface concentration of 3-hydroxy-2-methylpropanoic acid;
Θ_3 – surface concentration of 3,3-dihydroxy-2-methylpentanoic acid;
Θ_4 – surface concentration of activated MP molecules;
Θ_5 – surface concentration of methyl ester of 3-hydroxy-2-methylpropanoic acid;
$(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5)$ – concentration of free active catalytic sites;
C_{MP} – concentration of MP in reaction volume;
C_{PA} – concentration of PA in reaction volume;
C_{FA} – concentration of FA in reaction volume;
C_M – concentration of methanol in reaction volume.

Considering that total concentration of catalyst's active sites is constant, and assuming Θ_1, Θ_2, Θ_3, Θ_4, $\Theta_5 << 1$, we can simplify these equations:

$$d\Theta_1/dt = k_1\cdot C_{PA} - k_2\cdot\Theta_1 - k_3\cdot C_{FA}\cdot\Theta_1 + k_4\cdot\Theta_2 - k_6\cdot C_{PA}\cdot\Theta_1 + k_7\cdot\Theta_3 + k_9\cdot C_{MP} - k_{10}\cdot\Theta_1\cdot C_M = 0$$
$$d\Theta_2/dt = k_3\cdot C_{FA}\cdot\Theta_1 - k_4\cdot\Theta_2 - k_5\cdot\Theta_2 = 0$$
$$d\Theta_3/dt = k_6\cdot C_{PA}\cdot\Theta_1 - k_7\cdot\Theta_3 - k_8\cdot\Theta_3 = 0$$
$$d\Theta_4/dt = k_{11}\cdot C_{MP} - k_{12}\cdot\Theta_4 - k_{13}\cdot C_{FA}\cdot\Theta_4 + k_{14}\cdot\Theta_5 - k_9\cdot\Theta_4 + k_{10}\cdot\Theta_1\cdot C_M = 0$$
$$d\Theta_5/dt = k_{13}\cdot C_{FA}\cdot\Theta_4 - k_{14}\cdot\Theta_5 - k_{15}\cdot\Theta_5 = 0$$

from where we can derive Θ_1, Θ_2, Θ_3, Θ_4, Θ_5 via reagents concentrations and rate constants.
Based on the reaction scheme the following equations can be formulated for the formation rates of MMA, MAA, PA and DEK:

$$W_{MMA} = k_{15}\cdot\Theta_5;$$
$$W_{MAA} = k_5\cdot\Theta_2;$$
$$W_{PA} = k_1\cdot C_{PA} - k_2\cdot\Theta_1 + k_6\cdot C_{PA}\cdot\Theta_1 - k_7\cdot\Theta_3;$$
$$W_{DEK} = k_8\cdot\Theta_3.$$

Substituting here the values of Θ_1, Θ_2, Θ_3, Θ_4, Θ_5, with the values derived from steady state equations, and simplifying the resulting equations by designating specific expressions of rate constants k_1 – k_{15} as effective rate constants k^{ef}_1 – k^{ef}_{10}, we get the following final kinetic model of combined condensation and esterification of MP and PA with FA and methanol:

$$W_{MMA} = \frac{K^{ef}_5\cdot C_{MP}\cdot C_{FA} + K^{ef}_7\cdot C_{PA}\cdot C_{FA}\cdot C_M}{1 + K^{ef}_6\cdot C_{FA} + K^{ef}_2\cdot C_{PA} + K^{ef}_8\cdot C_M} \quad (1)$$

$$W_{MAA} = \frac{K^{ef}_3\cdot C_{PA}\cdot C_{FA}}{1 + K^{ef}_1\cdot C_{FA} + K^{ef}_2\cdot C_{PA} + K^{ef}_8\cdot C_M} \quad (2)$$

$$W_{DEK} = \frac{K^{ef}_4\cdot C_{PA}^{\,2}}{1 + K^{ef}_1\cdot C_{FA} + K^{ef}_2\cdot C_{PA} + K^{ef}_8\cdot C_M} \quad (3)$$

$$W_{MP} = K^{ef}_9\cdot C_{MP} - K^{ef}_{10}\cdot\frac{W_{MMA}}{C_{FA}} \quad (4)$$

$$W_{PA} = W_{MMA} + W_{MAA} + 2\cdot W_{DEK} - W_{MP} \quad (5)$$

$$W_{FA} = W_{MMA} + W_{MAA} \quad (6)$$

$$W_M = W_{MMA} - W_{MP} \quad (7)$$

Effective rate constants K^{ef}_1, K^{ef}_2, K^{ef}_3, K^{ef}_4 were calculated from experimental data by linearization of equation (2) in the coordinates $1/W_{MAA} - 1/C_{PA}$ with stationary concentrations of FA and methanol (Fig. 2a):

$$\frac{1}{W_{MAA}} = \frac{K^{ef}_1\cdot C_{FA} + K^{ef}_8\cdot C_M + 1}{K^{ef}_3\cdot C_{FA}}\cdot\frac{1}{C_{PA}} + \frac{K^{ef}_2}{K^{ef}_3\cdot C_{FA}}$$

and by linearization of equation (3) in the coordinates $1/W_{DEK} - C_{FA}$ with stationary concentrations of PA and methanol (Fig. 2b):

$$\frac{1}{W_{DEK}} = \frac{K^{ef}_1}{K^{ef}_4\cdot C_{PA}^{\,2}}\cdot C_{FA} + \frac{K^{ef}_2\cdot C_{PA} + K^{ef}_8\cdot C_M + 1}{K^{ef}_4\cdot C_{PA}^{\,2}}$$

Constants K^{ef}_5, K^{ef}_6, K^{ef}_7, K^{ef}_8 were calculated from the equation (1), and constants K^{ef}_9, K^{ef}_{10} – from the equation (4) using data fitting by the least squares method.

Activation energy of effective rate constants K^{ef}_1 – K^{ef}_{10}, were determined from the Arrhenius equation linearization in the coordinates ln(K) – 1/T (Fig. 3).

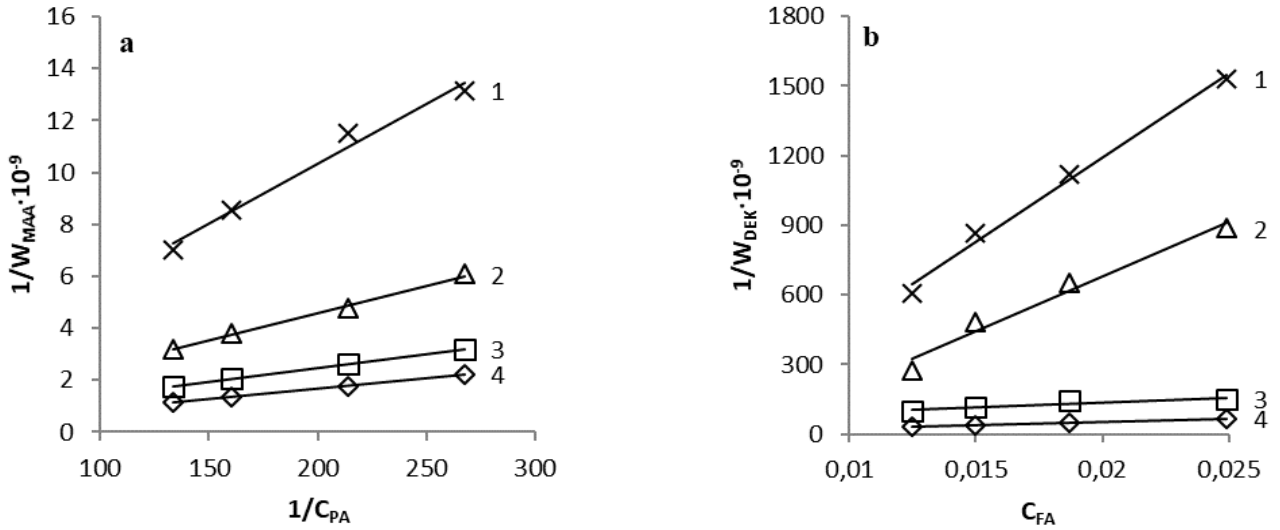


Fig. 2. Linearization of equation (2) in the coordinates $1/W_{MAA} – 1/C_{PA}$ (a) and equation (3) in the coordinates $1/W_{DEK} – C_{FA}$ (b).

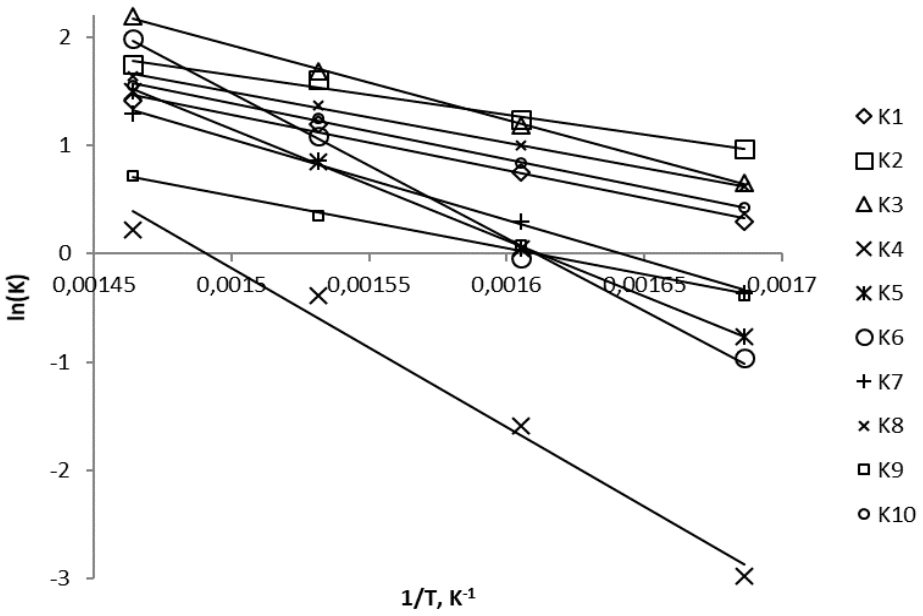


Fig. 3. Linearization of the Arrhenius equation in the coordinates ln(K) – 1/T.

Resulting values of effective rate constants and their activation energies are shown in the Table 1. The correlation coefficient between the experimental data of the reaction rates dependencies on the reagents concentrations and theoretically calculated data from the kinetic equations (1) – (7) is 0.95 – 0.99. Thus, we can conclude that the developed kinetic model well describes the process of gas-phase combined condensation and esterification of MP and PA with FA and methanol in the presence of a B–P–Zr–W–O_x/SiO_2 catalyst, and can be used for technological calculation.

The kinetic model (1) – (7) also can be used for the partial cases of the studied process. By equating concentrations of methanol and MP to zero (C_M = 0, C_{MP} = 0), the kinetic model transforms in the one for the condensation of PA with FA to MAA described in [6]. Similarly, by equating only the methanol concentration to zero (C_M = 0), the model describes the process of condensation of MP with FA to MAA and MMA [7]. Therefore, the kinetic model (1) – (7) can be used as a general model for kinetics of various cases of acrylic monomer synthesis by aldol condensation reactions.

Table 1. **Rate constants of the equations (1) – (7) and their activation energies**.

T, K	$K^{ef}_1 \cdot 10^{-2}$, $\frac{dm^3}{mol}$	$K^{ef}_2 \cdot 10^{-2}$, $\frac{dm^3}{mol}$	$K^{ef}_3 \cdot 10^{6}$, $\frac{dm^6}{mol \cdot m^2 \cdot s}$	$K^{ef}_4 \cdot 10^{5}$, $\frac{dm^6}{mol \cdot m^2 \cdot s}$	$K^{ef}_5 \cdot 10^{5}$, $\frac{dm^6}{mol \cdot m^2 \cdot s}$	$K^{ef}_6 \cdot 10^{-2}$, $\frac{dm^3}{mol}$	$K^{ef}_7 \cdot 10^{7}$, $\frac{dm^9}{mol^2 \cdot m^2 \cdot s}$	$K^{ef}_8 \cdot 10^{-3}$, $\frac{dm^3}{mol}$	$K^{ef}_9 \cdot 10^{-2}$, $\frac{dm^3}{m^2 \cdot s}$	$K^{ef}_{10} \cdot 10^{-3}$, $\frac{mol}{dm^3}$
593	1.348	2.624	1.924	0.0457	0.464	0.384	0.694	1.853	0.678	1.527
623	2.126	3.458	3.268	0.2044	1.045	0.962	1.347	2.729	1.082	2.321
653	3.294	4.955	5.371	0.6817	2.341	2.957	2.354	3.924	1.419	3.486
683	4.118	5.725	8.983	1.2452	4.487	7.276	3.629	5.172	2.041	4.743
E_a, kJ/mol	42.7	30.3	57.4	125.6	85.5	111.4	62.1	38.7	40.2	42.7

Conclusions

In this work we developed the kinetic model for the gas-phase combined condensation and esterification of methyl propionate and propionic acid with formaldehyde and methanol in the presence of a B–P–Zr–W–O_x/SiO_2 catalyst. The kinetic model well describes the process as whole as well as partial cases of condensation of methyl propionate with formaldehyde and propionic acid with formaldehyde. Validity of the model was experimentally confirmed by the correlation between experimental and theoretically calculated data.

References

1. Mamoru A., Hideyuki F., Sanae H., Akiyo Y. Production of methacrylic acid by vapor-phase aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over silica-supported metal phosphate catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **252** (1), 185-191.
2. Koichi N. New developments in the production of methyl methacrylate. *Applied Catalysis A:* General, 2001, **221** (1-2), 367-377.
3. Nebesnyi, R., Pikh, Z., Sydorchuk, V., Khalameida, S., Kubitska, I., Khyzhun, O., Pavliuk, A., Voronchak, T. Aldol condensation of acetic acid and formaldehyde to acrylic acid over a hydrothermally treated silica gel-supported B-P-V-W oxide. *Applied Catalysis A: General*, 2020, **594**, art. no. 117472.
4. Dmytruk, Y., Ivasiv, V., Nebesnyi, R., Maykova, S. Optimum conditions determination of methyl methacrylate obtaining over tungsten-containing catalyst. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2015, **4** (6), pp. 4-7.
5. Lapychak, N., Ivasiv, V., Nebesnyi, R., Pikh, Z., Shpyrka, I. Synthesis of acrylates from methyl propionate, propionic acid and formaldehyde in the gas phase on solid catalysts. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2016, **5** (6), 44-48.
6. Nebesnyi, R., Ivasiv, V., Pikh, Z., Zhyznevskyi, V., Dmytruk, Y. The kinetics of the gas phase aldol condensation reaction of propionic acid with formaldehyde on B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2 catalyst. *Chemistry and Chemical Technology*, 2014, **8**(1), 29-34.
7. Nebesna, Y., Ivasiv, V., Nebesnyi, R. The study of technological and kinetic regularities of simultaneous methacrylates obtaining over zirconium-containing catalysts. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2015, **5** (6), 49-52.

Надійшла до редакції 27.04.2022 р.

Кінетична модель сумісної гетерогенно-каталітичної конденсації та естерифікації пропіонової кислоти та метилпропіонату з формальдегідом та метанолом

Володимир В. Івасів[1], Роман В. Небесний[1], Світлана В. Майкова[2]

[1]Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;
volodymyr.v.ivasiv@lpnu.ua
[2] Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська, 1, Львів, 79000, Україна;
svitl.majkova@gmail.com

Метою даної роботи є розробка кінетичної моделі синтезу метилметакрилату та метакрилової кислоти шляхом комбінованої конденсації та естерифікації метилпропіонату та пропіонової кислоти з формальдегідом та метанолом у присутності нанесеного на силікагель бор-фосфор-оксидного каталізатора, промотованого оксидами вольфраму та цирконію. Встановлено залежності швидкостей утворення метилметакрилату, метакрилової кислоти та діетилкетону від концентрацій метилпропіонату, пропіонової кислоти, формальдегіду та метанолу, а також порядки реакцій формування кожного продукту за кожним з реагентів. Результати показали, що метакрилова кислота утворюється переважно конденсацією метилпропіонату з формальдегідом, а гідроліз метилметакрилату є незначним. Швидкість реакції формування метилметакрилату лімітується швидкістю адсорбції метилпропіонату на поверхні каталізатора, а обидва реакції утворення метилметакрилату та метакрилової кислоти гальмуються через адсорбцію формальдегіду, пропіонової кислоти та метанолу на поверхні каталізатора. Виходячи з отриманих даних, запропоновано схему реакцій, яка включає утворення проміжних сполук, таких як 3-гідрокси-2-метилпропанова кислота, її метиловий ефір, та 3,3-дигідрокси-2-метилпентанова кислота. З цієї схеми реакцій була виведена кінетична модель з використанням методу стаціонарних концентрацій. Константи швидкості реакції та їх активації для цієї моделі були розраховані з експериментальних даних. Дійсність моделі експериментально підтверджено кореляцією між експериментальними та теоретично розрахованими даними. Таким чином, розроблена кінетична модель добре описує процес комбінованої конденсації та естерифікації метилпропіонату та пропіонової кислоти з формальдегідом та метанолом, а також часткові випадки конденсації метилпропіонату з формальдегідом та пропіонової кислоти з формальдегідом, і підходить для оптимізації процесу та технологічних розрахунків.

Ключові слова: гетерогенний каталіз, кінетика, конденсація, акрилати, естерифікація

UDC 66.093.48; 661.77; 577.114.3
https://doi.org/10.15407/kataliz2022.33.038

Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural on granular zeolite catalysts

Lyubov K. Patrylak[1,2], Serhii V. Konovalov[1], Angela V. Yakovenko[1], Oleksandra P. Pertko[1], Volodymyr A. Povazhnyi[1], Oleksandr V. Melnychuk[1,2]

[1]*V.P Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine. Kharkivske shosse, 50, Kyiv-02160, Ukraine; e-mail: lkpg@ukr.net*
[2]*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorskyi Kyiv Politechnical Institute", Peremohy ave., 37, Kyiv-03056, Ukraine*

Biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) is a potential raw material for the production of a wide range of valuable chemicals and biofuels. Industrial production of 5-HMF from hexoses on solid catalysts is promising nowadays. Acid zeolites have great potential in application as catalysts for the dehydration of sugars. The purpose of this work was to obtain granular zeolite catalysts with optimal acidity and evaluate their effectiveness depending on the nature of the binder used. A zeolite catalyst without binder and samples with 10 wt % of kaolin/alumina were prepared. Their porous characteristics and acidity were studied by means of nitrogen low temperature adsorption/desorption, ammonia thermo-programmed desorption, and pyridine adsorption with IR control. The activity and selectivity of the catalysts for 5-HMF synthesis from glucose in the dimethyl sulfoxide medium at 160 ◦C were studied. The high efficiency of granular samples in glucose transformation into 5-HMF is confirmed. They are not only not inferior to, but even superior to, powdered samples. The component sources of Brønsted and Lewis acidity of the ammonium form of zeolite, which demonstrates acceptable activity (selectivity for 5-HMF is 34 %) despite the small number of Lewis centers, are considered in detail. The highest efficiency is demonstrated by the sample with aluminum oxide, which not only does not significantly deteriorate the microporous characteristics but also improves the mesoporosity of the catalyst. The selectivity towards 5-HMF on it reaches 44%. However, the developed mesoporosity of the sample with aluminum oxide is not critical to its activity. The main influence on the effectiveness of the catalyst in the synthesis of 5-HMF is played by the presence of acid centers of medium strength.

***Keywords*:** zeolite, glucose conversion, 5-hydroxymehtylfurfural, binder.

Introduction

Biomass carbohydrates are an important inexhaustible natural source of energy. Biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) is a potential raw material for the production of a wide range of valuable chemicals and biofuels [1, 2]. Industrial production of the latter was realized in 2014 by AVA Biochem based only on fructose [3]. Glucose dehydration is not an industrial process now, but a lot of researchers around the world are paying attention to development of this two-stage reaction.

Isomerization of glucose into fructose is followed by dehydration of the latter to 5-HMF. Lewis acid centers are thought to catalyze the first stage, the isomerization of glucose to fructose via the mechanism of 1,2-hydride transfer, while Brønsted acid centers promote the second stage, the dehydration of fructose to 5-HMF [4, 5]. HMF can also degrade into levulinic and formic acids, as well as polymerize into humins. As a result, the acidity nature and acid strength of catalysts are critical factors in the conversion of glucose to 5-HMF. Inorganic acids (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4) are the most widely studied catalysts for fructose dehydration, whereas catalysts for glucose transformation are typically a mixture of mineral acids with metal salts as Lewis acids. There is not much information in the scientific literature about the effect of acid strength on 5-HMF yield. Only a few papers remained focused on this question [6, 7]. It was demonstrated, that using of moderate HCl concentrations as well as weak maleic acid lead to better results in comparison with concentrated acid.

The utilization of heterogeneous catalysis in the transformation of hexoses is regarded as a forward-thinking and promising direction that will contribute to the development of technologically feasible processes for obtaining platform substances from sugars. Some solid acids have been tested in the conversion of glucose or fructose. Oxides, phosphates, heteropolyacids, mesoporous acids, and ion exchange resins are being investigated as "green" catalysts for the formation of 5-HMF [1, 6]. Unfortunately, because solid acids do not dissociate in water, it is difficult to compare their acidity to that of liquid mineral acids.

Their acidity is obviously described by using the sorption of basic compounds, especially thermoprogrammed desorption (TPD) technique of basics. The acidity of zeolites is thought to be comparable to that of mineral acids [7], whereas the zeolite lattice structure with pores and channels ranging in size from nanometers to micrometers, as well as the crystalline arrangement of pores in space, transforms zeolites into nanostructured materials with unique properties as molecular sieves. In paper [8] commercial ultrastable zeolite Y (HUSY) modified with mineral acids (10-30% H_3PO_4 and H_2SO_4) shown the best 5-HMF yields on the H_3PO_4-treated sample with medium-strength acidity. These findings are consistent with the conclusions of above-mentioned studies [6, 7].

The importance of using a solid acid catalyst with a certain spectrum of acidity (with a predominance of acid centers of medium strength) to improve the efficiency of zeolite catalysts for the synthesis of 5-HMF was established in our recent work [9]. Weak-strength acid sites as well as strong-strength acid sites seems to be responsible for formation of side products. However, as is well known that powdered zeolite catalysts have a number of disadvantages when used, so the purpose of this work was to obtain granular zeolite catalysts with optimal acidity and evaluate their effectiveness depending on the nature of the binder used.

Experiment

Synthesis of catalyst samples

Two bases for catalysts with kaolin (K-37) and aluminum oxide (K-38) as a binding component in the amount of 10 wt% were obtained by mechanical mixing with synthetic powdered zeolite type X (SiO_2/Al_2O_3=2.3), followed by pressing and grinding with the selection of a fraction of 1-2 mm.

Kaolin of Prosyana deposit (Dnipropetrovs'k region, Ukraine) was used as a binder. It is composed of 97 wt% kaolinite, 3 wt% mica, and traces of quartz. The following are the chemical compositions: 46% SiO_2, 38% Al_2O_3, 1.12% Fe_2O_3, 1.16% TiO_2, 0.52% CaO, 0.28% MgO, 0.6% K_2O, 0.31% Na_2O, 12.0% H_2O. Gamma alumina (DSTU 8136-85) was produced by JS Katalizator (Kamjanske, Ukraine).

The acidic properties to the samples were given by means of consistent ion exchange of native zeolite sodium on calcium, lanthanum, and ammonium cations using aqueous solutions of their nitrates (1 mol/dm^3) at 150 ^{o}C for 3 h [10, 11]. Following each exchange filtrates were analyzed for cation content. The inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES, Plasma Quant® PQ 9000 Elite, Analytik Jena GmbH) was used for analysis of filtrates. Table 1 shows cation composition of synthesized catalyst samples. The calcium-lanthanum-ammonium form of synthetic zeolite type X (K-35) and the ammonium form of zeolite type Y (K-36, SiO_2/Al_2O_3=4.7) were used as comparison samples.

Table 1. **Composition of the catalysts**

Sample	Cations, % of total exchange capacity			
	Ca^{2+}	La^{3+}	NH_4^+	Na^+
K-35	28	60	12	<0.5
K-36	-	-	72	28
K-37	30	55	15	<0.5
K-38	28	52	20	<1

Catalytic test

The transformation of glucose solutions in dimethyl sulfoxide (DMSO) was carried out in stainless steel autoclaves (20 cm^3) with polytetrafluoroethylene inserts. Zeolite catalyst samples (0.25 g) with 5 g of 10 wt% glucose solution were heated in autoclaves using an oil bath. The experiments were carried out at 160 °C for 4 hours. Experimental details as well as conditions of gas chromatographic analysis are given in our recent paper [9].

Catalyst characterization

The porous characteristics of the kaolin-based samples were determined using nitrogen adsorption/desorption isotherms measured at low temperatures (-196 °C) with a Nova 1200e (Quantochrome) high-speed surface area and a pore size analyzer.

The Lewis and Brønsted acidity of the samples were investigated by utilizing pyridine sorption with IR-spectroscopic control in the range of 1400–1700 cm^{-1} (Shimadzu IR Affinity-1S FTIR spectrometer).

The ammonia thermoprogrammed desorption (TPD) curves were recorded in a gas chromatograph setup that contained a microreactor [13].

The conditions for catalyst characterization are shown in paper [9].

Results and Discussions

The porous properties of granular zeolite catalysts and powder comparison samples were investigated by low-temperature nitrogen adsorption/desorption.

Figure 1 shows isotherms for zeolite-containing catalysts. A number of isotherms (samples K-35, K-37 and K-36) are classical for microporous objects (type I IUPAC classification) with a small content of larger pores, while the K-38 isotherm corresponds to type IV according to the IUPAC and reflects the presence of different porosities—a combination of microporosity and mesoporosity [12]. The latter is reflected by the presence of a slight hysteresis loop caused by capillary condensation in mesopores of 2–50 nm. Table 2 summarizes the calculated data on the porous characteristics of the samples.

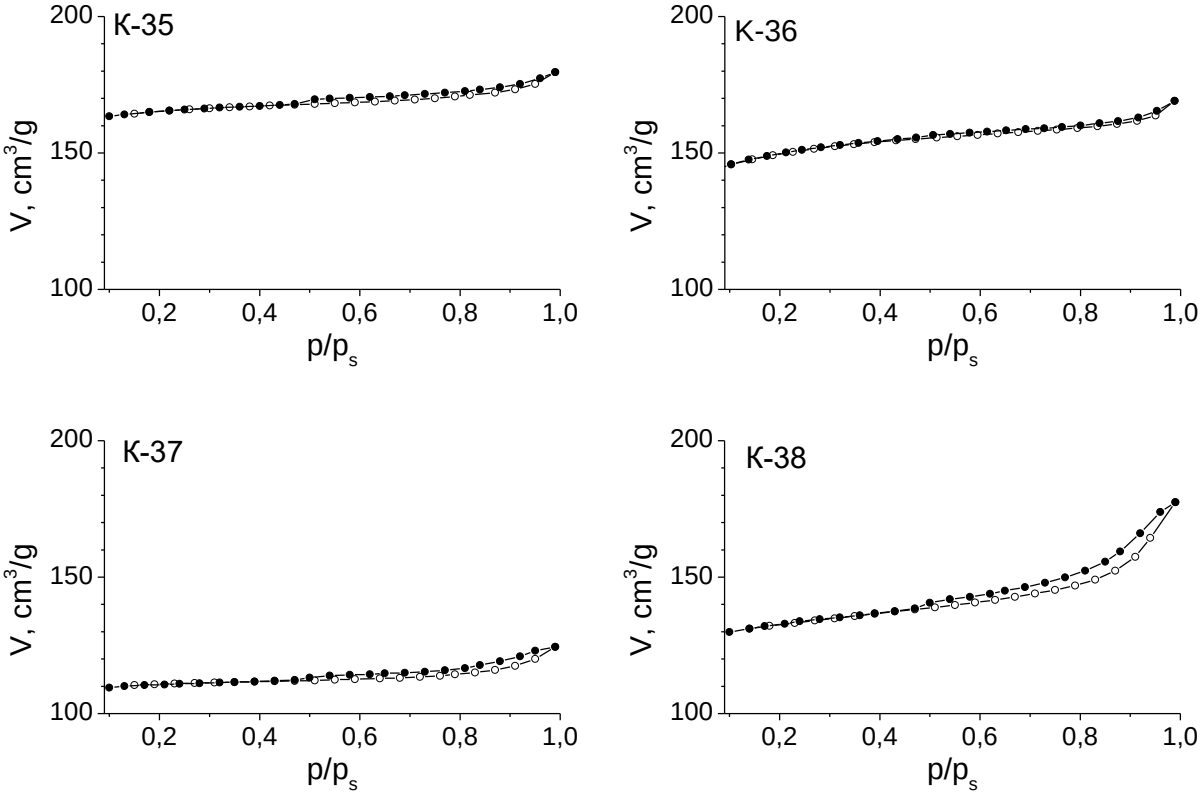


Fig. 1. Nitrogen low temperature adsorption/desorption isotherms for catalysts K-35, K-36, K-37, and K-38

Table 2. **Adsorption properties of the catalysts**

Sample	S^{BET}, m^2/g	S^t, m^2/g	S^t_{micro}, m^2/g	V^t_{micro}, cm^3/g	V_Σ, cm^3/g	V_{micro}/V_Σ, %	R^{DFT}, nm	$R^{BJH(des)}$, nm	R, nm
K-35	572	7.2	565	0.257	0.240	93.4	2.64	0.90	3.06
K-36	528	12.7	515	0.262	0.233	88.9	1.53	0.99	1.65
K-37	423	9.3	414	0.17	0.19	87	2.8	2.0	0.9
K-38	518	35	482	0.19	0.27	70	2.6	2.0	1.1

As can be seen from the calculations, catalysts based on powdered zeolite without a binder (K-35 and K-36) have the largest BET specific surfaces and micropore surfaces—more than 500 m^2/g. They are characterized by the highest proportions of micropores (89–93%). Samples obtained with the use of a binder are distinguished by higher values of the outer surface. The addition of kaolin has less effect on the outer surface, but significantly reduces the BET surface and microporosity. At the same time, no significant occurrence of mesoporosity is observed. Apparently, small kaolin particles to some extent block access to zeolite cavities. When aluminum oxide is used, on the contrary, microporosity does not suffer much, and mesoporosity becomes noticeable. Its part increases to 30% (K-38) compared to 13% for the K-37 sample. This is also confirmed by the pore size distribution curves presented in Fig. 2, 3. The dominant diameters are 2 and 3 nm in the case of all samples according to BJH and DFT theories, respectively. However, if for

K-35, K-37 and K-36 the volume of pores larger than 2-3 nm is 0.015 cm^3/g, then for K-38 it is 0.05 cm^3/g, i.e. three times more (Fig. 2). Thus, the increase in pore sizes is more significant for the sample with aluminum oxide.

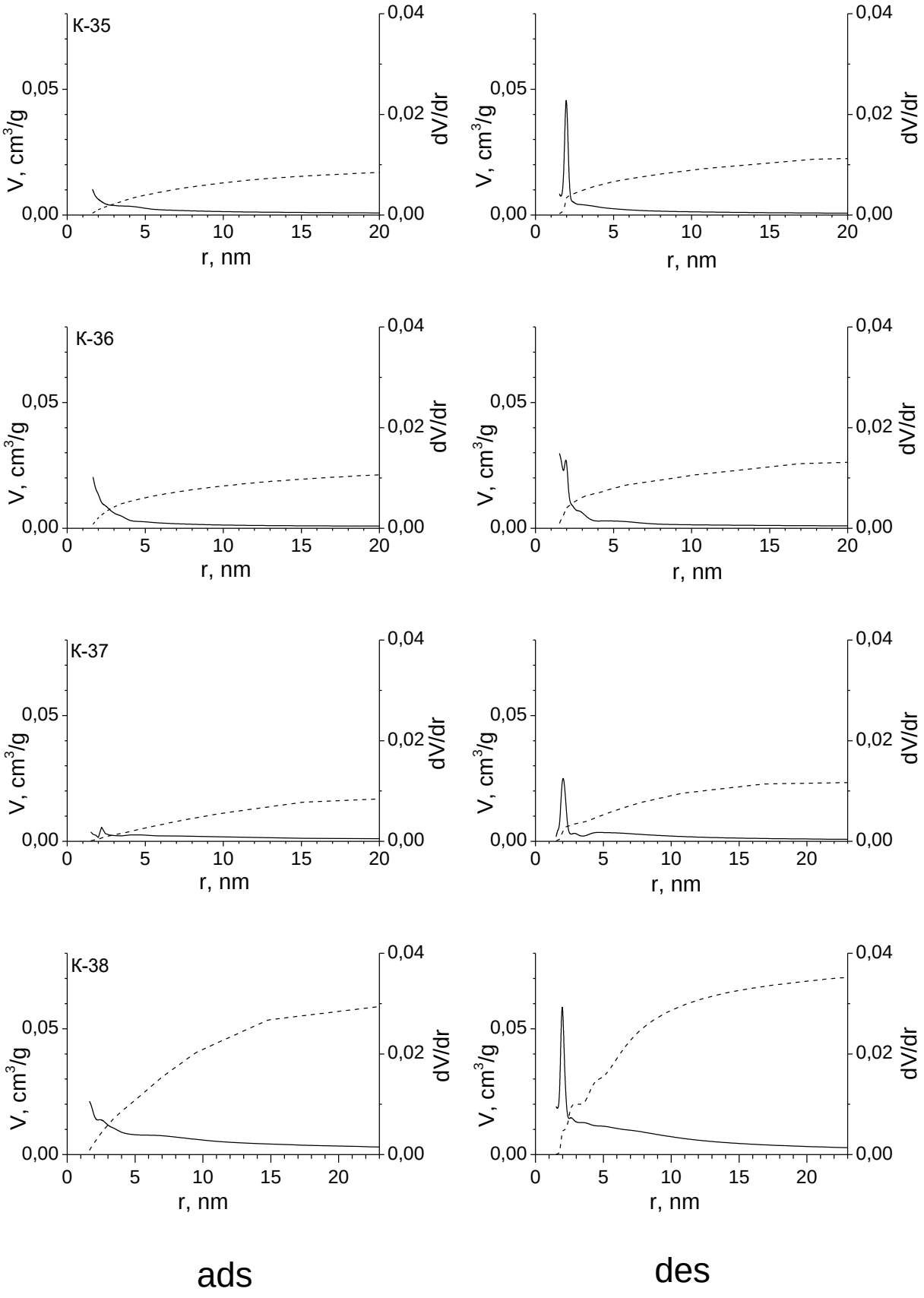


Fig. 2. Integral and differential pore size distributions calculated from BJH theory using the adsorption (left) and desorption (right) branches of isotherms for catalyst K-35, K-36, K-37, and K-38

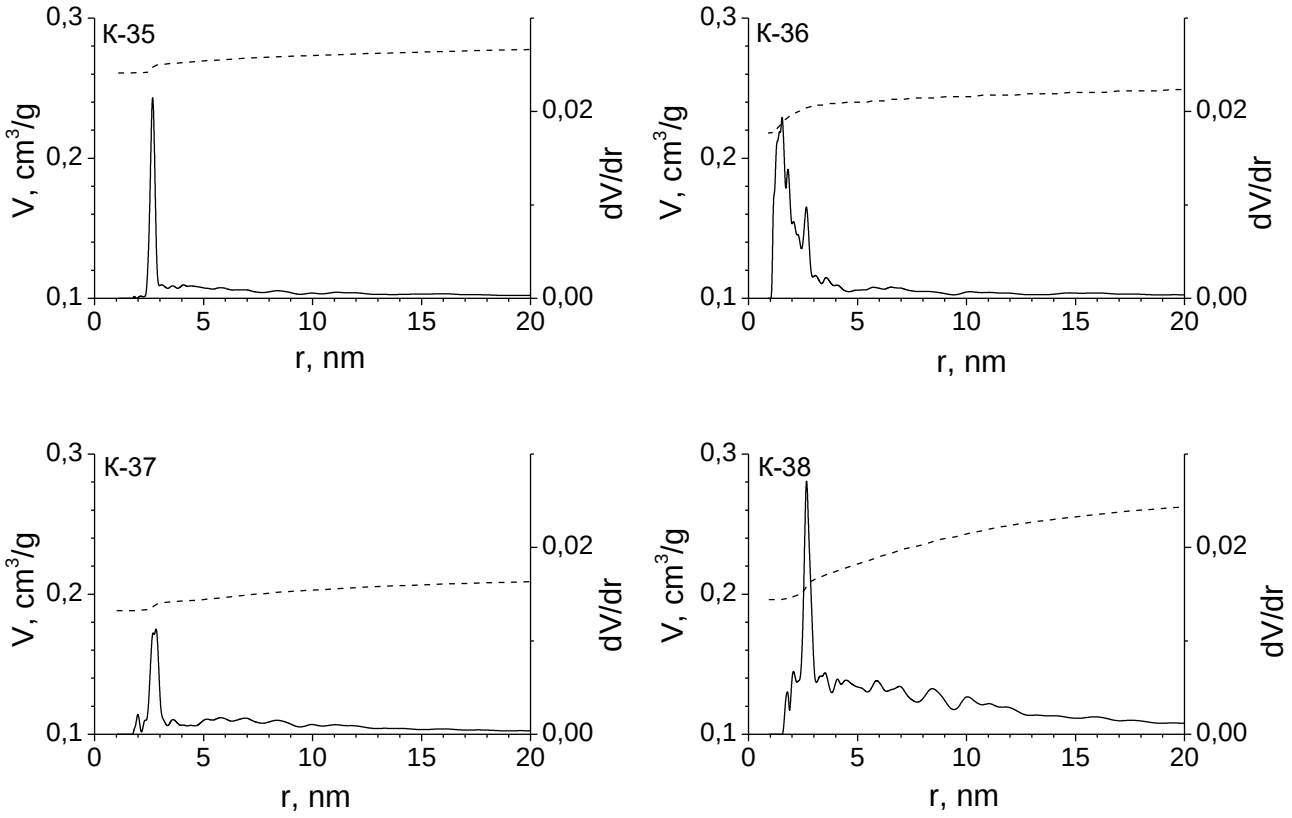


Fig. 3. DFT-calculated integral and differential pore size distributions for samples K-35, K-36, K-37, and K-38

The acidity of the samples was determined by means of thermoprogrammed desorption of ammonia (Table 2). The total number of acid centers in the samples is quite close. Naturally, for the sample with kaolin, which has deteriorated the porous characteristics, the acidity is the lowest because the access to the acid centers in the micropores is impaired. All four samples have a significant number of acid centers of medium strength, but most of them are in the ammonium form (K-36). However, as is known, the acidity according to TPD of ammonia reflects the total number of both Brønsted and Lewis centers.

If in the case of polycationic samples with lanthanum cations having free electronic orbitals, the presence of Lewis acidity is not in doubt, it is not so clear for the ammonium form of zeolite.

Table 2. Number of acid sites in the catalysts

Sample	Number of acid sites, μmol/g			
	200-350 °C	350-450 °C	450-550 °C	Total
K-35	0.45	0.50	0.56	1.51
K-36	0.29	0.81	0.55	1.65
K-37	0.40	0.52	0.50	1.42
K-38	0.35	0.61	0.78	1.74

Fig. 4 shows the spectrum of adsorbed pyridine on a sample of the ammonium form zeolite K-36. The spectrum shows a significant Brønsted acidity (intense band at 1543 cm^{-1}) with an indistinct Lewis acidity (weak band at 1454 cm^{-1}). The band reflecting the combined Brønsted and Lewis acidity (1489 cm^{-1}) is also intense. However, based on the chemical composition of the sample containing exclusively ammonium cations and native sodium, only the latter cations can act as weak Lewis sites together with extra-framework aluminum. Its existence is highly probable in view of the lower BET surface and micropore surface compared to the polycation sample K-35. Although, in general, this sample clearly has mainly Brønsted acidity.

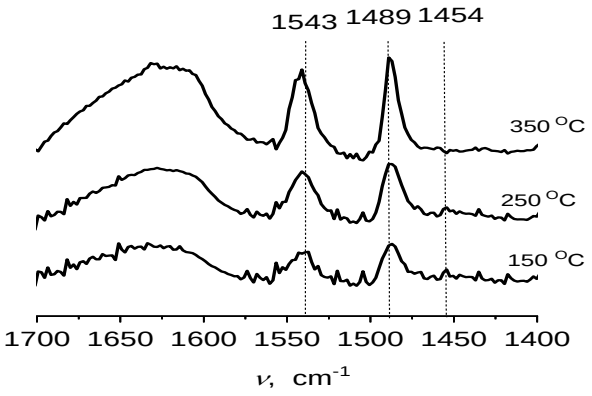


Fig. 4. IR spectra of catalyst K-36 in the region of adsorbed pyridine

Table 3 shows the results of glucose dehydration at 160 °C for 4 hours in the presence of synthesized samples. Analyzing the results, it should be noted that, firstly, glucose conversion was almost complete in all experiments. In our work [9], we showed the existence of a correlation between the activity of samples and the content of ammonium cations in them—the higher the content of ammonium cations, the higher the activity. This tendency is generally confirmed on these samples. The postulated need for acidity of medium strength according to ammonia desorption is also confirmed. It is interesting that this medium acidity is largely contributed by the acidity caused by the presence of ammonium cations (desorption maximum of 375-400 °C). However, one should not forget about the features of the pure ammonium form, which has only a weak Lewis acidity. As it was shown by the sorption of pyridine, Brønsted acidity is present in it, but it should be taken into account that during its determination, the decomposition of the ammonium cation occurred during vacuuming of the sample at 400 °C. This decomposition will not occur in the case of catalysis at 160 °C without prior dehydration of the sample. The ammonium form, which is traditionally used as an intermediate in the production of zeolite hydrogen form with classic hydroxyl bridging Brønsted centers, also has a certain intermediate Brønsted acidity [14]. It is possible to expect protonation of carbohydrates on it by analogy with well-known processes implemented in the water environment:

$$NH_4^+ + H_2O \;\text{—->}\; NH_3 + (H_3O)^+$$

$$NH_4^+ + C_6H_{12}O_6 \;\text{—->}\; NH_3 + (C_6H_{13}O_6)^+$$

That is why the synthesized samples, even without decomposition of the ammonium form to the hydrogen form, still show the appropriate activity, which is the lowest in the case of the pure polycationic sample K-35 with the lowest content of ammonium and medium acid centers, higher for K-37 and the highest for K-38. In the last sample, in addition to acidity, the influence of porous characteristics, in particular mesoporosity, should not be completely rejected. Diffusion complications for the K-38 sample are the least since the improvement of mesopores in it is 30%. K-37 with kaolin as a binder shows worse porous characteristics (total pore volume significantly lower) and, accordingly, the lower selectivity.

Table 3. **Results of glucose conversion on synthesized zeolite catalysts**

Catalyst	Conversion, %	Selectivity for 5-HMF, mol%
К-35	98	33.3
К-36	99.1	34.4
К-37	99	40.9
К-38	99.5	43.9

Conclusions

Thus, the conducted studies showed, firstly, that zeolite catalysts formed by mixing with a binder are not inferior in activity in the conversion of glucose to 5-HMF in the DMSO environment and may even be superior to pure powdered zeolites. Secondly, the use of gamma-aluminum oxide as a binder looks more promising for obtaining granular zeolites. Its use does not deteriorate the microporosity of the sample, while improving its mesoporosity. The optimal strength of Brønsted acidity for the studied transformation is provided by the introduction of an ammonium cation into the composition of zeolite samples, which is reflected in the formation of acid centers of medium strength, which ensure the course of the target reaction of dehydration to 5-HMF.

Acknowledgments

The publication contains the results of studies conducted by grant from the National Research Foundation of Ukraine project 2020.01/0042.

References

1. Esteban J., Yustos P., Ladero M. Catalytic Processes from Biomass-Derived Hexoses and Pentoses: A Recent Literature Overview. *Catalysts*, 2018, **8**, 637-678.
2. Chen N., Zhu Z., Ma H., Liao W., Lü H. Catalytic upgrading of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to biofuel 2,5-dimethylfuran over Beta zeolite supported non-noble Co catalyst. *Mol. Catal.*, 2020, **486**, 110882.
3. Kläusli T. AVA Biochem: commercialising renewable platform chemical 5-HMF. Green Process Synth., 2014, **3**, 235–236.
4. Choudhary V., Mushrif S.H., Ho C., Anderko A., Nikolakis V., Marinkovic N.S., Frenkel A.I., Sandler S.I., Vlachos D.G. Insights into the interplay of Lewis and Brønsted acid catalysts in glucose and fructose conversion to 5-(hydroxymethyl)furfural and levulinic acid in aqueous media. *J. Am. Chem. Soc*., 2013, **135** (10), 3997-4006.
5. Li Y., Meng X., Luo R., Zhou H., Lu S., Yu S., Bai P., Guo X., Lyu J. Aluminum/Tin-doped UiO-66 as Lewis acid catalysts for enhanced glucose isomerization to fructose. Appl. Catal. A: Gen., 2022, 632, 118501. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118501
6. Kuster B.F.M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focusing on its Manufacture. *Starch – Stärke*, 1990, **42**, 314–321.
7. Weitkamp J., Hunger M. Acid and Base Catalysis on Zeolites. In: Cejka J, Van Bekkum H, Corma A, Schueth F (eds), Introduction to Zeolite Molecular Sieves. 2007. Elsevier, 787-836.
8. Pande A., Niphadkar P., Pandare K., Bokade V. Acid modified H-USY zeolite for efficient Catalytic Transformation of Fructose to 5-Hydroxymethyl Furfural (Biofuel Precursor) in Methyl Isobutyl Ketone−Water Biphasic System. *Energy Fuels*, 2018, **32**, 3783–3791.
9. Patrylak L.K., Konovalov S.V., Yakovenko A.V., Pertko O.P., Povazhnyi V.A., Voloshyna Yu.G., Melnychuk O.V., Filonenko M.M. Micro–mesoporous kaolin-based zeolites as catalysts for glucose transformation into 5-hydroxymethylfurfural. *Appl. Nanosci*., 2022.
10. Patrylak L., Konovalov S., Pertko O., Yakovenko A., Povazhnyi V., Melnychuk O. Obtaining glucose-based 5-hydroxymethylfurfural on large-pore zeolites. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2001, **2**, **N 6** (110), 38–44.
11. Patrylak L.K., Yakovenko A.V. Alkylation of isobutane with butenes under microcatalytic conditions in pulse regime. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2021, **134** (1) 55-61 [in Ukrainian].
12. Rouqerol F., Rouqerol J., Sing K. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Academic Press: San Diego, 1999, 201 .
13. Yakovenko A.V., Patrylak L.K., Manza I.A., Patrylak K.I. Study of the acidity of zeolite alkylation catalysts by temperature programmed ammonia desorption. *Theor. Exp. Chem.*, 2000, **36**, 228–230.
14. Lanzafame P., Barbera K., Papanikolaou G., Perathoner S., Centi G., Migliori M., Catizzone E., Giordano G. Comparison of H^+ and NH_4^+ forms of zeolites as acid catalysts for HMF etherification. *Catal. Today*, 2018, **304**, 97-102.

Надійшла до редакції 19.09.2022 р

Перетворення глюкози до 5-гідроксиметилфурфуролу на гранульованих цеолітних каталізаторах

Любов К. Патриляк[1,2], Сергій В. Коновалов[1], Анжела В. Яковенко[1], Олександра П. Пертко [1], Володимир А. Поважний [1], Олександр В. Мельничук [1,2]

[1]*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України. Харківське шосе, 50, Київ 02160, Україна; e-mail: lkpg@ukr.net*

[2]*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 37, Київ 03056, Україна*

Одержаний з біомаси 5-гідроксиметилфурфурол (5-ГМФ) є потенційною сировиною для виробництва широкого спектру цінних хімічних речовин і біопалива. Перспективним напрямком є промислове виробництво 5-ГМФ із гексоз на твердих каталізаторах. Кислотні цеоліти мають великий потенціал у застосуванні як каталізаторів дегідратації цукрів. Метою даної роботи було отримання гранульованих цеолітних каталізаторів з оптимальною кислотністю та оцінка їх ефективності в залежності від природи використовуваного зв'язуючого. Було одержано цеолітний каталізатор без зв'язуючого та зразки з додаванням 10 мас. % каоліну/оксиду алюмінію. Їх пористі характеристики та кислотність вивчали за допомогою низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту, термопрограмованої десорбції аміаку та адсорбції піридину з ІЧ-контролем. Досліджено активність та селективність каталізаторів для синтезу 5-ГМФ з глюкози в середовищі диметилсульфоксиду при 160 ◦С. Підтверджено високу ефективність гранульованих зразків у перетворенні глюкози в 5-ГМФ. Вони не тільки не поступаються, а навіть перевершують порошкоподібні зразки. Детально розглянуто джерела кислотності Бренстеда і Льюїса амонійної форми цеоліту, яка демонструє прийнятну активність у перетворенні глюкози (селективність за 5-ГМФ 34%), незважаючи на незначну кількість центрів Льюїса. Найвищу ефективність демонструє зразок із оксидом алюмінію, який не тільки не погіршує мікропористі характеристики, але й вдосконалює мезопористість каталізатора. Селективність за 5-ГМФ на ньому досягає 44 %. Однак розвинена мезопористість зразка із оксидом алюмінію все ж не є визначальною у його активності. Основний вплив на ефективність каталізатора у одержанні 5-ГМФ відіграє наявність кислотних центрів середньої сили.

Ключові слова: цеоліти, конверсія глюкози, 5-гідроксиметилфурфурол, зв'язуюче.

УДК 544.473; 544.478.4
https://doi.org/10.15407/kataliz2022.33.046

Синтез і властивості VPO-каталізаторів окиснення *н*-бутану у малеїновий ангідрид

Олена А. Діюк

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, Україна, 03164; diyukhelen@ukr.net

Традиційним та баротермальним методами було синтезовано масивні та нанесені ванадій-фосфорні оксидні VPO-каталізатори. Показано, що використання в якості носія для VPO-фази пірогенного аеросилу, в залежності від часу його введення в реакційну суміш, може привести до утворення фази прекурсору гідрофосфату ванадилу $VOHPO_4{\cdot}0.5H_2O$, або фази пірофосфату ванадилу $(VO)_2P_2O_7$, каталітично активної в реакції селективного окиснення н-бутану до малеїнового ангідриду. Використання у якості носія для VPO-фази модифікованого аеросилогелю, сформованого на основі аеросилу, приводить до утворення фази $VOHPO_4{\cdot}0.5H_2O$. Визначено, що природа носія впливає на особливості формування фази $VOHPO_4{\cdot}0.5H_2O$, зокрема, на співвідношення кристалографічних площин в отриманій VPO-фазі. Використання аеросилу як носія веде до зниження відносного вмісту базальної площини, в той час як використання аеросилогелю приводить до зростання відносного вмісту базальної площини у нанесеній VPO-фазі. Досліджено каталітичні властивості масивних та нанесених VPO-зразків в реакції селективного окиснення н-бутану до малеїнового ангідриду у стандартній (1.7об%) та збагаченій (3.4об%) на н-бутан сумішах. Встановлено, що в збагаченій суміші для масивних зразків різко знижуються конверсія н-бутану та селективність за малеїновим ангідридом. Встановлено, що нанесені VPO-системи мають більшу питому швидкість окиснення н-бутану та більшу продуктивність, порівняно з масивними зразками. Показано, що використання баротермального синтезу та аеросилогелю як носія дозволило підвищити селективність за малеїновим ангідридом, що пов'язано зі збільшенням відносного вмісту базальної площини VPO-фази. Досягнуті покращені каталітичні властивості, нанесених на аеросилогель VPO-каталізаторів, роблять перспективним використання технології рециклу, що в свою чергу може зробити виробництво малеїнового ангідриду більш економічно вигідним.

Ключові слова: VPO-каталізатори, *н*-бутан, малеїновий ангідрид, каталітичне окиснення

Вступ

Наразі виробництво малеїнового ангідриду (МА) складає 2.8 мільйона метричних тон, і до 2026 року становитиме 3.18 мільйона метричних тон [1], при цьому компанія Bloomberg прогнозує, що до 2026 року ринок МА буде становити 3.4 мільярда доларів [2].

До кінця 80-х років минулого століття основною сировиною для виробництва МА був бензол. Однак, після того, як у 1966 році Бергман и Фриш [3] встановили, що на ванадій фосфорних оксидних системах можливе проходження селективного окислення *н*-бутану до МА, майже все виробництво поступово було переорієнтовано на *н*-бутан у якості сировини. Розрахунки доводять, що процес одержання МА на основі *н*-бутану на 34% вигідніший, ніж процес на основі бензолу. Він на 28% менш енергоємний та дозволяє скоротити викиди CO_2 на 43%[4]. Багаторічне вивчення цього каталітичного процесу дозволило встановити, що основним активним компонентом VPO-каталізаторів є фаза пірофосфату ванадилу $(VO)_2P_2O_7$ (ПФВ). Саме завдяки її унікальній структурі та властивостям стало можливим впровадження цього процесу у промисловість. Однак, незважаючи на багаторічну історію дослідження цієї каталітичної системи та її використання у промисловості, в останні роки спостерігається стагнація у каталітичних показниках даного процесу, а деякі наукові і практичні питання щодо перебігу даного процесу так і не одержали повних відповідей [5]. В науковій літературі існує величезна кількість публікацій, в тому числі й оглядових, відносно впливу фізико-хімічних властивостей VPO-каталізаторів на процес окиснення *н*-бутану та способу їх покращення, але це, зазвичай, стосується стандартних умов проведення процесу, коли вміст вуглеводню в реакційній суміші не перевищує 2%. Сьогодні перспективними стають дослідження направлені на створення VPO-каталізаторів, здатних покращити показники процесу одержання МА, який перебігає за підвищеного вмісту *н*-бутану в реакційній суміші [6-11], оскільки використання сумішей збагачених на *н*-бутан дозволяє істотно підвищити продуктивність за МА, з можливістю реалізації рециклу вуг-

леводню [12,13]. Така задача передбачає створення каталітичних композицій ефективних при проведенні процесу в киплячому шарі каталізатора, стійких до стирання та перегріву [14-16]. На жаль є дуже обмежена кількість літературних джерел, присвячених застосуванню подібних каталітичних композицій при підвищеній концентрації вуглеводню, а оглядові публікації для цього напрямку досліджень взагалі відсутні. Разом з тим відомо, що основною проблемою використання синтезованих традиційними методами VPO-каталізаторів є різке погіршення як конверсії *н*-бутану, так і селективності за МА в збагаченій *н*-бутаном реакційній суміші [17]. Успішне покращення показників VPO-каталізаторів можливе при їхньому нанесенні на різноманітні носії.

Однак, основною проблемою при створенні нанесених VPO-каталізаторів з використанням традиційних методів синтезу є одержання на поверхні носія активної фази ПФВ. Так в роботах [18-22] показано, що при нанесенні VPO-системи на TiO_2 формується фаза $VOPO_4$, яка містить п'ятивалентний ванадій. При нанесенні VPO-системи на цеоліти поряд з $(VO)_2P_2O_7$ спостерігалось формування таких фаз як γ-$VOPO_4$, αI-$VOPO_4$, $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ [23]. Для VPO-системи, нанесеної на SiO_2 [24-25], спостерігається формування домішкових фаз γ-$VOPO_4$, $VO(H_2PO_4)_2$, αI-, αII-, β-, та ω-$VOPO_4$.

На нашу думку, при створенні нанесених VPO-каталізаторів перспективним буде застосування нетрадиційних методів синтезу, зокрема баротермального методу. Цей метод синтезу дозволяє отримати активну VPO-фазу каталізатора і при цьому скоротити час синтезу та витрати допоміжних речовин [26-29]

Мета даної роботи полягала у створенні нанесених VPO-каталізаторів із застосуванням баротермального методу, вивченні їх каталітичних властивостей в стандартних та збагачених *н*-бутаном сумішах та порівнянні їх з каталітичними показниками VPO-каталізаторів, одержаних традиційним методом.

Експеримент

Матеріали та методики синтезу

Для проведення всіх синтезів у якості вихідних реагентів використовували: V_2O_5 (ч.д.а.), H_3PO_4 85 мас% (ч.д.а.), *н*-бутанол (ч), щавлеву кислоту (ч). Як носії було використано два зразки пірогенного аеросилу з питомою поверхнею 50 $м^2/г$ і 300 $м^2/г$ (Виробництво Калуш, Україна), позначені як А-50 і А-300, відповідно. Ще одним носієм виступав аеросилогель, який був синтезований на основі А-300 [30]. Аеросилогель має питому поверхню S_{BET} = 131 $м^2/г$, сорбційний об'єм V_Σ = 1.3 $см^3/г$ при середньому розмірі пор 39.7 нм. Аеросилогель (аеросилогель_0) попередньо було модифіковано речовинами: 2-гідроксибензойною кислотою (аеросилогель_1) S_{BET} = 90 $м^2/г$, (аеросилогель_2) 2-гідрокси-1,2,3-пропантрикарбоновою кислотою S_{BET} = 95 $м^2/г$, фенілметанолом (аеросилогель_3) S_{BET} = 82 $м^2/г$, і *н*-бутанолом (аеросилогель_4) S_{BET} = 88 $м^2/г$, та 1,4-бутандіолом (аеросилогель_5) S_{BET} = 68 $м^2/г$.

Ці речовини застосовуються як відновники при проведенні традиційного синтезу.

При синтезі VPO–каталізаторів V_2O_5 і H_3PO_4 змішували в оптимальному атомному співвідношенні P/V = 1.15 у середовищі *н*-бутанолу. При синтезі нанесених зразків дотримувалось співвідношення VPO/носій = 3/7.

Традиційний синтез VPO–каталізаторів

Спосіб 1. В колбу об'ємом 1 л завантажували V_2O_5 (24 г), *н*-бутанол (300 мл), H_3PO_4 (20.8 мл) і щавлеву кислоту (14.2 г), яка сприяє більш легкому відновленню іонів V^{5+}. Суміш нагрівали до температури кипіння *н*-бутанолу (117.7 °С) впродовж 20 годин при інтенсивному перемішуванні. Одержаний зразок масивного VPO–каталізатора позначено як VPO_T.

Традиційним методом синтезу було одержано три зразки нанесених VPO–каталізаторів. Зразок VPO_T/А-50п одержували при взаємодії суміші, як у способі 1, з 108.6 г А-50 з подальшим нагріванням як у способі 1. Зразок VPO_T/А-300п одержували при взаємодії суміші, як у способі 1, з 108.6 г А-300 з подальшим нагріванням як у способі 1. Зразок VPO_T/А-300к одержували при взаємодії продукту синтезу як у способі 1 з 108.6 г А-300.

Баротермальний синтез VPO–каталізаторів

Спосіб 2. У тефлоновий вкладиш автоклава завантажували суміш: 2 г V_2O_5, 1.17 г щавлевої кислоти, 1.65 мл H_3PO_4 та 5.5 мл *н*-бутанолу. Між стінками автоклаву та вкладишем додавали 7 мл *н*-бутанолу. Синтез проводили при 170°С впродовж 7 годин, тиск в автоклаві становив 5 атм. Одержаний зразок масивного VPO–каталізатора позначено як $VPO_Б$.

Баротермальний синтез зразка $VPO_Б$/А-50 включав додавання до реакційної суміші, як у способі 2, 9.05 г А-50 з подальшою обробкою як у способі 2.

Баротермальний синтез VPO-каталізаторів нанесених на різні зразки аеросилогелю включав додавання до реакційної суміші, як у способі 2, по 9.05 г різних модифікованих зразків аеросилогелю з подальшою обробкою як у способі 2. Одержані зразки було позначено як $VPO_Б$/аеросилогель_0, $VPO_Б$/аеросилогель_1, $VPO_Б$/аеросилогель_2, $VPO_Б$ /аеросилогель_3, $VPO_Б$/аеросилогель_4, $VPO_Б$ /аеросилогель_5.

Всі зразки після синтезу сушили під вакуумом при 270°С.

Методи дослідження одержаних зразків.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків проведено на дифрактометрі ДРОН-4.0 (CuKα, λ=0.1542 нм). Розмір кристалітів було розраховано за рівнянням Шерера. Питому поверхню (S_{BET}) визначали з ізотерм адсорбції-десорбції азоту при -196°C, отриманих на установці «Nowa Win 2». Сумарний об'єм пор (V_Σ) для нанесених зразків визначали методом просочення формованих зразків. Каталітичні дослідження в реакції селективного окиснення *н*-бутану до МА було проведено в установці проточного типу зі стальним реактором діаметром 6 мм та довжиною 10 см. Загрузка каталізатора становила 0.5 см^3 (фракція 0.25–0.5 мм). Реакційна суміш містила 1.7 або 3.4 об% *н*-бутану у повітрі. Швидкість потоку реакційної суміші становила 20 мл/хв. Вихідні речовини та продукти реакції аналізували за допомогою двох хроматографів в режимі *on-line*. За допомогою SelmiChrom1 ("Селмі", Україна) с детектором по теплопровідності (ДТП) здійснювали аналіз O_2, CO та CO_2. Для аналізу O_2 та CO використовували колонку з цеолітом NaX (діаметр частинок 0.25-0.50 мм, довжина колонки 2 м). Для аналізу CO_2 була використана колонка з силікагелем (КСК-2.5, діаметр частинок 0.25-0.50 мм, довжина колонки 3 м). Органічні сполуки: *н*-бутан, малеїновий ангідрид та можливі домішки аналізували за допомогою хроматографа CHROM 5 з ПІ детектором. Для розділення речовин використовували колонку з фазою F-50, нанесеною на силохром (довжина колонки 1 м).

Стехіометричне рівняння за яким перебігає процес має вигляд:

$$C_4H_{10} + 3.5\ O_2 \rightarrow C_2H_2(CO)_2O + 4H_2O,$$
$$\Delta H = -1236\ кДж/моль$$

Для розрахунків конверсії *н*-бутану ($X_{н\text{-бутан}}$), селективності за МА (S_{MA}), виходу за МА (Y_{MA}), питомої швидкості окиснення *н*-бутану ($W_{пит}$), продуктивності за МА (N_{MA}) використовували рівняння (1)-(5), відповідно:

$$X_{н-бутан} = \frac{C^0_{н-бутан} - C^к_{н-бутан}}{C^0_{н-бутан}} * 100\% \quad (1)$$

$$S_{MA} = \frac{C_{MA}}{C^0_{н-бутан} - C^к_{н-бутан}} * 100\% \quad (2)$$

$$Y_{MA} = \frac{X_{н-бутан} * S_{MA}}{100\%} \quad (3)$$

$$W_{пит} = \frac{X_{н-бутан} * V_{н-бутан}}{100\% * m_{кат-ра}} \quad (4)$$

$$N_{MA} = \frac{Y_{MA} * V_{н-бутан}}{100\% * m_{кат-ра}} \quad (5)$$

де $C^0_{н-бутан}$ – концентрація *н*-бутану у вихідній реакційній суміші, $C^к_{н-бутан}$ – концентрація *н*-бутану в реакційній суміші після реактора, C_{MA} – концентрація МА в реакційній суміші після реактора, $V_{н\text{-бутан}}$ – швидкість подачі *н*-бутану у реактор (моль/год.). Параметри $W_{пит}$ і N_{MA} були віднесені до 1 кг VPO-фази.

Похибка балансу за вуглецем не перевищувала 6 %. Всі каталізатори працювали без втрати каталітичних показників щонайменш впродовж 20 годин.

Результати та їх обговорення

На рентгенограмі масивного зразка, отриманого в традиційний спосіб (VPO_T), присутні рефлекси гідрофосфату ванадилу $VOHPO_4{\cdot}0{,}5H_2O$ (ГФВ) (рис. 1а). Методом РФА нанесених VPO-зразків, синтезованих в традиційний спосіб (VPO_T/А-300п і VPO_T/А-50п), також показано формування фази ГФВ з усіма основними рефлексами, розташованими на фоні потужного гало, характерного для кремнезему. На рентгенограмі зразка VPO_T/А-300к на фоні потужного гало спостерігались рефлекси (100) (2Θ = 23.0°), (024) (2Θ =28.4°) та (032) (2Θ = 29.9°), що свідчить про утворення фази ПФВ.

З літературних даних добре відомо, що серед різноманітних VPO-фаз, які можуть утворюватися при синтезі, формування ГФВ ($VOHPO_4{\cdot}0{,}5H_2O$) є найбільш бажаним, оскільки є основною необхідною умовою для створення активного каталізатора для процесу селективного окиснення *н*-бутану до МА [31]. Зазвичай зневоднення $VOHPO_4$ $0{,}5H_2O$ з формуванням $(VO)_2P_2O_7$ відбувається без ускладнень при нагріванні на повітрі в трьох температурних інтервалах (423-473 K, 693-773 K, 813-863 K) за наступною схемою [32,33]:

$$2VOHPO_4{\cdot}0.5H_2O \rightarrow 2VOHPO_4 \rightarrow$$
$$(VO)_2P_2O_7(\text{аморфна}) \rightarrow (VO)_2P_2O_7(\text{кристалічна})$$

Хоча цей спосіб і дозволяє отримати масивну фазу ПФВ, каталітичні властивості отриманого зразка значно поступаються каталітичним властивостям зразків, одержаних активацією ГФВ безпосередньо в каталітичному реакторі в присутності суміші вуглеводень-повітря. Тому в лабораторних умовах перетворення фази $VOHPO_4{\cdot}0.5H_2O$ у каталітично активну фазу $(VO)_2P_2O_7$ здійснюється у реакційній суміші за температури 390°C протягом 30-100 годин [34]. В промислових умовах активацію ГФВ проводять впродовж 500 годин в реакційній суміші при температурі 400°C до досягнення максимальних значень виходу МА та продуктивності за МА [16]. Разом з тим, додавання А-300 до сформованої VPO фази сприяє видаленню з неї води та отриманню активної вази ПФВ без необхідності довготривалої високотемпературної обробки (зразок VPO_T/А-300к). Імовірно, активна адсорбція води аеросилом сприяє прискореній де-

гідратації ГФВ і формуванню $(VO)_2P_2O_7$. Ця особливість синтезу зразка VPO_T/А-300к дозволяє значно скоротити час, сировинні та енергетичні ресурси для отримання активного каталізатора.

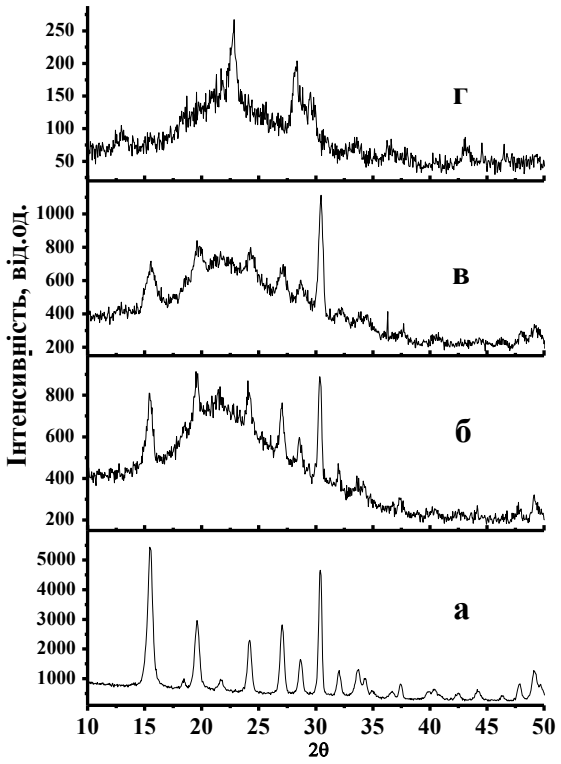


Рис. 1. Рентгенограмами VPO-каталізаторів, синтезованих традиційним методом: а) – VPO_T, б) – VPO_T/А-50п, в) – VPO_T/А-300п, г) – VPO_T/А-300к.

Рентгенограма масивного зразка $VPO_Б$ є подібною до VPO_T і містить всі основні рефлекси фази ГФВ (рис. 2 а). На рентгенограмі зразка $VPO_Б$/А-50 на фоні не дуже інтенсивного гало присутні основні рефлекси ГФВ як і на рентгенограмі масивного зразка. Слід відмітити що для зразка $VPO_Б$/А-50, в порівнянні з VPO_T/А-50п, гало є значно меншим, а рефлекси фази гідрофосфату ванадилу більш вузькі і інтенсивні, що вказує на більшу кристалічність зразка одержаного баротермальним методом.

На рис. 3 наведено рентгенограми VPO зразків нанесених на аеросилогель. Як видно, для всіх зразків спостерігається утворення фази ГФВ. Єдиною особливістю одержаних рентгенограм є деяке розширення рефлексів, порівняно з результатами наведеними вище.

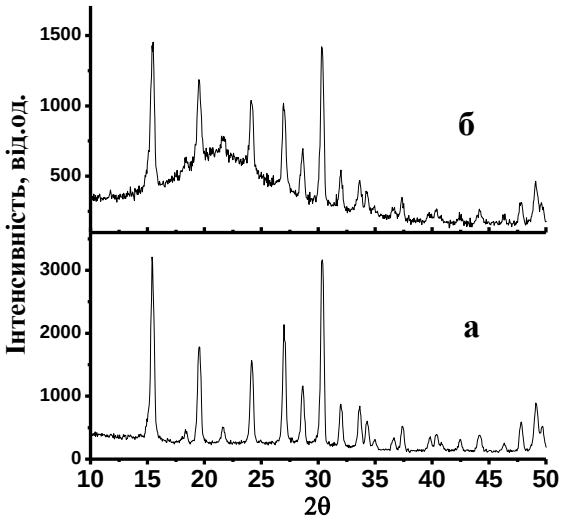


Рис. 2. Рентгенограмами масивного і нанесеного на аеросил VPO-каталізаторів, синтезованих баротермальним методом: а) – $VPO_Б$, б) – $VPO_Б$/А-50.

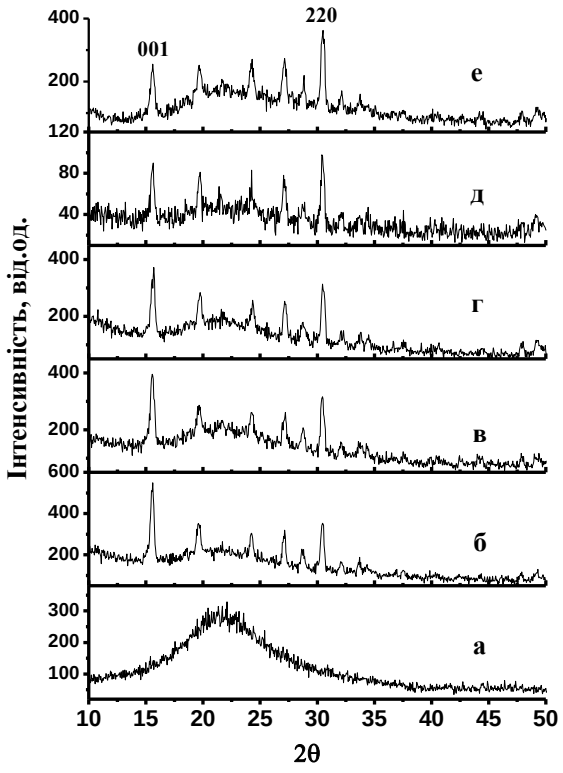


Рис. 3 Рентгенограмами вихідного аеросилогелю та нанесених на аеросилогель VPO-каталізаторів, синтезованих баротермальним методом: а) – аеросилогель 0, б) – $VPO_Б$/ аеросилогель_1, в) – $VPO_Б$/аеросилогель_2, г) – $VPO_Б$ /аеросилогель_3, д) – $VPO_Б$/аеросилогель_4, е) – $VPO_Б$/аеросилогель_5.

Як видно з табл. 1, використання носія дозволяє суттєво збільшити питому поверхню ($S_{БЕТ}$) та сорбційний об'єм ($V_Σ$) каталізаторів. При нанесенні VPO-каталізаторів на носій, параметри поруватої

структури носія зменшуються, що обумовлено іммобілізацією фази ГФВ в поруватій структурі носія та/або блокуванням деяких пор частинками фази ГФВ. За співвідношенням $S_{БЕТ}$ і V_{Σ} можна зробити висновок про наявність значної кількості макро- і мезопор в одержаних нанесених VPO-каталізаторах. Враховуючи значну кількість VPO-фази при нанесенні, на поверхні носія будуть формуватися доволі великі частинки VPO-фази. Розмір кристаліту (L) фази ГФВ, розрахований за розширенням рентгенівських рефлексів, має складну залежність від методу синтезу і використаного носія і для всіх VPO зразків знаходиться в межах 19-32 нм. В цілому можна стверджувати, що використання як носія модифікованих зразків аеросилогелю приводить до утворення дрібніших (19-21 нм), порівняно з іншими зразками, кристалітів фази ГФВ. На їхній розмір практично не впливає природа модифікатора аеросилогелю.

Таблиця 1. **Структурні властивості VPO-каталізаторів**

	Зразок	$S_{БЕТ}$, м^2/г	V_{Σ}, см^3/г	L, нм	I_{001}/I_{220}
1	VPO$_{\mathbf{т}}$	25	-	23	1
2	VPO$_{\mathbf{т}}$/А-300п	226	1.51	23	0.7
3	VPO$_{\mathbf{т}}$/А-300к*	189	1.40	16	-
4	VPO$_{\mathbf{т}}$/А-50п	46	0.93	28	0.7
5	VPO$_{\mathbf{б}}$	6	-	24	1.0
6	VPO$_{\mathbf{б}}$/А-50	50	1.05	32	0.9
7	VPO$_{\mathbf{б}}$/аеросилогель_0	98	0.88	19	1.69
8	VPO$_{\mathbf{б}}$/аеросилогель_1	73	0.85	20	1.54
9	VPO$_{\mathbf{б}}$/аеросилогель_2	67	0.77	21	1.31
10	VPO$_{\mathbf{б}}$/аеросилогель_3	66	0.91	20	1.14
11	VPO$_{\mathbf{б}}$/аеросилогель_4	58	0.87	20	1.02
12	VPO$_{\mathbf{б}}$/аеросилогель_5	47	0.75	20	0.66

* – для даного зразка наведено дані для фази ПФВ.

В табл. 1 наведено співвідношення інтенсивності рефлексів базальної площини (100) до бічної площини (220) (I_{001}/I_{220}). Як вже зазначалось раніше, реакція селективного окиснення *н*-бутану до МА є структурно чутливою і перетворення *н*-бутану на МА відбувається саме на базальній площині, в той час як бічна площина сприяє утворенню оксидів вуглецю. Тому співвідношення площин в гідрофосфаті ванадилу є одним з важливих критеріїв при створенні та вивченні каталізаторів. З одержаних даних можна зробити висновок, що співвідношення базальної площини (100) до бічної площини (220) істотно залежить від використаного носія. При нанесенні VPO-фази на аеросил співвідношення I_{001}/I_{220} зменшується, а при використання аеросилогелю зростає. Причиною таких різних структурних характеристик фази ГФВ може виступати її різна взаємодія з носієм. Очевидно, що взаємодія в системі VPO-фаза-носій має помітно відрізнятися у випадку аеросилогелю і аеросилу завдяки більш розвиненій поруватій структурі аеросилогелю, незважаючи на їхню однакову хімічну природу. У випадку VPO-каталізаторів, нанесених на аеросилогель, простежується чіткий взаємозв'язок питомої поверхні зразка зі структурою VPO-фази. Чим більшою є питома поверхня, тим більшим є співвідношення I_{001}/I_{220} (рис. 4).

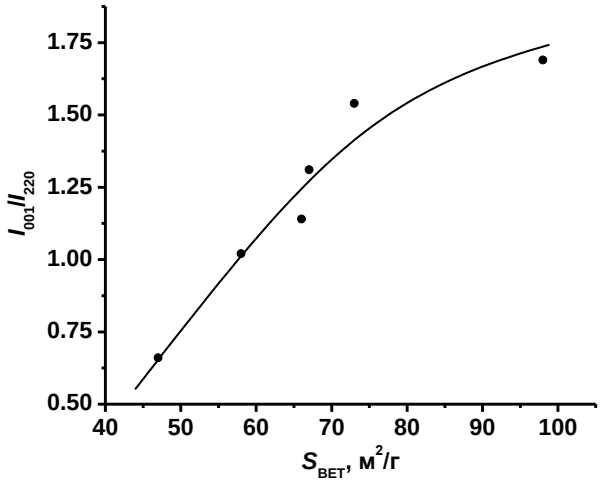


Рис. 4. Залежність співвідношення інтенсивності рефлексів базальної площини (100) до бічної площини (220) від питомої поверхні для VPO-каталізаторів, нанесених на аеросилогель.

Тобто вміст базальної площини, яка за структурою є необхідною для утворення МА, зростає в 2 рази при збільшенні питомої поверхні зразка від 50 до 75 м^2/г.

Однією з вимог до промислових каталізаторів є формування зерна каталізатора необхідної форми та розміру. В промислових умовах формування

зерна каталізатора здійснюється за рахунок введення зв'язуючого агенту, що потребує додаткових витрат. Масивні VPO зразки (VPO_T та $VPO_Б$) були одержані в вигляді порошків, тому перед проведенням каталізу зразки пресували. Використання в якості носія аеросилу дозволяє легко формувати зерно каталізатору з необхідними розмірами та формою. Для зразків VPO_T/А-50п, VPO_T/А-300п, VPO_T/А-300к $VPO_Б$/А-50 за допомогою спеціального шприцу було сформовано зразки циліндричної форми діаметром 5мм та довжиною 30см, якім при подрібненні надавався необхідний розмір гранули. При висушуванні зразків VPO/аеросил, отриманих як традиційним так і баротермальним методами синтезу, формувалась міцна пориста матриця з кремнезему в якій відбувалась фіксація активної VPO фази. При використання даних VPO нанесених систем у промисловості, проблема пошуку зв'язуючого та формування зерна каталізатора необхідної форми вже буде вирішена завдяки властивостям аеросилу.

Часто при проведені каталізу з використанням збагачених вуглеводнем сумішей спостерігається утворення побічних продуктів (оцтова кислота, акролеїн, ангідриди тетрагідрофталевої та фталевої кислот), або може спостерігатись закоксовування каталізатора [6, 35]. В нашому випадку при використанні 3.4% за *н*-бутаном реакційної суміші у продуктах було знайдено лише МА та оксиди вуглецю, а після вивантаження каталізатора з реактора на жодному з досліджуваних VPO зразків не спостерігалось слідів закоксовування.

На рис. 5 наведено рентгенограми деяких VPO-каталізаторів після проведення каталізу. Методом РФА для всіх зразків було зафіксовано фазу ПФВ, але для зразка $VPO_Б$/аеросилогель_1 (рис. 5 г) було виявлено рефлекс домішкової фази $VOPO_4$. З наявністю малоактивної фази $VOPO_4$, де ванадій знаходиться в ступені окиснення +5, можна зв'язати найгірші каталітичні показники (вихід та продуктивність за МА) для даного зразка (табл. 2, 3). Цей факт ще раз доводить, що формування фази ПФВ є одним з основних факторів при отриманні ефективного каталізатора процесу селективного окиснення *н*-бутану до МА.

В табл. 2 і 3 наведені основні каталітичні показники VPO-каталізаторів в реакції селективного окиснення *н*-бутану до МА в збагаченій (3.4% *н*-бутану у повітрі) та стандартній (1.7% *н*-бутану у повітрі) сумішах при температурі реакції 400 °С. Закономірним виглядає зменшення конверсії *н*-бутану на всіх зразках при переході від стандартної реакційної суміші до суміші збагаченій на *н*-бутан.

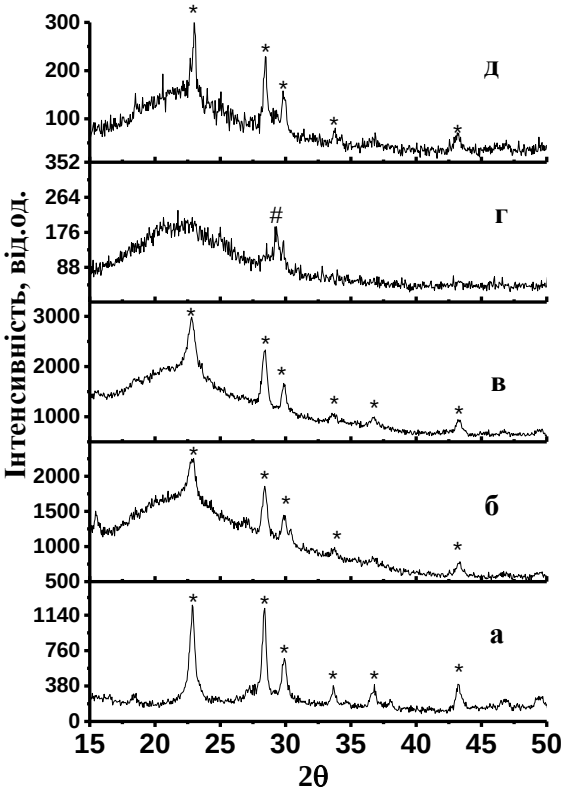


Рис. 5. Рентгенограмами масивного та нанесених VPO-каталізаторів після реакції селективного окиснення *н*-бутану до МА: а) – VPO_T, б) – VPO_T/А-50, в) – $VPO_Б$/А-50, г) – $VPO_Б$/аеросилогель_1, д) – $VPO_Б$/аеросилогель_2.

Для масивних зразків спостерігається зниження селективності на 25% для зразка $VPO_Б$, та майже на 40% для зразка VPO_T при підвищенні концентрації *н*-бутану в реакційній суміші з 1.7об% до 3.4об%. При проведенні реакції у стандартній *н*-бутановой суміші використання нанесених систем призводить до зменшення селективності за МА у порівнянні з масивними зразками. Але використання VPO-системи, нанесеної на пірогенний аеросил, у збагаченій на *н*-бутан реакційній суміші, у порівнянні з масивним зразком, приводить до зростання конверсії *н*-бутану. При цьому зростання конверсії *н*-бутану спостерігається як для нанесених каталізаторів синтезованих в традиційний спосіб, так і одержаних в баротермальних умовах (табл. 2). Наприклад, використання зразка VPO_T/А-300п у збагаченої *н*-бутаном суміші приводить до зростання конверсії *н*-бутану на 10-17 % у порівнянні з масивним зразком. Зменшення селективності для нанесених на аеросил зразків порівняно з масивними зразками як в стандартній, так і в збагаченій *н*-бутаном сумішах, може бути пов'язано зі зменшенням відносного вмісту базальної площини в цих зразках. Цей факт добре узгоджується з принципом, що селективне утворення МА відбувається саме на базальній площині ПФВ

[36,37]. Тому зменшення відносного вмісту базальної площини на зразках нанесених на аеросил призводить до зменшення селективності за цільовим продуктом.

Таблиця. 2. **Основні каталітичні показники VPO-каталізаторів в реакції селективного окиснення *н*-бутану до МА (концентрація *н*-бутану в суміші – 3.4%)**

№ зразка	Каталізатори	$X_{н\text{-бутан}}$, %	$S_{МА}$, %	$Y_{МА}$, %	$W_{пит}$, моль$_{н\text{-бутану}}$/(кг$_{кат.}$ год)	$N_{МА}$, моль$_{МА}$/(кг$_{кат.}$ год)
1	VPO$_{т}$	51	40	21.0	2.0	0.8
2	VPO$_{т}$/А-300п	67	33	21.0	22.6	7.2
3	VPO$_{т}$/А-300к	60	29	17.0	21.9	6.3
4	VPO$_{т}$/А-50п	64	28	17.9	11.6	3.2
5	VPO$_{б}$	49	40	20.0	2.9	1.2
6	VPO$_{б}$/А-50п	63	23	14.5	18.7	4.4
7	VPO$_{б}$/аеросилогель_0	17	58	10.0	8.2	4.8
8	VPO$_{б}$/аеросилогель_1	12	38	4.6	2.4	0.9
9	VPO$_{б}$/аеросилогель_2	73	29	21.2	22.5	7.7
10	VPO$_{б}$/аеросилогель_3	48	45	21.6	10.6	4.9
11	VPO$_{б}$/аеросилогель_4	18	69	12.4	4.8	3.2
12	VPO$_{б}$/аеросилогель_5	22	66	14.5	4.4	2.9

Таблиця. 3. **Основні каталітичні показники VPO-каталізаторів в реакції селективного окиснення *н*-бутану до МА (концентрація *н*-бутану в суміші – 1.7 %)**

№ зразка	Каталізатори	$X_{н\text{-бутан}}$, %	$S_{МА}$, %	$Y_{МА}$, %	$W_{пит}$, моль$_{н\text{-бутану}}$/(кг$_{кат.}$ год)	$N_{МА}$, моль$_{МА}$/(кг$_{кат.}$ год)
1	VPO$_{т}$	66	78	52.0	1.2	1.0
2	VPO$_{т}$/А-300п	70	32	23.0	9.7	3.2
3	VPO$_{т}$/А-300к	60	36	21.0	8.3	3.0
4	VPO$_{т}$/А-50п	69	34	23.0	6.0	2.0
5	VPO$_{б}$	66	65	43.0	2.3	1.1
6	VPO$_{б}$/А-50п	67	28	18.0	10.0	2.8
7	VPO$_{б}$/аеросилогель_0	24	52	12.5	5.7	2.6
8	VPO$_{б}$/аеросилогель_1	18	23	4.1	1.6	0.4
9	VPO$_{б}$/аеросилогель_2	77	27	20.8	12.0	3.3
10	VPO$_{б}$/аеросилогель_3	67	34	22.5	6.7	2.3
11	VPO$_{б}$/аеросилогель_4	28	60	16.8	3.2	1.9
12	VPO$_{б}$/аеросилогель_5	27	63	17.0	2.3	1.5

Натомість використання VPO-системи, нанесеної на аеросилогель, призводить до істотного зниження конверсії *н*-бутану для всіх зразків, крім VPO$_{б}$/аеросилогель_2, як при проведенні реакції в стандартній, так і в збагаченій на *н*-бутан сумішах. Але для VPO-системи, нанесеної на аеросилогель, у порівнянні з масивними зразками, спостерігається помітне збільшення селективності за МА у збагаченій на *н*-бутан реакційній суміші. Виключенням є лише зразок VPO$_{б}$/аеросилогель_2. Такі особливості можна пояснити наявністю поруватої структури аеросилогелю, в якій знаходиться частина VPO-фази. Необхідність транспорту *н*-бутану всередину пор дещо знижує його конверсію, але при цьому зростає селективність за МА за рахунок оптимального часу взаємодії в системі реагент-каталізатор.

Встановлена кореляція між питомою поверхнею і співвідношенням I_{001}/I_{220} (рис. 4) пояснюється взаємодією носій-VPO фаза, що приводить до формування певної частини активних центрів в обмежено доступних місцях. Природньо, що погана доступність частини активних центрів призводить до зменшення конверсії *н*-бутану і має приводити до зменшення селективності за МА за рахунок збільшення кількості взаємодій в системі реа-

гент-каталізатор. Цей результат і одержано для стандартної суміші для VPO-системи, нанесеної на аеросилогель. Але при збільшенні концентрації *н*-бутану зростає конкуренція між молекулами *н*-бутану і його адсорбованими формами, що приводить до зменшення часу перебування молекул на поверхні, меншого утворення CO і CO_2 і певного зростання селективності за МА (табл. 2). Ці міркування узгоджуються з встановленими раніше фактами утворення в збагачених на *н*-бутан сумішах «недоокиснених» побічних продуктів (оцтова кислота, акролеїн) та/або побічних продуктів, для утворення яких необхідна взаємодія двох адсорбованих молекул *н*-бутану (ангідриди тетрагідрофталевої і фталевої кислот) [6,35].

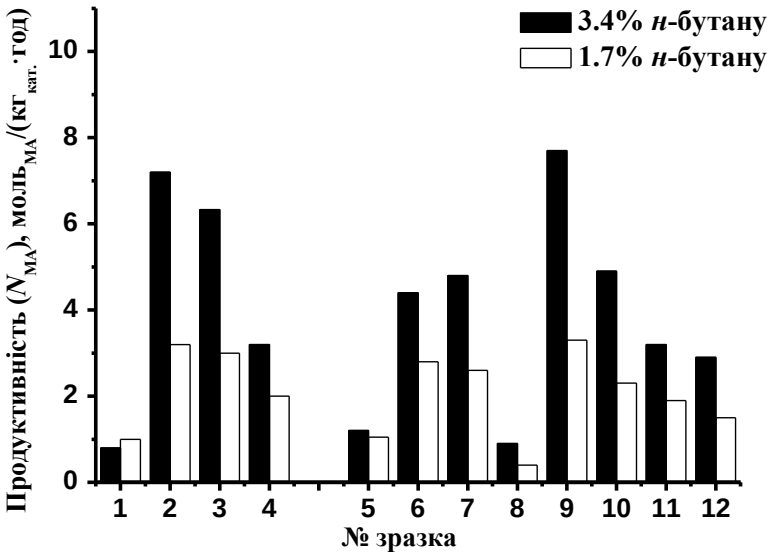


Рис. 6. Продуктивність за МА для зразків VPO-каталізаторів в різних за вмістом *н*-бутану реакційних сумішах (номер зразка відповідає нумерації у таблицях 1-3).

Проведені дослідження показали перспективність створення нанесених VPO-каталізаторів. Деякі з нанесених VPO-каталізаторів у суміші збагаченої на *н*-бутан показали такий саме вихід за МА як і масивні VPO-каталізатори (табл. 2). У випадку нанесених VPO-каталізаторів, цей вихід досягається на значно меншій кількості VPO-фази, що матиме значний економічний ефект при їхньому впровадженні у промислове виробництво. При цьому значення як питомої швидкості окиснення *н*-бутану, так і продуктивності за МА для нанесених VPO-систем значно перевищують показники, що отримані на масивних зразках. На рис. 6 порівняно продуктивність за МА для масивних та нанесених VPO-каталізаторів в стандартних та збагачених *н*-бутаном сумішах. Видно, що масивні зразки, синтезовані в традиційних умовах та в баротермальних умовах мають дуже близькі значення продуктивності за МА. Для всіх нанесених каталізаторів продуктивність за МА в збагаченій вуглеводнем суміші помітно вище за продуктивність за МА при використанні стандартної *н*-бутанової суміші.

Висновки

Отже, всі синтези, проведені як в традиційних умовах, так і з використанням баротермального методу, як масивних, так і нанесених зразків привели до формування необхідної для каталізу фази прекурсору ГФВ. Гідрофосфат ванадилу після активації в реакторі переходить в фазу пірофосфату ванадилу – активного та селективного каталізатора процесу окиснення *н*-бутану до МА. Виключенням є зразок VPO_T/А-300к, який містить вже сформовану фазу ПФВ. Незважаючи на присутність фази ГФВ в більшості зразків, її структурні характеристики відрізняються. Зразки, які містять VPO-фазу нанесену на аеросил, незалежно від методу синтезу, мають менше співвідношення I_{001}/I_{220}, порівняно з масивними VPO-каталізаторами. Зразки, які містять VPO-фазу нанесену на аеросилогель, навпаки, мають більше співвідношення I_{001}/I_{220}. Порівняно з масивними VPO-каталізаторами, поверхня цих зразків більшою мірою формується базальною площиною (100), а не бічною площиною (220). Ці результати дозволяють цілеспрямовано, за рахунок застосування певних комбінацій носій-метод синтезу, впливати на структурні властивості VPO-каталізаторів.

Каталітичні дослідження нанесених VPO-зразків довели перспективність їх застосування насамперед для сумішей з підвищеним вмістом вуглеводню. Так, використання баротермального синтезу та аеросилогелю, як носія, дозволило підвищити селективність за малеїновим ангідридом, що дає можливість розглянути технологію рециклу, щоб зробити виробництво МА більш економіч-

но вигідним. Але вивчення нанесених систем додатково ускладнюється впливом багатьох взаємопов'язаних факторів, які залежать від структури носія, його попередньої обробки, методу модифікування і методу синтезу VPO-системи. Наявність цих особливостей суттєво обмежує можливості для встановлення найбільш ефективних умов для створення нанесених VPO-системи з заданими каталітичними властивостями. Дане дослідження показало перспективність і основні напрямки для подальшої оптимізації методів створення нанесених VPO-систем для збагачених сумішей *н*-бутану.

Література

1. https://www.statista.com/statistics/1245233/maleic-anhydride-market-volume-worldwide
2. https://www.bloomberg.com/press-releases/2022-01-10/maleic-anhydride-market-worth-3-4-billion-by-2026-exclusive-report-by-marketsandmarkets
3. Patent US3293268A, Bergman R., Frisch N.W. Production of maleic anhydride by oxidation of n-butane 1966.
4. Mangili P.V., Prata D.M. Preliminary Design of Sustainable Industrial Process Alternatives Based on Eco-efficiency Approaches: The Maleic Anhydride Case Study. *Chem. Eng. Sci.*, 2019, **212**, 115313.
5. Müller M., Kutscherauer M., Böcklein S., Wehinger G.D., Turek T., Mestl G. Modeling the selective oxidation of n-butane to maleic anhydride: From active site to industrial reactor. *Catal. Today*, 2022, **387**, 82-106.
6. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Gasparini F.; Mignani A., Pierelli F., Trifirò F., Fumagalli C., Mazzoni G. The contribution of homogeneous and non-oxidative side reactions in the performance of vanadyl pyrophosphate, catalyst for the oxidation of n-butane to maleic anhydride, under hydrocarbon-rich conditions. *Catal. Today*, 2005, **99**(1-2), 115–122.
7. Lorences M.J., Patience G.S., Díez F.V., Coca J. Transient n-butane partial oxidation kinetics over VPO. *Appl. Catal., A,* 2004, **263**(2), 193–202.
8. Patience G.S., Bockrath R.E. Butane oxidation process development in a circulating fluidized bed. *Appl. Catal., A,* 2010, **376**(1-2), 4–12.
9. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Ligi S., Pierelli F., Trifirò F., Fumagalli C., Mazzoni G., Monti T. VPO catalyst forn-butane oxidation to maleic anhydride: A goal achieved, or a still open challenge?. *Top. Catal.*, 2006, **38**(1-3), 147–156.
10. Kamiya Yu., Nishikawa E., Okuhara T., Hattori T. Catalytic property of vanadyl pyrophosphates for selective oxidation of n-butane at high n-butane concentrations. *Appl. Catal., A,* 2001, **206**(1), 103–112.
11. Патент UA 122421 U Україна Діюк О.А., Зажигалов В.О. Спосіб одержання оксидного ванадій-фосфорного (VPO) каталізатора окиснення н-бутану підвищеної концентрації в малеїновий ангідрид 2018.
12. Patent US6174833B1 Bertola A., Cassarino S., Nsunda V., Process for the preparation of improved vanadium-phosphorus catalysts and use thereof for the production of maleic anhydride 2001.
13. Zazhigalov V.A., Diyuk E.A. Barothermal Synthesis and Catalytic Properties of Vanadium–Phosphorus Oxide Systems in Oxidative Transformations of Butane and Ethane. *Theor. Exp. Chem.*, 2018, **54** (1), 66–72.
14. Dummer N.F., Weng W., Kiely C., Carley A.F, Bartley J.K., Kiely Ch.J., Hutchings G.J. Structural evolution and catalytic performance of DuPont V-P-O/SiO_2 materials designed for fluidized bed applications. *Appl. Catal., A,* 2010, **376**(1-2), 47–55.
15. Fernández J.R., Vega A., Díez F.V. Partial oxidation of n-butane to maleic anhydride over VPO in a simulated circulating fluidized bed reactor. *Appl. Catal., A,* 2010, **376**(1-2), 76–82.
16. Blanco R.M., Shekari A., Carrazán S.G., Bordes-Richard E., Patience G.S., Ruiz P. Significant catalytic recovery of spent industrial DuPont catalysts by surface deposition of an amorphous vanadium-phosphorus oxide phase. *Catal. Today*, 2013, **203**, 48–52.
17. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Pierelli F. The Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride under Hydrocarbon-rich Conditions: The Role of Homogeneous and of Mixed Homogeneous-heterogeneous Reactions. Proceedings of the DGMK-Conference "C4/C5-Hydrocarbons: Routes to Higher Value-Added Products", (Munich, 2004). – P. 273–280.
18. Ciambelli P., Galli P., Lisi L., Massucci M.A., Patrono P., Pirone R., Ruoppolo G., Russo G. TiO_2 supported vanadyl phosphate as catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Appl. Catal., A,* 2000, **203**(1), 133–142.
19. Ciambelli P.,Lisi L.,Patrono P.,Ruoppolo G., Russo G. $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ and $Fe(H_2O)x(VO)1\text{-}xPO_4{\cdot}2H_2O$ Supported on TiO_2 as Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *Catal. Lett.*, 2002, **82**(3-4), 243–247.
20. Lisi L., Patrono P., Ruoppolo G. Comparative study of catalytic behaviour of bulk-like and highly dispersed supported vanadyl orthophosphate catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catal. Lett.*, 2001, **72**(3-4), 207–210.
21. Casaletto M.P, Lisi L., Mattogno G, Patrono P, Pinzari F, Ruoppolo G Effect of the preparation

technique on the catalytic performances of TiO_2 supported vanadium phosphate in the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catal. Today*, 2004, **91-92**, 271–274.
22. Lisi L., Patrono P., Ruoppolo G. Vanadyl phosphate dihydrate supported on oxides for the catalytic conversion of ethane to ethylene. *J. of Mol.Catal. A: Chem.*, 2003, **204-205**, 609–616.
23. Li Xiu-Kai, Ji Wei-Jie, Zhao Jing, Zhang Zhi-Bing, Au Chak-Tong n-Butane oxidation over VPO catalysts supported on SBA-15. *J. Catal.*, 2006, **238**(1), 232–241.
24. Xiao C.Y., Chen X., Wang Z.Y., Ji W.J., Chen Y., Au C.T. The novel and highly selective fumed silica-supported VPO for partial oxidation of n-butane to maleic anhydride. *Catal. Today*, 2004, **93-95**, 223–228.
25. Bueno J.M.C., Bethke G.K., Kung M.C.; Kung H.H. Supported VPO catalysts for selective oxidation of butane III: Effect of preparation procedure and SiO_2 support. *Catal. Today*, 1998, **43**(1-2), 101–110.
26. Sidorchuk V.V., Diyuk E.A., Zazhigalov V.A. Phase evolution in V_2O_5-H_3PO_4-organic component systems during barothermal treatment. *Inorg. Mater.*, 2007, **43**(4), 406-411.
27. Griesel L., Bartley J.K., Wells R.P.K., Hutchings G.J. Preparation of vanadium phosphate catalyst precursors using a high pressure method. *Catal. Today*, 2005, **99**(1-2), 131–136.
28. Sydorchuk V., Zazhigalov V., Khalameida S., Diyuk E., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Kuznetsova L. Solvothermal synthesis of vanadium phosphates in the form xerogels, aerogels and nesostructures. *Mater. Res. Bull.*, 2010, **45**(9), 1096-1105.
29. Lopez-Sanchez J.A., Griesel L., Bartley J.K., Wells R.P.K., Liskowski A., Su D., Schlogl R., Volta J.-C., Hutchings G.J., High temperature preparation of vanadium phosphate catalysts using water as solvent. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**(16), 3525-3533.
30. Zazhigalov V.A., Diyuk E.A., Sidorchuk V.V. Development of VPO catalysts supported on mesoporous modified material based on an aerosol gel. *Kinet. Catal.*, 2014, **55**(3), 399-408.
31. Spivey J.J., Guliants V.V., Carreon M.A. Vanadium-phosphorus-oxides: From fundamentals of n-Butane oxidation to synthesis of new phases. *Catalysis*, 2005, **18**, 1–45.
32. Зажигалов В.О., Кізюн О.В. Одержання ангідридних продуктів окисненням н-пентану на VPO-каталізаторах *Каталіз та нафтохімія*, 2020, **30**, 19-37.
33. Amorós P., Ibáñez R., Martínez-Tamayo E., Beltrán-Porter A., Beltrán-Porter D., Villeneuve G. New vanadyl hydrogenphosphate hydrates. Electronic spectra of the VO^{2+} ion in the $VO(HxPO_4)x\cdot yH_2O$ system. *Mat. Res. Bull.*, 1989, **24**(11), 1347–1360.
34. Ryumon N., Imai H., Kamiya Y., Okuhara T. Effect of water vapor on the transformation of $VOHPO_4\cdot 0{,}5H_2O$ in to $(VO)_2P_2O_7$. *Appl. Catal., A*, 2006, **297**, 73–80.
35. Ledoux M.J, Crouzet C., Pham-Huu C., Turines V., Kourtakis K., Mills P.L, Lerou J.J. High-Yield Butane to Maleic Anhydride Direct Oxidation on Vanadyl Pyrophosphate Supported on Heat-Conductive Materials: β-SiC, Si_3N_4, and BN. *J. Catal.*, 2001, **203**(2), 495–508.
36. Misono M. Selective Oxidation of Butanes. Toward Green/Sustainable Chemistry. *Top. Catal.*, 2002, **21**(1-3), 89–96.
37. Zazhigalov V.A. The role of the geometric factor in the selective oxidation of lower paraffins at VPO catalysts. *Theor. Exp. Chem.*, 1999, **35**(5), 247–257.

References

1. https://www.statista.com/statistics/1245233/maleic-anhydride-market-volume-worldwide
2. https://www.bloomberg.com/press-releases/2022-01-10/maleic-anhydride-market-worth-3-4-billion-by-2026-exclusive-report-by-marketsandmarkets
3. Patent US3293268A, Bergman R., Frisch N.W. Production of maleic anhydride by oxidation of n-butane 1966.
4. Mangili P.V., Prata D.M. Preliminary Design of Sustainable Industrial Process Alternatives Based on Eco-efficiency Approaches: The Maleic Anhydride Case Study. *Chem. Eng. Sci.*, 2019, **212**, 115313.
5. Müller M., Kutscherauer M., Böcklein S., Wehinger G.D., Turek T., Mestl G. Modeling the selective oxidation of n-butane to maleic anhydride: From active site to industrial reactor . *Catal. Today*, 2022, **387**, 82-106.
6. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Gasparini F., Mignani A., Pierelli F., Trifirò F., Fumagalli C., Mazzoni G. The contribution of homogeneous and non-oxidative side reactions in the performance of vanadyl pyrophosphate, catalyst for the oxidation of n-butane to maleic anhydride, under hydrocarbon-rich conditions. *Catal. Today*, 2005, **99**(1-2), 115–122.
7. Lorences M.J., Patience G.S., Díez F.V., Coca J. Transient n-butane partial oxidation kinetics over VPO. *Appl. Catal., A*, 2004, **263**(2), 193–202.
8. Patience G.S., Bockrath R.E. Butane oxidation process development in a circulating fluidized bed. *Appl. Catal., A*, 2010, **376**(1-2), 4–12.

9. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Ligi S., Pierelli F., Trifirò F., Fumagalli C., Mazzoni G., Monti T. VPO catalyst forn-butane oxidation to maleic anhydride: A goal achieved, or a still open challenge?. *Top. Catal.,* 2006, **38**(1-3), 147–156.
10. Kamiya Yu., Nishikawa E., Okuhara T., Hattori T. Catalytic property of vanadyl pyrophosphates for selective oxidation of n-butane at high n-butane concentrations. *Appl. Catal., A,* 2001, **206**(1), 103–112.
11. Patent UA 122421 U Ukraine Diyuk O.A., Zazhyhalov V.O. The method of obtaining vanadium-phosphorus oxide (VPO) catalyst for the oxidation of n-butane of rich concentration in maleic anhydride. [in Ukrainian].
12. Patent US6174833B1 Bertola A., Cassarino S., Nsunda V., Process for the preparation of improved vanadium-phosphorus catalysts and use thereof for the production of maleic anhydride 2001.
13. Zazhigalov V.A., Diyuk E.A. Barothermal Synthesis and Catalytic Properties of Vanadium–Phosphorus Oxide Systems in Oxidative Transformations of Butane and Ethane. *Theor. Exp. Chem.*, 2018, **54** (1), 66–72.
14. Dummer N.F., Weng W., Kiely C., Carley A.F, Bartley J.K., Kiely Ch.J., Hutchings G.J. Structural evolution and catalytic performance of DuPont V-P-O/SiO_2 materials designed for fluidized bed applications. *Appl. Catal., A,* 2010, **376**(1-2), 47–55.
15. Fernández J.R., Vega A., Díez F.V. Partial oxidation of n-butane to maleic anhydride over VPO in a simulated circulating fluidized bed reactor. *Appl. Catal., A,* 2010, **376**(1-2), 76–82.
16. Blanco R.M., Shekari A., Carrazán S.G., Bordes-Richard E., Patience G.S., Ruiz P. Significant catalytic recovery of spent industrial DuPont catalysts by surface deposition of an amorphous vanadium-phosphorus oxide phase. *Catal. Today,* 2013, **203**, 48–52.
17. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Pierelli F. The Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride under Hydrocarbon-rich Conditions: The Role of Homogeneous and of Mixed Homogeneous-heterogeneous Reactions. Proceedings of the DGMK-Conference "C4/C5-Hydrocarbons: Routes to Higher Value-Added Products", (Munich, 2004). – P. 273–280.
18. Ciambelli P., Galli P., Lisi L., Massucci M.A., Patrono P., Pirone R., Ruoppolo G., Russo G. TiO_2 supported vanadyl phosphate as catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Appl. Catal., A,* 2000, **203**(1), 133–142.
19. Ciambelli P., Lisi L., Patrono P., Ruoppolo G., Russo G. $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ and $Fe(H_2O)x(VO)1\text{-}xPO_4{\cdot}2H_2O$ Supported on TiO_2 as Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *Catal. Lett.,* 2002, **82**(3-4), 243–247.
20. Lisi L., Patrono P., Ruoppolo G. Comparative study of catalytic behaviour of bulk-like and highly dispersed supported vanadyl orthophosphate catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catal. Lett.,* 2001, **72**(3-4), 207–210.
21. Casaletto M.P, Lisi L., Mattogno G, Patrono P, Pinzari F, Ruoppolo G Effect of the preparation technique on the catalytic performances of TiO_2 supported vanadium phosphate in the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catal. Today,* 2004, **91-92**, 271–274.
22. Lisi L., Patrono P., Ruoppolo G. Vanadyl phosphate dihydrate supported on oxides for the catalytic conversion of ethane to ethylene. *J. of Mol.Catal. A: Chem,* 2003, **204-205**, 609–616.
23. Li Xiu-Kai, Ji Wei-Jie, Zhao Jing, Zhang Zhi-Bing, Au Chak-Tong n-Butane oxidation over VPO catalysts supported on SBA-15. *J. Catal.*, 2006, **238**(1), 232–241.
24. Xiao C.Y., Chen X., Wang Z.Y., Ji W.J., Chen Y., Au C.T. The novel and highly selective fumed silica-supported VPO for partial oxidation of n-butane to maleic anhydride. *Catal. Today,* 2004, **93-95**, 223–228.
25. Bueno J.M.C., Bethke G.K., Kung M.C.; Kung H.H. Supported VPO catalysts for selective oxidation of butane III: Effect of preparation procedure and SiO_2 support. *Catal. Today,* 1998, **43**(1-2), 101–110.
26. Sidorchuk V.V., Diyuk E.A., Zazhigalov V.A. Phase evolution in V_2O_5-H_3PO_4-organic component systems during barothermal treatment. *Inorg. Mater.*, 2007, **43**(4), 406-411.
27. Griesel L., Bartley J.K., Wells R.P.K., Hutchings G.J. Preparation of vanadium phosphate catalyst precursors using a high pressure method. *Catal. Today,* 2005, **99**(1-2), 131–136.
28. Sydorchuk V., Zazhigalov V., Khalameida S., Diyuk E., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Kuznetsova L. Solvothermal synthesis of vanadium phosphates in the form xerogels, aerogels and nesostructures. *Mater. Res. Bull.,* 2010, **45**(9), 1096-1105.
29. Lopez-Sanchez J.A., Griesel L., Bartley J.K., Wells R.P.K., Liskowski A., Su D., Schlogl R., Volta J.-C., Hutchings G.J., High temperature preparation of vanadium phosphate catalysts using water as solvent. *Phys. Chem. Chem. Phys*., 2003, **5**(16), 3525-3533.
30. Zazhigalov V.A., Diyuk E.A., Sidorchuk V.V. Development of VPO catalysts supported on mesoporous modified material based on an aerosol gel. *Kinet. Catal.*, 2014, **55**(3), 399-408.

31. Spivey J.J., Guliants V.V., Carreon M.A. Vanadium-phosphorus-oxides: From fundamentals of n-Butane oxidation to synthesis of new phases. *Catalysis,* 2005, **18**, 1–45.
32. Zazhigalov V.O., Kiziun O.V. The obtaining of the anhydride products by oxidation of n-pentane on the VPO catalysts. *Catalysis and Petrochemistry* 2020, **30**, 19-37. [in Ukrainian].
33. Amorós P., Ibáñez R., Martínez-Tamayo E., Beltrán-Porter A., Beltrán-Porter D., Villeneuve G. New vanadyl hydrogenphosphate hydrates. Electronic spectra of the VO^{2+} ion in the $VO(HxPO_4)x \cdot yH_2O$ system. *Mat. Res. Bull.*, 1989, **24**(11), 1347–1360.
34. Ryumon N., Imai H., Kamiya Y., Okuhara T. Effect of water vapor on the transformation of $VOHPO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ in to $(VO)_2P_2O_7$. *Appl. Catal., A,* 2006, **297**, 73–80.
35. Ledoux M.J, Crouzet C., Pham-Huu C., Turines V., Kourtakis K., Mills P.L, Lerou J.J High-Yield Butane to Maleic Anhydride Direct Oxidation on Vanadyl Pyrophosphate Supported on Heat-Conductive Materials: β-SiC, Si_3N_4, and BN. *J. Catal.,* 2001, **203**(2), 495–508.
36. Misono M. Selective Oxidation of Butanes. Toward Green/Sustainable Chemistry. *Top. Catal.,* 2002, **21**(1-3), 89–96.
37. Zazhigalov V.A. The role of the geometric factor in the selective oxidation of lower paraffins at VPO catalysts. *Theor. Exp. Chem.,* 1999, **35**(5), 247–257.

Надійшла до редакції 06.06.2022 р.

Synthesis and properties of VPO catalysts for oxidation of *n*-butane to maleic anhydride

Olena A. Diyuk

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine, General Naumov Street, 13, Kyiv 03164, Ukraine; *diyukhelen@ukr.net*

Bulk and supported vanadium-phosphorus oxide VPO catalysts were synthesized by traditional and barothermal methods. It was shown that the use of aerosil as a support for the VPO phase, depending on the time of its introduction into the reaction mixture. It can lead to the formation of catalyst precursor of vanadyl hydrogen phosphate $VOHPO_4$ $0.5H_2O$, or a phase of vanadyl pyrophosphate $(VO)_2P_2O_7$ as already the catalytically active phase for selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride. The use of a modified aerosil gel formed from pyrogenic aerosol, as a support for the VPO phase, leads to the formation of $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ phase. It has been found that the nature of support affects the features of formation of $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ phase, in particular, the ratio of crystallographic planes in resulting VPO phase. The use of aerosil as a support leads to a decrease in the relative content of the basal plane, while use of aerosil gel leads to an increase in the relative content of the basal plane in applied VPO phase. The catalytic properties of bulk and supported VPO samples were studied in the selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride in standard (1.7 vol.%) and enriched (3.4 vol.%) *n*-butane mixtures. It has been found that in an enriched *n*-butane mixture for bulk samples, the *n*-butane conversion and selectivity for maleic anhydride are sharply reduced. It has been found that supported VPO samples have a higher specific rate of *n*-butane oxidation and higher productivity compared to bulk samples. It was shown that use of barothermal synthesis and aerosol gel as a support made it possible to increase the selectivity of maleic anhydride, which is associated with an increase in the relative content of the basal plane of VPO phase. The achieved improved catalytic properties of VPO catalysts supported with aerosol gel make recycling technology promising. This can make the production of maleic anhydride more economical.

Keywords: VPO-catalysts, *n*-butane, maleic anhydride, catalytic oxidation.

УДК 544.47
https://doi.org/10.15407/kataliz2022.33.059

Vapor-phase oxidation of ethylene glycol methanolic solution into methyl glycolate over CuO-containing catalysts

Anatolii M. Varvarin[1], Svitlana I. Levytska[1]*, Artur M. Mylin[1], Oleksii Yu. Zinchenko[2], Volodymyr V. Brei[1]

[1]*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the National Academy of Sciences of Ukraine, 13 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine; s_levytska@ukr.net*
[2]*Manufacturing Group Techinservice Limited, Makiivskyy Provulok, 1, Kyiv, 04114, Ukraine*

The gas-phase oxidation of ethylene glycol and methanol mixture into methyl glycolate $C_2H_6O_2+CH_3OH+O_2 = C_3H_6O_3+2H_2O$ over synthesized copper-containing catalysts was studied. Methyl glycolate can be considered as raw material for obtaining biodegradable polyglycolide. The CuO-containing samples were synthesized by impregnation of granular oxide-supports (γ-Al_2O_3, SiO_2 and MgO-ZrO_2) with the calculated amount of aqueous solution of $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ followed by heat treatment at 400 °C. In such way the supported CuO-Me_xO_y /Al_2O_3 (Me = Mg, Ti, Cr, Co, Zn, Zr, Ag) samples have been prepared. Catalytic experiments were performed in a stainless-steel flow reactor with a fixed bed of catalyst at 200-270 °C and atmospheric pressure. Oxygen of air was used as an oxidant. The reaction products were analyzed using ^{13}C NMR spectroscopy and gas chromatography. It was found that CuO/Al_2O_3 catalyst provides ~ 100% ethylene glycol conversion with 56% selectivity towards methyl glycolate at 220 °C. The main by-products are methoxymethanol, 1,1-dimethoxymethane, methyl methoxyacetate, and methyl formate. Use of silica as catalyst support leads to a significant decrease of the ethylene glycol conversion to 57 % for CuO/SiO_2, but methyl glycolate selectivity does not change significantly. Promotion of CuO/Al_2O_3 with MgO increases methyl glycolate yield to 64%. According to the scheme of ethylene glycol sequential oxidation the increase in selectivity for methyl glycolate over CuO-MgO/Al_2O_3 catalyst is caused by the basic sites that promote intramolecular Cannizzaro rearrangement of the intermediate reaction product – glyoxal hemiacetal to methyl glycolate. It's found that mixed CuO-CrO_3 oxide supported by γ-Al_2O_3 provides 80 % methyl glycolate selectivity with 95-100% ethylene glycol conversion at 200-210 °C.

Keywords: methyl glycolate, ethylene glycol, copper-containing catalysts, gas-phase oxidation

---

Introduction

Methyl glycolate (MG) - hydroxyacetic acid methyl ester can be considered as raw material for obtaining biodegradable polyglycolide [1,2]. The two-step synthesis of MG by the carbonylation of formaldehyde (24 MPa) in the presence of water and acid catalysts (Nafion NR-50 or $H_3PW_{12}O_{40}$) to obtain at first glycolic acid and then its following esterification with methyl alcohol was described in [3,4]. Condensation of formaldehyde and methyl formate to methyl glycolate using heteropolyacids was proposed by authors [5]. In [6] p-toluenesulfonic acid as a catalyst was used for this condensation. The reaction was carried out in an autoclave at 140 °C, with a molar ratio of formaldehyde/methyl formate = 0.65. The source of formaldehyde was trioxane. After reaction time of 3 h MG yield was 31% [6].

MG can be obtained by the vapor-phase selective hydrogenation of dimethyl oxalate using Ag/SiO_2, Ag/SBA-15, Ag/AC-N-3, Cu/RGO and others catalysts [7-13]. It should be noted that this method provides enough high selectivity for methyl glycolate (96-99%). However, the low (0.4 vol. %) content of dimethyl oxalate in the initial vapor-gas mixture causes low productivity of the catalyst (about 0.02 g of MG/L_{cat}/h) [12].

The authors of [14] synthesized methyl glycolate from the glyoxal (40% aqueous solution) and methanol at 180°C for 0.5h in an autoclave using $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $AlCl_3 \cdot 9H_2O$ and $ZrOCl_2 \cdot 2H_2O$. The MG yield was in the interval of 85–87mol%. According to [15], the MG synthesis was carried out by oxidation of mannose and glucose in methanol at 100–120°C/1 MPa oxygen in the presence of MoO_3 and Au/TiO_2. The maximum methyl glycolate yield of 39mol% was achieved for mannose at 120 °C for 4 h. Authors [16] described the liquid-phase oxidation of propylene glycol-methanol mixture in autoclave under 3 MPa O_2 pressure at 100°C. The supported Au/oxides were used. On Au/ZnO the MG selectivity achieved 94 mol% at low 18% ethylene glycol conversion.

In this paper the results on vapor-phase oxidation of ethylene glycol in the presence of methanol vapour into methyl glycolate over supported copper-containing catalysts are presented.

Experiment

Preparation of catalyst

The samples of Cu-containing oxides were synthesized by impregnation of granular oxide-support (fraction 0.5 – 2 mm) with calculated amount of aqueous solution of $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. In such way the samples of $CuO\text{-}Me_xO_y/Al_2O_3$ (Me = Mg, Ti, Cr, Co, Zn, Zr, Ag) have been prepared using a compatible solution of copper nitrate with the corresponding metal salt: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $TiCl_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $Co(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, $AgNO_3$. The need solution volume was determined by moisture absorption, as rule, 0.6 cm^3 of solution on 1 g of Al_2O_3 was used. Then samples were dried at 120 °C and calcined at 400 °C for 4 h. As oxide-supports were used γ-Al_2O_3 (Ukraine, S_{BET} = 280 m^2/g, r_{av} = 5.3 nm, V_Σ = 0.82 cm^3/g, $H_0 \leq +3.3$, $C_{acid\ site}$ = 1.1 ± 0.05 mmol/g), SiO_2 (silica gel, China, S_{BET} = 380 m^2/g, r_{av} = 4.9 nm, V_p = 0.97 cm^3/g, H_0 = +1.5, $C_{acid\ site}$ = 1.2 ± 0.05 mmol/g) and mixed magnesium and zirconium oxide (atomic ratio Mg: Zr = 7.5: 1, S_{BET} = 70 m^2/g, r_{av} = 7.3 nm, V_Σ = 0.25 cm^3/g, $H_- \leq +27.0$, $C_{basic\ site}$ = 0.8 ± 0.05 mmol/g). The $MgO\text{-}ZrO_2$ support was synthesized by co-precipitation from $Mg(NO_3)_2$ and $ZrO(NO_3)_2$ solutions according to [18]. A sample marked $40CuO/Al_2O_3$ means that the sample contains 40 wt.% CuO concerning to Al_2O_3.

The textural parameters of samples were determined from the N_2 adsorption-desorption isotherms by BET method (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyzer). The X-ray powder diffraction analysis of obtained samples was performed with a DRON-4-07 diffractometer (CuKα).

Catalytic test

Methanol (Merk) and ethylene glycol (chemical purity) were used. Catalytic experiments were performed in a stainless-steel flow reactor (8 mm inner diameter) with a fixed bed of catalyst (3 cm^3) at 200-270°C and atmospheric pressure. Oxygen of air use as oxidant. 20% methanol solution of ethylene glycol was fed into the evaporator using an Orion M-361 syringe pump. At that in evaporator need air flow was fed also. The heated vapor-gas mixture flowed through the reactor at space velocity GHSV= 320–1250 h^{-1} that corresponded to contact time τ= 3–11 s. The molar ratio of ethylene glycol: oxygen was 1: 1.5. The load on a catalyst was varied from 0.9 to 3.5 mmol EG/cm^3_{cat} /h. The reaction products were condensed in an ice-cooled receiver and analyzed using ^{13}C NMR spectroscopy (Bruker Avance-400) and gas chromatography (Agilent 7820A). The conversion (X) of ethylene glycol and selectivity (S) of products were calculated in wt.% from chromatograms.

Results and Discussion

The nitrogen adsorption-desorption isotherms for studied oxides belong to type IV as it's shown for $40CuO/Al_2O_3$ (Fig. 1). The isotherm is characterized by a wide hysteresis loop in the range of relative N_2 pressure 0.4–0.9, which indicates on a substantial part of mesopores in the Al_2O_3 support. The calculated pore size distribution confirms this fact also (Fig. 1). The calculated from the adsorption-desorption isotherm values of S_{BET}, V_Σ and r_{av} for $40CuO/Al_2O_3$ are equal to 160 m^2/g, 0.42 cm^3/g and 5.4 nm respectively. It should be noted, that the specific surface area and pore volume of the supported oxides become almost half smaller as to the initial γ-Al_2O_3 due to filling alumina pores with CuO supported.

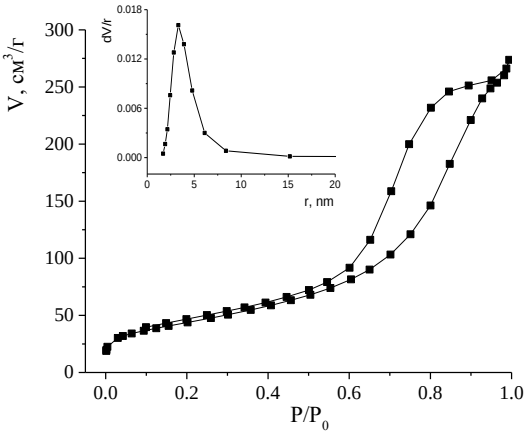


Fig. 1. Nitrogen adsorption–desorption isotherm and pore-size-distribution plot for $40CuO/Al_2O_3$ catalyst

According to XRD analysis of $40CuO/Al_2O_3$, CuO supported is in the crystalline state. The peaks at 2θ = 32.5, 35.5, 38.7, 48.7, 53.5, 58.2, 61.5, 66.2, 68.1, 71.7 and 75.5° on XRD pattern of the sample (Fig. 2) are correspond to the CuO phase (JCPDS). The average calculated crystallite size of CuO, determined by the peak (202) at 2θ = 48.7°, is 22–24 nm.

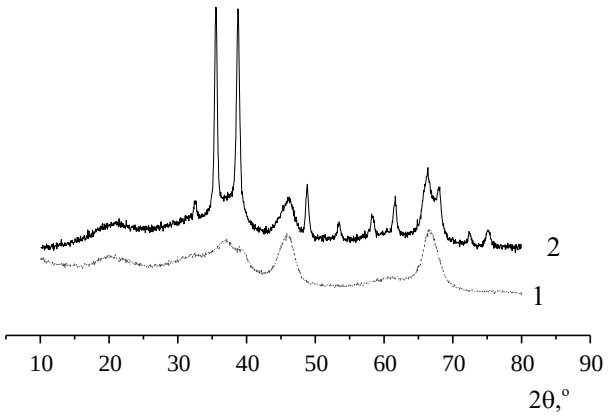


Fig. 2. XRD patterns of γ-Al_2O_3 (1) and $40CuO/Al_2O_3$ (2)

The EG conversion and MG selectivity values at different temperatures for $40CuO/Al_2O_3$ catalyst are presented in Fig. 3. The conversion of ethylene glycol at 210–240°C is at the level of 98–100%. Selectivity

towards methyl glycolate has maximum of 56% at 220°C (Fig. 3).

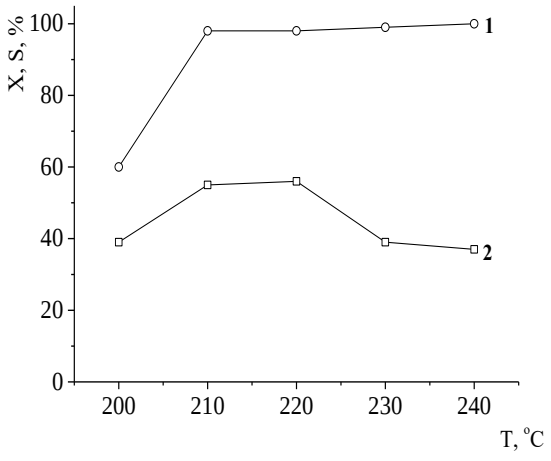


Fig. 3. Ethylene glycol conversion (1) and methyl glycolate selectivity (2) on $40CuO/Al_2O_3$ catalyst at different temperatures (L = 1.6 mmol EG/cm^3_{cat}/h)

With increasing the load on $40CuO/Al_2O_3$ catalyst from 1.6 to 3.5 mmol EG/cm^3_{cat}/h, ethylene glycol conversion decreases from 98 to 75% (Fig. 4). The selectivity for methyl glycolate is 56–58% at load ranges from 1.6 to 2.5 mmol EG/ml_{cat}/h, but at L = 3.5 mmol EG/ml_{cat}/h the selectivity decreases to 47% (Fig. 4).

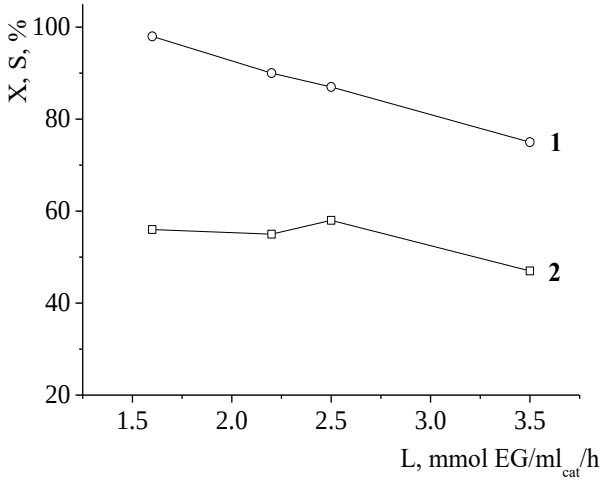


Fig. 4. Ethylene glycol conversion (1) and methyl glycolate selectivity (2) on $40CuO/Al_2O_3$ at different loads on catalyst (220 °C)

Therefore, the optimal temperature and load on catalyst, that provide the highest 55% methyl glycolate yield on $40CuO/Al_2O_3$ catalyst, are 220°C and 1.6 mmol EG/ml_{cat}/h, respectively.

The values of EG conversion and MG selectivity for $40CuO/Al_2O_3$ catalyst do not change significantly for at least 12 hours' reaction (Fig. 5). It should be noted that initially, during 1-2 h, the catalyst provides only 20-40% of MG selectivity. After 3 h work of catalyst, the selectivity reaches ~55% and remains constant (Fig. 5).

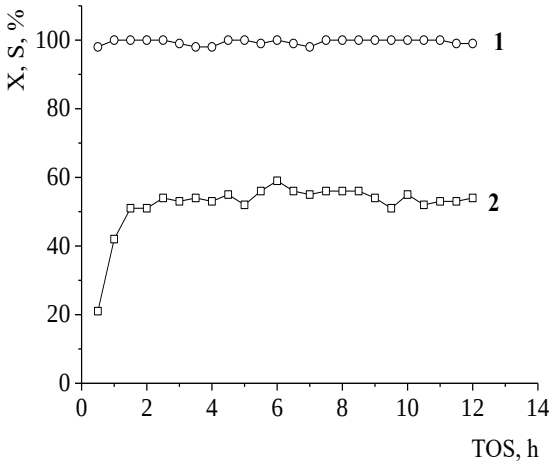


Fig. 5. Ethylene glycol conversion (1) and methyl glycolate selectivity (2) with time on stream on $40CuO/Al_2O_3$ (220°C, 1.6 mmol EG/cm^3_{cat}/h).

In order to improve the methyl glycolate selectivity, the ethylene glycol oxidation, the CuO/Al_2O_3 catalyst was promoted with magnesium, titanium, chromium, cobalt, zinc, zirconium, silver oxides. Also, the CuO/SiO_2, $CuO\text{-}MgO/SiO_2$, $CuO/MgO\text{-}ZrO_2$, $CuO\text{-}ZnO\text{-}ZrO_2\text{-}Al_2O_3$ and $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ (catalyst for methanol synthesis) were tested in this reaction. The results are presented in Table 1.

The addition of zirconium, zinc or magnesium oxides to copper oxide on $\gamma\text{-}Al_2O_3$ ($20CuO\text{-}10ZnO/Al_2O_3$, $20CuO\text{-}20ZrO_2/Al_2O_3$, $20CuO\text{-}2.5MgO/Al_2O_3$ samples) increases the methyl glycolate yield by 5–9 % compared with $40CuO/Al_2O_3$. Other tested samples provide the target product yield at the level of 13–58 % (Table 1). It can be noted that methyl glycolate selectivity is sufficiently high on $CuO/MgO\text{-}ZrO_2$ (74 %), $CuO\text{-}ZnO\text{-}ZrO_2\text{-}Al_2O_3$ (76 %) and $20CuO\text{-}10MgO/Al_2O_3$ (77 %) oxides, however, the ethy- lene glycol conversion is much less than that over other samples (Table 1).

The using of silica as catalyst support leads to a significant decrease of the ethylene glycol conversion from 98 % for $40CuO/Al_2O_3$ to 57 % for $40CuO/SiO_2$ while the methyl glycolate selectivity does not change significantly (Table 1). A similar situation is observed when comparing of $20CuO\text{-}5MgO/Al_2O_3$ and $20CuO\text{-}5MgO/SiO_2$ samples (Table 1). Methyl glycolate yield of 64 % is observed on $CuO\text{-}MgO/Al_2O_3$ catalyst containing 20 wt. % of CuO and 2.5 wt. % of MgO at 220C (Table 1).

In Table 2 are presented the contents of EG oxidation products (without methanol) on three suitable catalysts.

Table 1 **Ethylene glycol oxidation over CuO-containing catalysts** [1]

Catalyst	X_{EG}, %	S_{MG}, wt. %	Y_{MG}, wt. %
$40CuO/Al_2O_3$	98	56	55
$45CuO\text{-}0.44Ag_2O/Al_2O_3$	96	55	53
$20CuO\text{-}10ZnO/Al_2O_3$	90	67	60
$15CuO\text{-}30ZrO_2/Al_2O_3$	95	52	49
$20CuO\text{-}20ZrO_2/Al_2O_3$	99	64	63
$20CuO\text{-}15ZrO_2/Al_2O_3$	96	57	55
$20CuO\text{-}12TiO_2/Al_2O_3$	96	46	44
$15CuO\text{-}1.5Co_3O_4/Al_2O_3$	82	46	38
$20CuO\text{-}1.5MgO/Al_2O_3$	89	66	59
$20CuO\text{-}2.5MgO/Al_2O_3$	90	71	64
$20CuO\text{-}5MgO/Al_2O_3$	81	72	58
$20CuO\text{-}10MgO/Al_2O_3$	59	77	45
$CuO\text{-}ZnO\text{-}ZrO_2\text{-}Al_2O_3$	63	76	48
$CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$	50	25	13
$40CuO/SiO_2$	57	54	31
$20CuO\text{-}5MgO/SiO_2$	65	63	41
$35CuO/MgO\text{-}ZrO_2$	24	74	18

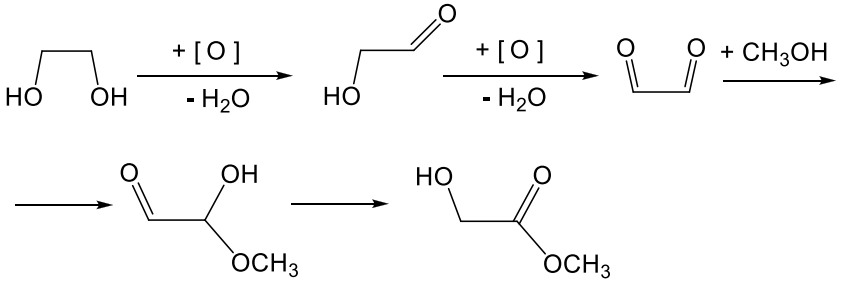
[1] *Reaction conditions*: 20 wt. % EG methanol solution, T = 220°C, L = 1.6 mmol EG/ml_{cat}/h, molar ratio EG : O_2 = 1 : 1.5.

Table 2. **Product content of ethylene glycol conversion** [1]

Catalyst	Content of reaction products, mol. % [2]							X_{EG}, %	S_{MG}, mol. %
	EG	**MG**	MA	MF	MM	DMM	ME		
$40CuO/Al_2O_3$	1	**65**	4	13	8	2	7	99	66
$CuO\text{-}ZnO\text{-}ZrO_2\text{-}Al_2O_3$	42	**51**	2	0	5	0	0	58	88
$20CuO\text{-}5MgO/Al_2O_3$	18	**50**	0	6	20	0	6	82	60

[1] Reaction conditions: 20 wt. % EG methanol solution, 220°C, 1.6 mmol EG/ml_{cat}/h, molar ratio EG : O_2 = 1 : 1.5; [2] EG – ethylene glycol, MG – methyl glycolate, MA – methyl methoxyacetate, MF – methyl formate, MM – methoxymethanol, DMM – 1,1-dimethoxymethane, ME-1-methoxyethanol

Sequential oxidation of propylene glycol to methyl glycolate is described by sum reaction $C_2H_6O_2 + CH_3OH + O_2 = C_3H_6O_3 + 2H_2O$ and includes at least three stages. In opinion authors [16], ethylene glycol is oxidized on the Au/ZnO catalyst initially to glycolaldehyde that forms the hemiacetal with methanol. Next, this hemiacetal is oxidized to methyl glycolate. According to another scheme, proposed for the propylene glycol and glycerol oxidative esterification into alkyl lactates [18, 19], the EG converting to MG could be include the sequential oxidation to glyoxal via glycolic aldehyde, the formation of glyoxal hemiacetal with methanol. Then the hemiacetal rearrangements into MG by Cannizzaro on basic sites of catalyst:



The process follows Mars - van Krevelen's scheme, that the oxidant is atomic oxygen of copper oxide lattice: $2CuO = Cu_2O + O$. Copper oxide (I) is oxidized to CuO by air oxygen. The increase of methyl glycolate yield on basic $CuO\text{-}MgO/Al_2O_3$ catalyst, and twice decreasing one on $CuO\text{-}MgO/SiO_2$ with more acidic support – silica, confirms the Cannizzaro intermolecular rearrangement (Table 1).

The by-products of studied EG oxidation are methyl methoxyacetate, methyl formate, hemi- and full acetals of formaldehyde and acetaldehyde with methanol (methoxymethanol, 1,1-dimethoxymethane, 1-methoxyethanol, 1,1-dimethoxyethane). It should be noted that methyl formate, methoxymethanol and 1,1-dimethoxymethane are formed from formaldehyde, producing by aldol decondensation of glycolaldehyde. According to the calculations using Aspen HYSYS program of equilibrium $OHCH_2CHO \leftrightarrow 2HCHO$, the formaldehyde content may be 36 mol. % at 240 °C. That is, the reaction rate of glycolaldehyde de-condensation competes with its oxidation into glyoxal. The acetaldehyde is formed at dehydration of ethylene glycol.

At testing various supported oxides in the TPR oxidation of cyclohexanol to cyclohexane, we have found a promising $CuO\text{-}CrO_3/Al_2O_3$ sample that catalyzes the oxidation without cyclohexanol dehydration to cyclohexene in fact [20]. This sample turned out to be active and selective in studied EG oxidation: 80% methyl glycolate selectivity is observed at 200^0C with 100% ethylene glycol conversion. Also, $CuO\text{-}CrO_3/Al_2O_3$ catalyst provides 95-100% ethylene glycol conversion at higher load on a catalyst, up to 2.3 mmol EG/cm^3_{cat}/h, in comparison with other studied samples (Fig. 6).

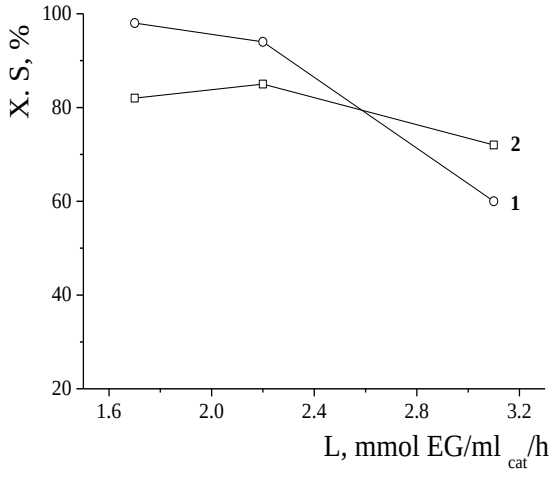


Fig. 6. Ethylene glycol conversion (1) and methyl glycolate selectivity (2) on $CuO\text{-}CrO_3/Al_2O_3$ catalyst at different loads on catalyst (200 C)

Conclusion

Thus, it's found that mixed $CuO\text{-}CrO_3$ oxide supported by $\gamma\text{-}Al_2O_3$ may be a suitable catalyst for the vapor-phase ethylene glycol oxidative esterification with methanol into methyl glycolate at $200\text{-}210^0$C. The catalyst provides 80 % methyl glycolate selectivity with 95-100% ethylene glycol conversion at loads on the catalyst up to 2.3 mmol EG/cm^3_{cat}/h.

References

1. De Clercq R., Makshina E., Sels B.F., Dusselier M. Catalytic gas-phase cyclization of glycolate esters: a novel route toward glycolide-based bioplastics. *ChemCatChem.* 2018. **10** (24). 5649-5655.
2. Nair L.S., Laurencin C.T. Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 2007. **32**. 762–798.
3. Lee S.Y., Kim J.C., Lee J.S., Kim Y.G. Carbonylation of formaldehyde over ion exchange resin catalyst. 1. Batch reactor studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. **32**. 253-259.
4. Sun Y., Wang H., Shen J., Liu H., Liu Z. Highly effective synthesis of methyl glycolate with heteropolyacids as catalysts. *Catal. Com.* 2009. **10**. 678-681.
5. He D., Huang W., Liu J., Zhu Q. Condensation of formaldehyde and methyl formate to methyl glycolate and methyl metoxy acetate using heteropolyacids and their salts. *Catal. Today*.1999. **51.** 127-134.
6. Wang K., Yao J., Wang Y., Wang G. Catalytic systems containing *p*-toluenesulfonic acid for coupling reaction of formaldehyde and methyl formate. *J. Natur. Gas Chem.* 2007. **16**. 286-292.
7. Wang B., Xu Q., Song H., Xu G. Synthesis of methyl glycolate by hydrogenation of dimethyl oxalate over $Cu\text{-}Ag/SiO_2$ catalyst. *J. Natur. Gas Chem.* 2007. **16**. 78-80.
8. Zhu J., Cao L., Li C., Zhao G., Zhu T., Hu W., Sun W., Lu Y. Nanoporous Ni_3P evolutionarily structured onto a Ni foam for highly selective hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. **11**. 37635-37643.
9. Yin A., Guo X., Dai W., Fan K. High activity and selectivity of Ag/SiO_2 catalyst to hydrogenation of dimethyloxalate. *Chem. Commun.* 2010. **46**. 4348-4350.
10. Zheng J., Lin H., Wang Y.-n., Zheng X., Duan X., Yuan Y. Efficient low-temperature selective hydrogenation of esters on bimetallic Au-Ag/SBA-15 catalyst. *J. Catal.* 2013. **297**. 110-118.
11. Hu M., Yan Y., Duan X., Ye L., Zhou J., Lin H., Yuan Y. Effective anchoring of silver nanoparticles onto N-doped carbon with enhanced

catalytic performance for the hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate. *Catal. Commun.* 2017. **100**. 148-152.
12. Abbas M., Chen Z., Chen J. Shape and size controlled synthesis of Cu nanoparticles-wrapped on RGO nanosheets catalyst and their outstanding stability and catalytic performance in the hydrogenation reaction of dimethyl oxalate. *J. Mater. Chem. A.* 2018. **6.** 19133-19142.
13. Ye R.-P., Lin L., Wang L.-C., Ding D., Zhou Z., Pan P., Xu Z., Liu J., Adidharma H., Radosz M., Fan M., Yao Y.-G. Perspectives on the active sites and catalyst design for the hydrogenation of dimethyl oxalate. *ASC Catal.* 2020. **10** (8). 4465-4490.
14. Kiyoura T., Kogure Y. Synthesis of hydroxyacetic acid and its esters from glyoxal catalysed by multivalent metal ions. *Appl. Catal. A.* 1997. **156**. 97-104.
15. Feng L., Li G., Yan Y., Hou W., Zhang Y., Tang Y. Direct conversion of C6 sugars to methyl glycerate and glycolate in methanol. *RSC Adv.* 2018. **8.** 30163-30170.
16. Ke Y.-H., Qin X.-X., Liu C.-L., Yang R.-Z., Dong W.-S. Oxidative esterification of ethylene glycol in methanol to form methyl glycolate over supported Au catalysts. *Catal. Sci. Technol.* 2014. **4**. 3141-3150.
17. Levytska S.I. Investigation of glucose isomerization into fructose on MgO-ZrO_2 catalyst in flow mode. *Catalysis and Petrochemistry.* 2017. **N26**. 46-52. [in Ukrainian].
18. Mylin A.M., Brei V.V. Selective conversion of glycerol–ethanol mixture into ethyl lactate over CeO_2/Al2O_3-catalyst. *Ukr. J. Chem.* 2016. **82**(2). 79-83. [in Ukrainian].
19. Sharanda M.E., Mylin A.M., Zinchenko O.Yu., Brei V.V. Vapor-phase oxidation of propylene glycol-methanol mixture to methyl lactate on CeO_2/Al_2O_3 catalyst. *Catalysis and Petrochemistry.* 2021. **N31.** 92-97. [in Ukrainian].
20. Brei V.V., Levytska S.I., Prudius S.V. To the question on oxidation at a surface of oxides: TPR oxidation of cyclohexanol. *Catalysis and Petrochemistry.* 2022. **N33.** 1-9.

Надійшла до редакції 07.04.2022 р

Парофазне окиснення метанольного розчину етиленгліколю до метилгліколату на мідьвмісних каталізаторах

Анатолій М. Варварін[1], Світлана І. Левицька[1]*, Артур М. Милін[1], Олексій Ю. Зінченко[2], Володимир В. Брей[1]

[1]Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13; Київ , 03164, Україна; s_levytska@ukr.net

[2]ТОВ «Виробнича група Техінсервіс», Макіївський провулок, 1, Київ, 04114, Україна

В роботі наведено результати парофазного окиснення етиленгліколю в метанолі $C_2H_6O_2+CH_3OH+O_2 = C_3H_6O_3+2H_2O$ на оксидних мідьвмісних каталізаторах в проточному реакторі для одержання метилгліколату. Метилгліколат можна розглядати як сировину для одержання гліколіду – мономеру для виробництва біодеструктуючого полігліколіду. Зразки нанесених мідьвмісних каталізаторів синтезували просочуванням гранул вибраного оксиду-носія (γ-Al_2O_3, SiO_2 та MgO-ZrO_2) розрахованою кількістю водного розчину $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, а для зразків CuO-Me_xO_y/Al_2O_3 (Me = Mg, Ti, Cr, Co, Zn, Zr, Ag) сумісним розчином нітрату міді з сіллю відповідного металу з наступною термообробкою для утворення нанесеної оксидної фази. Каталітичні експерименти здійснювали в проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатору за температур 200–270 °С і атмосферного тиску. Окиснювачем слугував кисень повітря. Продукти реакції аналізували з використанням ^{13}C ЯМР спектроскопії та газової хроматографії. Виявлено, що CuO/Al_2O_3 каталізатор забезпечує майже 100 % конверсію етиленгліколю із 56% селективністю за метилгліколатом при 220°С. Основними побічними продуктами окиснення етиленгліколю є метоксиметанол, 1.1-диметоксиметан, метилметоксиацетат та метилформіат. Використання кремнезему як оксиду-носія призводить до значного зниження конверсії етиленгліколю (57 % для CuO/SiO_2 каталізатора), тоді як селективність за метилгліколатом істотно не змінюється. Введення до складу CuO/Al_2O_3 каталізатора оксидів цирконію, цинку і магнію сприяє перебігу цільової реакції. Встановлено, що найбільший вихід метилгліколату - 64 % з 90 % конверсією етиленгліколю спостерігається на CuO-MgO/Al_2O_3, що містить 20 мас. % оксиду міді і 2.5 мас. % оксиду магнію. Згідно наведеної схеми послідовного окислення етиленгліколю збільшення селективності за метилгліколатом на CuO-MgO/Al_2O_3 каталізаторі зумовлюють основні центри, які сприяють внутрішньомолекулярному перегрупуванню Канніццаро проміжного продукту реакції – напівацеталю гліоксалю у метилгліколат. Знайдено, що змішаний CuO-CrO_3 оксид, нанесений на γ-Al_2O_3, забезпечує 80 % селективність за метилгліколатом при 95-100% конверсії етиленгліколю за температур 200-210 °С.

Ключові слова : метилгліколат, етиленгліколь, мідьвмісні каталізатори, газо-фазне окиснення

UDC 620.197.3;628.168.3
https://doi.org/10.15407/kataliz2022.33.066

Chemical means of equipment protection during oil and gas fields operation

Olena I. Ivanenko*, Tetiana O. Shabliy, Yuliia V. Nosachova, Mykola M. Kosmyna

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»
Peremogy Avenu 37/4, 03056 Kyiv, Ukraine; olenka.vasaynovich@gmail.com

In this article the problems associated with the corrosion processes of equipment in oil and gas production are analyzed. The basic anticorrosive methods and means used in modern conditions are considered. Taking into account the mechanism and conditions of corrosion processes in the extraction and transportation of oil-containing products and gas condensate, the chemical method of protection of the equipment was chosen for research. Both known inhibitors based on phosphonic acids and synthesized substances based on sulfonates, imidazolines, and diamines were used as chemicals in the research. As a result of the research, the effectiveness of protection of metals from corrosion depending on the composition of highly mineralized medium, metal type, inhibitor type, and its concentration was evaluated and the effectiveness of the developed scale stabilizer (sodium dimethylsulfonate phosphinate) was evaluated in comparison with known reagents. It is shown that the effectiveness of protection of metals from corrosion in aqueous-petroleum mixtures with alkylimidazoline inhibitors (derivatives of 4,5-dihydro-1,3-diazole or 4,5-dihydroimidazole) and inhibitors developed on the basis of sunflower oil and diethylenetriamine (AC-1), ethylenediamine (AC-2) reaches 90% in doses of 5 - 50 mg/dm^3. In addition, corrosion processes are often accompanied by processes of deposition of hardness salts on the surface of the equipment, which leads to a significant complication in the operation of the equipment. Therefore, studies of the anti-scale properties of these reagents under harsh conditions were performed. Real concomitant gas production waters were used as the medium. It was found that sodium dimethylsulfonate phosphinate is a very effective stabilizer of scale formation and is not inferior in effectiveness to known antiscalants. The proposed reagents can be used to stabilize water-oil mixtures and associated formation waters formed during the production and transportation of oil and gas.

Keywords: corrosion, inhibitor, oil-water mixtures, corrosion protection, scale stabilizer

---

Introduction

One of the significant factors that negatively affect the operation of oilfield equipment is internal corrosion. Corrosion is a great danger for tanks, pipelines, and other equipment in the system of extraction, transportation, and storage of oil and petroleum products [1, 2]. Hydrocarbons, which are part of oil and motor fuels in pure form, in the absence of water are corrosive inactive in relation to metals. They become dangerous in terms of corrosion in the presence of sulfur compounds (mercaptans, hydrogen sulfide, sulfur dioxide, etc.) [3], which is due to increased aggressiveness of the environment.

In addition, the corrosion of metals in oil-containing media has its own specific features and is largely determined by the presence of dissolved and free water [4]. Storage, transportation and use of petroleum products is accompanied by constant saturation with water and condensation of water on metal surfaces. The water content in petroleum products can vary widely from 0.001 to 0.01%. It depends on the operating conditions of the technical equipment and the climatic conditions. The main source of water accumulation in petroleum products is atmospheric moisture, which condenses on metal surfaces when the temperature of petroleum products and tank walls changes.

In the vast majority of cases, corrosion of industrial equipment occurs by electrochemical mechanism in contact of metal with aqueous mineralized medium, so it is advisable to use inhibitory protection of equipment from corrosion. It is known that corrosion inhibitors are substances whose introduction in relatively small quantities into aggressive environments causes a marked slowdown in the corrosion of metals. It is essentially a substance that inhibits corrosion due to competitive adsorption with activator particles and the formation of protective adsorption or phase films on the metal surface, sometimes with barrier properties. Corrosion inhibitors affect the kinetics of electrode processes that take place during corrosion, and are also characterized by the ability to form oxide, hydroxide or other films on the metal and convert the metal into a passive state.

Prolonged use of carbon steel in corrosive environments in the production and use of oil and gas requires the use of effective corrosion inhibitors. At the same time to corrosion inhibitors certain requirements

are put forward. They must provide the necessary protective effect when tested in model systems both under conditions of high pressures and temperatures, and under normal conditions: temperature +40°C, pressure 1 atm.; as well as under conditions of high flow velocities and the presence of abrasive particles [5, 6].

The inhibitor must have a low pour point (at least 50°C), good solubility in corrosive environments and high adsorption capacity, and must not affect the stabilization of water-oil emulsions.

According to the mechanism of action, inhibitors are divided into adsorption and passivation.

Passivation inhibitors promote the formation of a protective film on the metal surface and the transition of the metal into a passive state. Passivators are most widely used to combat corrosion in neutral or close environments, where corrosion occurs mainly with oxygen depolarization. The mechanism of action of such inhibitors is mainly determined by their chemical composition and structure. Among inorganic oxidizing substances they are represented by nitrites, molybdates, chromates. There are passivators that form sparingly soluble compounds with corroding metal ions - polyphosphates, silicates, alkali metal carbonates. A separate group consists of organic compounds that are not oxidants, but promote the adsorption of dissolved oxygen on the metal, which leads to its passivation. The inhibitory effect of most organic compounds is determined by their adsorption capacity on contact with the metal surface. As a rule, this ability is quite high due to the presence of atoms or functional groups in the molecules that provide active adsorption interaction of the inhibitor with the metal. Such active groups can be nitrogen-, sulfur-, oxygen- and phosphorus-containing groups, which are adsorbed on metals by donor-acceptor and hydrogen bonds.

The most common are inhibitors based on nitrogen-containing compounds [7]. Protective effect is shown by aliphatic amines and their salts, amino alcohols, amino acids, azomethines, anilines, hydrazides, imides, acrylonitriles, imines, nitrogen-containing five-membered (imidazolines, benzotriazoles, benzimidosols, etc.) and six-membered heterocycles. Phenols, cyclic and linear esters, esters of allyl alcohols, benzaldehydes and benzoic acids, alcohols, dioxanes and others have been used.

After corrosion, salt deposition is the second most important problem associated with the inflow of associated water. Salt deposition occurs in all methods of well operation, but the most negative consequences of salt deposition occur in oil production by rod submersible pumps and installations of electric submersible centrifugal pumps. Crystalline formations of inorganic salts on the working parts of submersible pumps lead to their increased wear, jamming and damage to the shafts of submersible centrifugal pumps and the like.

In addition, as a result of increasing the water content of well products, salt deposits are formed in the surface equipment of group, metering units, oil reservoirs and oil treatment systems (degassing, stabilization, dehydration, desalination).

The main way to solve the problem of formation of salt deposits is stabilization treatment with the help of salt deposits stabilizers [8, 9]. The most common stabilizing reagents are complexes containing phosphate ions, phosphonate ions, phosphinate ions, carboxylate ions, sulfonate ions [10, 11].

However, the reagents used do not always provide a sufficiently high protective effect. Even in the conditions of one oil production enterprise or field on different sites this indicator can differ essentially. This is due to the solubility of the inhibitor in formation fluids, low level of its compatibility with formation waters, incorrect selection of the reagent for specific conditions. Usually, this problem is solved by increasing the dosage of the reagent, but this method does not always give a satisfactory effect. Therefore, at the present stage it is necessary to create new inhibitors of corrosion and scale formation, which would provide a high protective effect in a wide range of application conditions, or improve the quality of existing protective compositions.

The aim of this work was to conduct research to assess the effectiveness of protection of metals from corrosion depending on the composition of the highly mineralized environment, the type of metal, the type of inhibitor and its concentration; determining the effectiveness of the developed scale stabilizer for highly mineralized waters in comparison with known reagents.

Experiment

The following substances were used as corrosion inhibitors and stabilizers of salt deposition during the research:

- alkylimidazoline (is a derivative of 4,5-dihydro-1,3-diazole or 4,5-dihydroimidazole);
- inhibitors derived from sunflower oil and diethylenetriamine (AC-1), ethylenediamine (AC-2);
- oxyethylene diphosphonic acid (HEDP, $CH_3C(OH)(H_2PO_3)_2$);
- nitrilotrimethylphosphonic acid (ATMP, $N(CH_2PO_3H_2)_3$);
- sodium dimethylsulfonate phosphinate (SDP, $(NaSO_3CH_2)_2P(O)ONa^+$).

The main factor influencing the corrosive activity of aggressive environments is the ratio of oil and water. As the water content in the binary water-oil emulsion increases, the latter stratifies with the release of water as a separate phase. Reservoir water in contact with oil is quite mineralized. It may contain mineral dispersed particles (clay, sand, etc.); dissolved chlo-

rides, carbonates, bicarbonates, sulfates of calcium, magnesium, sodium, potassium and iron; gaseous impurities: H_2S, CO_2, O_2, hydrocarbon gases. The mineralized aqueous phase belongs to the sodium chloride type, which is dominated by sodium and calcium chlorides, calcium bicarbonates; contains a small number of sulfates in almost neutral reaction medium (potential of hydrogen 6.5 ÷ 7.5).

Therefore, to study the corrosion processes in oil solutions, it was decided to use the following composition of the model solution: 140 cm^3 NaCl (30 g/dm^3), 10 cm^3 oil, 0.75 and 1.5 cm^3 acetic acid.

Samples of copper (C2), brass (B62) and steel (St3 and steel 20) were used as corrosive materials in the study.

The degree of corrosion was determined by masseteric method. Metal samples in the form of rectangular plates were prepared for testing. Before the test, the samples were ground by hand, then polished with a mechanically thin abrasive material to completely remove the marks remaining from grinding, marked. Degreasing was performed with ethyl alcohol, then weighed on analytical balances with an accuracy of ± 0.0001 g. After completion of the tests, the corrosion products were removed from the metal, the plates were washed, dried, and weighed again.

The corrosion rate (W) was determined by the formula:

$$W = \frac{(Mn - Mk)}{S \cdot \tau}, \ g/(m^2 \cdot h) \qquad (1)$$

where Mn – initial mass of the sample, g;
Mk – a mass of the sample after the study, g;
S – sample area, m^2;
τ – duration of research, hours.

The coefficient of the corrosion rate reduction (J) was calculated by the formula:

$$j = \frac{Wx}{Wi}, \qquad (2)$$

where W_i – corrosion rate in the presence of inhibitor, $g/(m^2 \cdot h)$;
W_x – idle corrosion rate, $g/(m^2 \cdot h)$.

The degree of protection of the metal against corrosion (Z) was calculated based on the coefficient of the corrosion rate reduction, according to the formula:

$$Z = \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot 100\%; \qquad (3)$$

where j – the coefficient of the corrosion rate reduction.

Environments for studying stabilization processes

During the production of oil, condensate and gas, together with the target product, the so-called concomitant formation waters rise to the surface. Concomitant formation waters (CFW) are a complex natural mixture consisting of formation waters of the production horizon, condensation, contour, and groundwater.

Ukraine produces about 2.1 million tons of oil annually, so it is estimated that on average, together with petroleum products, about 15 million tons of associated water are produced annually. This water increases the cost of oil production and can lead to a number of negative environmental consequences. The impact of CFW on the environment is characterized by salinization of fertile soils and pollution of aquifers used for drinking and domestic water supply. The penetration of associated water into these horizons leads to the need for mandatory groundwater treatment or the search for new sources of water supply.

Physic-chemical properties of SPV generally correspond to the properties of reservoir water of productive horizons (Table 1). When pumping gas or oil, this water is also contaminated with surfactants, equipment corrosion products, petroleum products, and other contaminants.

Table 1. **Characteristics of associated water of the Struten field, PJSC "UkrNafta"**

Characteristic	Unit of measurement	The actual value of the indicator
Potential of hydrogen	potential of hydrogen, units	6.9
Alkalinity is general	$mg\text{-}eq/dm^3$	10.0
Stiffness is general	$mg\text{-}eq/dm^3$	110.0
Calcium	$mg\text{-}eq/dm^3$	80.0
Magnesium	$mg\text{-}eq/dm^3$	30.0
Chlorides	mg/dm^3	17750.0
Sulfates	mg/dm^3	20.0
Total iron	mg/dm^3	10.0
Dry residue	mg/dm^3	52320.0

Based on the presented indicators, a model solution was developed to evaluate the effectiveness of stabilizers in relation to the scale formation of associated waters (Table 2).

For a preliminary assessment of the effectiveness of water stabilizers in relation to scale formation, a model solution was used (Table 2). First, the inhibitor was added to 100 cm^3 of the model solution in doses of 5–20 mg/dm^3, and then the appropriate amount of soda solution. The process was carried out at temperatures of 95-98°C for 4-6 hours. Reagents were not added to the control samples.

Table 2. **The composition of the model environment for the study of stabilization of associated waters**

Characteristic	Unit of measurement	The actual value of the indicator
Calcium	mg-eq/dm^3	84.6
Magnesium	mg-eq/dm^3	30.0
Chlorides	mg/dm^3	17700.0
$NaHCO_3$	mg-eq/dm^3	5.0

The stabilizing effect was calculated in accordance with the reduction of water hardness as a result of heating. Residual water hardness in the samples was determined by trilonometry with eriochrome black T indicator.

The stabilizing effect (SE) was determined by the formula:

$$SE=\left(1-\frac{\Delta Ti}{\Delta T}\right)\cdot 100\% \qquad (4)$$

where ΔTi – reducing the hardness of the solution that was treated with the inhibitor, mg-eq/dm^3;

ΔT – reducing the hardness of the control solution without adding an inhibitor, mg-eq/dm^3.

Results and Discussion

At the initial stage of the work, the corrosion rates were determined for three types of model solutions, which simulated water-oil mixtures and which differed in the ratio of oil: acetic acid. In addition, studies were conducted for different types of metals. The research results are presented in Table 3.

Table 3. **Corrosion rate of metals in water-oil mixtures of different composition**

Metal	Oil content, cm^3/dm^3	Acetic acid concentration, g/dm^3	The corrosion rate, W, g/(m^2·h)
Copper	10	0	0.009
Brass			0.0006
St3			0.007
Steel 20			0.001
Copper	10	5	0.08
Brass			0.06
St3			0.20
Steel 20			0.16
Copper	10	10	0.05
Brass			0.11
St3			0.20
Steel 20			0.19

The first type of solution, which contained only an emulsion of water with oil, was predicted to have no pronounced corrosive properties for all types of metals, the corrosion rate was observed at 0.0006–0.009 g/(m^2·h). With the addition of acetic acid, which simulated the presence of carboxyl substances in petroleum mixtures, the corrosion aggressiveness of the media increased 10–200 times, depending on the type of metal. For copper, the values of corrosion rate had the lowest values - 0.05 g/(m^2·h), the highest values of corrosion rate were typical for steel - up to 0.2 g/(m^2·h).

Therefore, for further studies to determine the effectiveness of the proposed inhibitors as aggressive media we used water-oil emulsions with the addition of acetic acid, as the creation of the most stringent conditions for research.

The known alkylimidazoline inhibitor and the synthesized AC-1 and AC-2 inhibitors were used as inhibiting reagents. The results of determining the effectiveness of corrosion inhibitors are presented in Table 4.

Table 4. **The effectiveness of protection of metals from corrosion depending on the composition of the medium, type of metal, type of inhibitor and its concentration (I - alkylimidazoline, II - AC-1, III - AC-2)**

Metal	Oil content, cm^3/dm^3	Acetic acid concentration, g/dm^3	Inhibitor dose, mg/dm3	The corrosion rate, W, $g/(m^2 \cdot h)$			Coefficient of the corrosion rate reduction, J			Level of protection, Z, %		
				I	II	III	I	II	III	I	II	III
Copper	10	5	5	0.00	0.13	0.01	---	0.6	7.3	100	0	86.2
			10	0.007	0.11	0.01	11.4	0.7	8.0	91.2	0	87.5
			20	0.001	0.07	0.008	8.0	1.2	10.0	98.8	12.2	90.0
			50	0.007	0.003	0.01	11.4	26.7	8.0	91.2	96.2	87.5
Brass			5	0.02	0.006	0.01	3.0	10.0	6.0	66.6	90.0	83.3
			10	0.04	0.13	0.005	1.5	0.5	12.0	33.3	0	91.7
			20	0.03	0.02	0.002	2.4	3.0	30.0	58.3	66.6	96.7
			50	0.04	0.01	0.04	1.5	6.0	1.5	58.3	83.3	33.3
St3			5	0.05	0.1	0.04	4.0	2.0	5.0	75.0	50.0	80.0
			10	0.05	0.03	0.08	4.0	6.7	2.5	75.0	82.0	60.0
			20	0.02	0.04	0.05	10.0	5.0	4.0	90.0	80.0	75.0
			50	0.03	0.08	0.04	6.7	2.5	5.0	84.9	60.0	80.0
Steel 20			5	0.04	0.09	0.04	4.0	1.8	4.0	75.0	43.8	75.0
			10	0.03	0.27	0.03	5.3	0.6	5.3	81.2	0	81.2
			20	0.01	0.06	0.03	16.0	2.7	5.3	93.7	62.5	81.2
			50	0.02	0.04	0.04	8.0	4.0	4.0	87.5	75.0	75.0
Copper	10	10	5	0.01	0.02	0.008	5.0	2.8	6.8	80.0	64.0	85.2
			10	0.005	0.006	0.006	10.0	0.8	9.4	90.0	0	89.4
			20	0.002	0.005	0.008	25.0	1.0	6.3	96.0	0	84.0
			50	0.003	0.007	0.006	16.7	0.7	8.8	94.0	0	88.6
Brass			5	0.01	0.01	0.01	11.0	11.0	11.0	90.9	90.9	90.1
			10	0.01	0.006	0.01	11.0	18.3	11.0	90.9	94.5	90.1
			20	0.01	0	0.01	11.0	---	11,0	90.9	100	90,1
			50	0.02	0.02	0.01	7.9	5.8	9.2	87.2	82.6	89.1
St3			5	0.05	0.05	0.07	4.0	4.0	2.9	75.0	75.0	64.9
			10	0.09	0.06	0.06	2.2	3.3	3.3	54.9	69.9	69,9
			20	0.06	0.02	0.05	3.3	10.0	4.0	69.9	90.0	75.0
			50	0.04	0.04	0.04	5.0	5.0	5.0	80.0	80.0	80.0
Steel 20			5	0.12	0.10	0.04	1.6	1.9	4.8	36.7	47.4	78.9
			10	0.07	0.04	0.07	2.7	4.8	2.7	63.1	78.9	63.1
			20	0.06	0.04	0.03	3.2	4.8	6.3	68.3	78.9	84,2
			50	0.08	0.006	0.40	2.4	31.6	4.8	57.9	96.8	78.9

As can be seen from Table 4, the use of alkylimidazoline achieved a degree of corrosion protection of 65-95% in the concentration range of 5-50 mg/dm^3 for almost all alloys. Based on the structure of alkylimidazoline and its derivatives, it can be assumed that inhibitor molecules are adsorbed on the metal surface by nitrogen atoms, and hydrocarbon radicals with hydrophobic properties are directed towards the solution and repel water and part of the aggressive medium from the metal surface. In this case, together with the hydro-phobicity of these groups provide shielding of a significant part of the surface. The adsorption sites in this case are nitrogen atoms, which is due to the electronic redistribution in the molecule. Due to this, the nitrogen atom receives a partially positive charge.

When AC-1 and AC-2 inhibitors were used in the same concentration range, the degree of corrosion protection was almost similar.

Study of the processes of stabilization of associated waters of natural gas production

Most of the salt deposits of oil and gas fields consist of salts in which divalent anions are dominant, namely carbonates and sulfates, and divalent metal cations. Usually, several either anionic or cationic interactions are required to hold the stabilizer firmly on the surface. Therefore, it is necessary to use substances that consist of molecules with several similar functional groups and their qualitative distribution, so that they interact with the lattice ions on the crystal surface. Phosphonates, aminophosphonates and nitrile phosphonates are usually good at preventing crystal growth by blocking active nucleation centers, so known reagents HEDP, ATMP, and synthesized sodium nitrilodimethylsulfonate (SDS) were chosen to study the stabilization processes of associated waters.

In [12] it was shown that the stability of water with respect to sedimentation depends little on the level of mineralization, and is determined mainly by the concentration of calcium ions and carbonates or sulfates. Therefore, to create more stringent experimental conditions and determine a reliable stabilizing effect in the model solution (Table 2), simulating the accompanying water, soda was added in the concentration range 0-20 mg-eq/dm^3, the temperature corresponded to 95-98°C, exposure time was 4-6 hours.

The results of the research are presented in Table 5.

Table 5. **Dependence of the stabilizing effect on salt deposition from associated waters on the type of inhibitor and its concentrations**

Reagent concentration, g/dm^3	Stabilization effect, %				
	Na_2CO_3 0 mg-eq/dm^3	Na_2CO_3 5 mg-eq/dm^3	Na_2CO_3 10 mg-eq/dm^3	Na_2CO_3 15 mg-eq/dm^3	Na_2CO_3 20 mg-eq/dm^3
HEDP					
0,5	100	100	67	68	41
1	80	87	80	69	41
1,5	60	60	47	38	41
2	40	60	47	38	41
ATMP					
0,5	60	67	47	44	41
1	50	60	47	44	41
1,5	40	47	47	38	35
2	40	33	33	25	18
SDP					
0,5	50	67	40	38	35
1	50	67	33	38	41
1,5	50	47	33	38	30
2	60	53	53	44	47

Based on the data in Table 5, it is seen that the stabilizing effect reaches 100% only at a dose of HEDP inhibitor 0.5 mg-eq/dm^3 and a soda content of 0-5 mg-eq/dm^3. As the soda content of the initial solution increases further, the stabilizing effect is reduced by more than half to 41%, due to the higher initial carbonate content in the water. In the case of ATMP as a stabilizer of scale formation at doses of 0.5–2 mg-eq/dm^3, the stabilizing effect did not exceed 67%. At the same time, its efficiency decreased both with the increase of the initial content of carbonates in the solution and with the increase of the concentration of the active reagent, as in the case of HEDP.

When using the SDP stabilizer, the effect did not exceed 67% at different ratios of the sediment stabilizer and the components of the model solution. It should be noted that if in the case of HEDP and ATMP with increasing concentrations, the stabilizing effect

decreased, while using SDS, on the contrary, increased by about 10%.

Not very high values of the stabilizing effect for all reagents can be explained both by the high concentration of monovalent chloride ions in solution and the concentration of stabilizers, which was below the threshold level, which reduced the probability of preventing crystal nucleation.

Conclusions

As a result of the conducted researches the estimation of efficiency of the offered corrosion inhibitors is made and efficiency of a number of stabilizers of scaling for their application at processing of highly mineralized waters is defined.

It is shown that the effectiveness of protection of metals from corrosion in aqueous-petroleum mixtures using alkylimidazoline inhibitors and inhibitors developed on the basis of sunflower oil and polyalkylenepolyamine (AC-1), ethylenediamine (AC-2) reaches 90% at doses of 5-50 mg/dm^3.

The stabilizing effect with the use of known and proposed stabilizers of scale formation based on phosphonic acids, which corresponds to 40-70% at a reagent consumption of 0.5-2 mg/dm^3, can be considered a good result.

Concomitant waters from gas and oil production are quite stable in terms of sedimentation, but under certain conditions, due to the high content of hardness ions and bicarbonates / carbonates, destabilization of these waters can be observed.

References.

1. Wiener M. S., Salas B. V. Corrosion in systems for storage and transportation of petroleum products and biofuels. Corrosion Engineering, Science and Technology. *The International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control*, 2018. **53**. 80-81.
2. Groysman A. Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels. *Identification, Monitoring and Solutions*, 2014. 297.
3. Effect of Temperature on Corrosion of Metals by Water. *Norman Hackerman Ind. Eng. Chem*., 1952. **44**(8), 1752-1755.
4. Shuryberko M., Gomelya M., Gluchenko N., Chuprova K., Overchenko T. Development of new compositions for reducing the corrosive aggressiveness of oil-containing water. *Technology Audit ant Production Reserves*, 2018. **44** (6/3). 25-30.
5. Kuznetsov Yu. N. The current state of the theory of inhibition of corrosion of metals, 2002. **38**. (2). 122-131. [in Russian].
6. Kuznetsov Yu.N. Possibilities of corrosion inhibitor protection of equipment and pipelines in the oil and gas industry. Corrosion "Territory OIL-GAZ", 2010. 1. P. 38-41. [in Russian].
7. Hamadi Latifa, Mansouri Salah, Oulmi Kafia, Kareche Abdelhak. The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2018. **27**(4). 1157-1165.
8. Gomelya N.D., Shabliy T.A., Trokhimenko A.G., Shuriberko M.M. New corrosion and sediment inhibitors for water circulation systems. *Chemistry and technology of water*, 2017. **39**(2). 169-177. [in Russian].
9. Rudkovskaya E. V., Omelchuk Yu. A., Gomelya M. D. Evaluation of the effectiveness of scale stabilizers for resource-saving water circulation cooling systems. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*, 2011. **6**. 47-51. [in Russian].
10. Gomelya N. D., Nosachova Yu. V., Korda T. A., Shuriberko M. M., Potilchak T. V. Evaluation of the effectiveness of methods of stabilization treatment of mine water (m. Gorky Mine, Donetsk). *Water&Water Purification Technologies. Scientific and Technical News.* 2018. **1**(18). 31-38. [in Russian].
11. Shuryberko M., Gomelya M., Shabliy T., Chuprova K. Development of reagents for protection of equipment of water supply systems from scale and corrosion. *Technology Audit and Production Reserves,* 2018. **43**(5/3). 27-32.
12. Gomelya M. D., Stepova O. V., Kamaev V. S. Development of scale inhibitors in waters with high mineralization. *Scientific Notes of Taurida National V. I. Vernadsky University. Series: Technical Sciences.* 2019. **30**(69). 55-61. [in Ukrainian].

Надійшла до редакції 28.04.2022 р.

Хімічні засоби захисту обладнання при експлуатації нафтогазових родовищ

Олена І. Іваненко*, Тетяна О. Шаблій, Юлія В. Носачова, Микола М. Космина

Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського, пр. Перемоги 37/4, 03056 Київ, Україна; olenka.vasaynovich@gmail.com

В статті проаналізовано проблеми, пов'язані з протікання корозійних процесів обладнання при нафто- та газовидобутку. Розглянуто основні протикорозійні методи та засоби, що використовуються в сучасних умовах. Враховуючі механізм та умови протікання корозійних процесів при видобутку і транспортуванні нафтовмісних продуктів та газового конденсату, було обрано для досліджень саме хімічних спосіб захисту обладнання. В якості хімічних засобів в дослідженнях використовувались як відомі інгібітори на основі фосфонових кислот, так і синтезовані речовини на основі сульфонатів, імідазолінів та діамінів. В результаті проведених досліджень оцінено ефективність захисту металів від корозії залежно від складу високомінералізованого середовища, типу металу, типу інгібітора та його концентрації та оцінено ефективність розробленого стабілізатора накипоутворення (нітрилдиметилсульфонату натрію) в порівнянні з відомими реагентами. Показано, що ефективність захисту металів від корозії у водно-нафтових сумішах за допомогою інгібіторів алкілімідазоліну та інгібіторів, розроблених на основі соняшникової олії та поліалкіленполіаміну (АС-1), етилендіаміну (АС-2) досягає 90% у дозах 5 - 50 мг/дм^3. Крім того, часто корозійні процеси супроводжуються процесами відкладання солей жорсткості на поверхні обладнання, що призводить до суттєвого ускладнення експлуатації обладнання. Тому були проведенні дослідження протинакипних властивостей даних реагентів в жорстких умовах. В якості середовища використовували реальні супутні води газовидобутку. Встановлено, що нітрилодиметилсульфонат натрію є досить ефективним стабілізатором утворення накипу і не поступається за ефективністю відомим антискалантам. Запропоновані реагенти можуть бути використані для стабілізації водно-нафтових сумішей і супутніх пластових вод, що утворюються при видобутку та транспортуванні нафти і газу.

Ключові слова: корозія, інгібітор, водно-нафтові суміші, захист від корозії, стабілізатор накипу

УДК 662.758
https://doi.org/10.15407/kataliz2022.33.074

Кислотна переестерифікація олій етанолом на твердофазних каталізаторах вуглецевої природи

Олександр С. Федоришин

Інститут сорбції та проблем ендоекології, Національна академія наук України, вул. Генерала. Наумова, 13. Київ-164, 03164, Україна; f777f@ukr.net

Проаналізовано основні переваги та недоліки твердофазних каталізаторів для реакцій переестерифікації олій спиртами. Проведено випробування синтезованих нами сульфованих та фосфатованих твердих каталізаторів у реакції переестерифікації ріпакової олії 96% етанолом з метою одержання біодизелю. Було порівняно хімічну стійкість сульфованих синтетичних (S-СКС) та синтезованих із природної сировини (S-КАУ) каталізаторів. Визначено причини низької хімічної стійкості сульфованих вуглецевих матеріалів. Синтетичні каталізатори S-СКС виявилися найменш стійкими. Реакцію етанолізу здійснювали в автоклавах під тиском при температурі 150-160^{o}С з тривалістю процесу 5-7 год при співвідношеннях каталізатор : олія = 1г :15мл, олія : етанол = 3:4 за об'ємом. Максимальна конверсія за даних умов випробування у першому циклі для сульфованих каталізаторів складала 100%, а для фосфатованих - 94%. Регенерацію фосфатованих зразків проводили шляхом відмивання каталізатору від залишків олії та продуктів реакції у киплячому розчині 0.1 М лугу з подальшою багаторазовою промивкою дистильованою водою до слаболужного pH. Було розроблено вуглецьвмісний каталізатор на керамічному носії, який можна регенерувати шляхом випалювання вуглецьвмісного матеріалу та нанесенням нового. Даний каталізатор показав найвищу хімічну стійкість, витримавши 7 циклів, при цьому конверсія знизилась на 14% (з 89 до 75%). Для ефективного використання каталізатора запропоновано схему проточно-циркуляційної установки переестерифікації олій і жирів спиртами.

Ключові слова: кислотна переестерифікація, вуглецьвмісні каталізатори, етаноліз, біодизель

Вступ

Незважаючи на зростання попиту на електромобілі, виробництво біопалива, зокрема біодизелю, продовжує зростати. Найбільшими виробниками біопалива є США, Бразилія, Німеччина та Франція, де виробляється до 80% всього біопалива. Це може бути пов'язано із введенням норм до моторних палив, згідно з якими збільшується обов'язковий вміст біопалива у бензині та дизельному паливі. Традиційним методом одержання біодизелю є переестерифікація з застосуванням лужного гомогенного каталізатора [1-4]. Недоліками цього методу є: побічне утворення мила або малоцінних жирних кислот, солевмісні відходи, що вимагають переробки, використання токсичного метанолу, необхідність попередньої нейтралізації надлишкових жирних кислот та енергозатратна очистка гліцерину. Альтернативним методом вирішення цих проблем є використання твердих каталізаторів.

Метою роботи було визначення перспективності використання вуглецевих каталізаторів у реакції етанолізу ріпакової олії для одержання біодизелю.

Серед твердих каталізаторів, які використовують для реакції переестерифікації, найпоширенішими є неорганічні суперкислоти, основні та амфотерні оксиди і солі, кислотні іонообмінні смоли та кислотні вуглецеві матеріали. Деякі переваги та недоліки цих матеріалів наведено в табл.1

Досить перспективними, на наш погляд, є кислотні каталізатори на основі вуглецевмісних матеріалів. У науковій літературі при розгляді вуглецевих каталізаторів основну увагу приділяють сульфованим матеріалам [5-15] завдяки їх високій активності, однак, при цьому мало обговорюється питання їх стабільності. Тому, основною задачею даної роботи було встановлення причини зниження активності сульфованих та фосфатованих вуглецевих каталізаторів та розробка способу їх регенерації.

Таблиця 1. **Переваги та недоліки твердих каталізаторів для реакцій переестерифікації олій спиртами.**

Тип каталізатора *(приклад)*	**Переваги**	**Недоліки**
лужні *(CaO, цеоліт KOH / NaX, титанат натрію)*	дуже висока активність	швидко отруюються, високі вимоги до вихідної сировини (не допускається наявність вільних жирних кислот і води)
амфотерні оксиди і солі *(ZnO, SnO, Catilin T300)*	середня активність	висока температура реакції (200-230 °C)
кислотні вуглецеві матеріали *(окиснене вугілля, сульфоване вугілля, фосфорильоване вугілля)*	висока активність	менша активність, ніж у іонообмінних смол
кислотні іонообмінні смоли *(КУ-2)*	висока активність	неможливість застосування при температурах вище 130 °C
неорганічні суперкислоти *(ZrO_2 / WO_3)*	висока активність	отруюються ненасиченими вуглеводнями при кімнатній температурі, а при високій відбувається крекінг

Експеримент

Для одержання твердих кислотних каталізаторів було використано матеріали на основі природної та синтетичної сировини - абрикосової кісточки (КАУ) та стирол-дивінілбензольного сополімеру (СКС). З одержаних активованих зразків одержували сульфатоване та фосфатоване вугілля [16-33]. У першому випадку вугілля піддавали обробці концентрованою сульфатною кислотою при температурі 180ºС впродовж 2 год; співвідношення ВМ-кислота 1:10, як у [34, 24]. У другому випадку вихідний карбонізат обробляли фосфатною кислотою до коефіцієнта просочення 0.9-1.2, висушували на повітрі, а потім нагрівали в атмосфері аргону або вологого повітря впродовж 0.5 год при температурі 400-900ºС. Після термообробки зразок охолоджували у відповідній атмосфері до кімнатної температури, потім ретельно відмивали гарячою дистильованою водою до нейтрального pH промивних вод і висушували при 100-110ºС відповідно [17, 20, 24, 25].

Порувату структуру синтезованих зразків визначали з використанням сорбційного аналізатора Quantochrome Corp. NOVA 2200, програмне забезпечення якого включає в себе набір стандартних моделей розрахунків: визначення питомої поверхні ($S_{пит}$) за допомогою методу Брануера Еммета та Теллера (БЕТ), розподіл пор за радіусами (методи Барретта-Джойнера-Галенди (БДГ) та теорії функціоналу густини (ТФГ)), загальний об'єм пор, визначення об'єму мікропор за рівнянням Дубініна-Радушкевича та ін.

Для з'ясування хімічної природи поверхні досліджуваних вуглецевих каталізаторів визначали їх загальну обмінну ємність (СОЄ) загальноприйнятим способом [35] за сорбцією NaOH із 0.1 М водних розчинів, 0.01 М соляної кислоти з кривих pH-потенціометричного титрування.

pH-потенціометрічні вимірювання проводили на приладі І-160М методом приготування наважок [35]. Для цього наважки (0.5 г) каталізатору засипали в пронумеровані скляні колби ємністю 100 мл. Туди ж наливали по 50 мл 0.1 М розчину NaCl та різні кількості лугу або кислоти, загальний об'єм суміші доводили до 100 мл дистильованою водою. Скляні колби закривали пробками та перемішували на шейкері впродовж 3-4 год та залишали на добу. Після чого вимірювали величину pH всіх досліджуваних розчинів та будували графік залежності pH=f(V_{NaOH} або V_{HCl}).

Для визначення іонообмінної ємності зразків також проводили холостий дослід. Для цього у таку ж кількість пронумерованих скляних колб наливали по 50 мл 0.1 М розчину NaCl та різні кількості лугу або кислоти, загальний об'єм суміші доводили до 100 мл дистильованою водою та визначали pH кожного розчину. За одержаними даними будували графік залежності pH=f(V_{NaOH} або V_{HCl}).

За різницею абсцис двох точок на різних кривих титрування при однаковому pH розраховували величину сорбційної ємності за формулою a = c(V_1 - V_0)/m, де a - сорбційна ємність, ммоль/г; V_1 – відтитрований об'єм лугу, який відповідає вказаному значенню pH у присутності зразка, мл; V_0 - відтитрований об'єм лугу, який відповідає вказаному значенню pH у присутності без зразка, мл; c - концентрація розчину лугу, моль /л; m - наважка зразка, г. Розподіл кислотних груп за константами дисоціації проводили диференціюванням відповідних кривих. Для визначення кількості сірки та фосфору у складі каталізаторів використано рентгено - флуоресцентний спектрометр ELVAX CEP-01.

Реакцію етанолізу здійснювали в автоклавах під тиском при температурі 150-160 ºС з тривалістю процесу 5-7 год. Наважка каталізатора складала 1 г;

співвідношення каталізатор - вихідна олія вибрали 1 г на 15 мл. Співвідношення олія – 96% етанол становило за об'ємом 3:4. Об'єм автоклава складав 45 мл.

Продукти одержані переестерифікацією аналізували з використанням методу рідинної хроматографії високого тиску [36] (хроматограф Waters System Brees Model 717 з рефрактометричним детектором, елюент – тетрагідрофуран / ацетонітрил, колонка Symetry C18 150 x 4.6 мм, наповнювач – силікагель 5 мкм).

Результати та їх обговорення

У наших дослідженнях [37, 38] було показано високу активність та селективність вуглецевих каталізаторів, а також показано меншу стабільність сульфатованих матеріалів у порівнянні з фосфатованими. До причин зниження активності каталізатора можна віднести:

1. Отруєння каталізатора, внаслідок хімічної взаємодії активних центрів з шкідливими домішками в вихідних реагентах;

2. Блокування доступу до активних центрів каталізатора продуктами реакції або утворення нерозчинних сполук у порах каталізатора;

3. Змивання активних центрів з поверхні каталізатора.

Перший варіант є найменш вірогідним, бо для отруєння кислотного каталізатора потрібен лужний реагент, якого у досліджуваній системі немає. Другий варіант є більш реалістичним через те, що в олії є ненасичені –C=C- звязки, які в кислому середовищі здатні до полімеризації та алкілування. Дійсно, нами було встановлено, що сильнокислотні каталізатори, особливо суперкислотні вольфрамат та сульфат цирконію, на першому ж циклі роботи чорніють покриваючись нерозчинною плівкою із продуктів крекінгу та полімеризації. Тому ми відразу відмовилися від їх використання на користь менш кислотних вуглецевих матеріалів. Третій варіант є самим вірогідним, особливо це стосується сульфатованого вугілля, яке має низьку гідролітичну стійкість у присутності води (120 -130^{o}C).

Для перевірки гідролітичної стійкості нами було випробувано сульфовані вуглецеві матеріали у реакції переестерифікації ріпакової олії 96% етанолом. Для встановлення можливості багатократного використання зразків процес синтезу біодизелю на них проводили кілька разів (номер циклу). Реакцію переестерифікації здійснювали в автоклавах об'ємом 45 мл при 150^{o}C, впродовж 7 год при співвідношеннях каталізатор : олія = 1г :15мл, олія : етанол = 3:4 за об'ємом. Наважка каталізатора складала 1 г. Встановлено, що залежність виходу від сорбційної обмінної ємності у випадку кісточкового сульфованого вугілля (КАУ) є не тільки лінійною, але і проходить біля початку координат, а у випадку сульфованого карбонізату смоли на основі стиролдивінілбензольного співполімеру (СКС) не спостерігається такої залежності (рис. 1.)

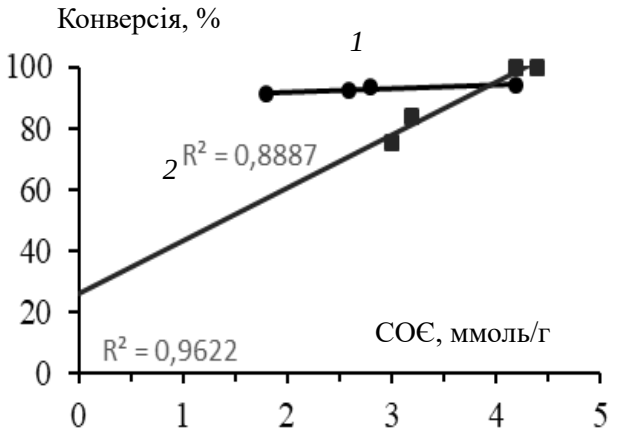


Рис. 1. Каталітична активність синтетичних та природних (абрикосова кісточка) вуглецевих матеріалів у реакції етанолізу ріпакової олії: 1 - S-СКС, 2 - S-КАУ (150^{0}C, 7 год).

Це можна пояснити гідролітичною нестійкістю -SO_3H груп на поверхні цього матеріалу, внаслідок чого утворюється сульфатна кислота, яка в подальшому працює як гомогенний каталізатор. Також це підтверджується майже постійним високим виходом, який не залежить від питомої поверхні (табл. 2).

Отже, визначення хімічної стійкості вуглецевих матеріалів підтвердило низьку гідролітичну стійкість сульфованих матеріалів при високій температурі.

Важливою властивістю каталізаторів є здатність їх до регенерації. Оскільки хімічна стійкість сульфованих каталізаторів виявилася низькою в умовах дослідженої реакції етанолізу, то процес регенерації досліджували на фосфатованих вуглецевих матеріалах на основі синтетичних смол. Відновлення активності каталізатора проводили шляхом відмивання його від залишків олії та продуктів реакції у киплячому розчині 0,1 М лугу з подальшою багаторазовою промивкою дистильованою водою до слаболужного pH. Далі, після висушування, одержаний матеріал використовувався як вихідний для повторного нанесення активної фази шляхом фосфатування. На рис. 2, показано кислотність вихідних матеріалів (криві 1, 3, 5), а також одержаних із них каталізаторів (криві 2, 4, 6).

Таблиця 2. **Порівняння структурно-сорбційних показників та каталітичної активності зразків на основі природної та синтетичної сировини.**

№№ п/п	Вихідна сировина	Назва каталізатора	СОЄ, ммоль/г	$S_{пит}$, $м^2/г$	Конверсія, %
1	Стиролдивініл-бензольний співполімер (СКС)	S-СКС - 6	1.8	630	91
2		S-СКС - 11	2.6	655	92
3		S-СКС - 5	2.8	250	93
4		S-СКС - 7	4.2	94	94
5	Абрикосова кісточка (КАУ)	S-КАУ - 13	3.0	76	75
6		S-КАУ - 5	3.2	104	84
7		S-КАУ - 12	4.2	195	100
8		S-КАУ - 11	4.4	200	100

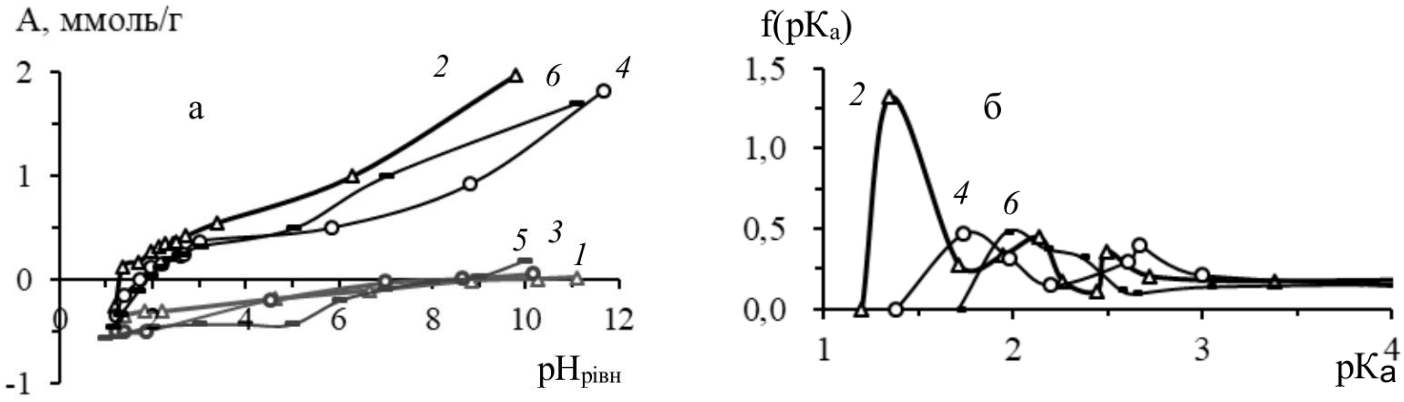


Рис. 2. Криві pH-потенціометричнго титрування на фоні 0,1М NaCl (а) та розподіл кислотних груп (б) для зразків: 1 - Р-СКС-1 вих; 2 - Р-СКС-1/300 пов; 3 - Р-СКС-1/рег1; 4 - Р-СКС-1/рег1/400Ar; 5 - Р-СКС-1/рег2; 6 - Р-СКС-1/рег2/400Ar.

Представлені криві демонструють зміну розподілу та кислотності одержаних матеріалів. Також видно, що кислотність одержаних матеріалів після регенерації падає (крива 4, 6). Зниження кислотності каталізатора призводить до зниження конверсії у реакції переестерифікації (табл. 3).

Таблиця 3. **Каталітична активність вихідного та регенерованих матеріалів на основі синтетичної смоли (СКС) у реакції переестерифікації ріпакової олії 96% етанолом.**

№ п/п	Каталізатор	Номер кривої на рис. 2	Цикл	Конверсія, %
1	Р-СКС-1/300 пов	2	1	94
2	Р-СКС-1/рег1/400Ar	4	1	89
3	Р-СКС-1/рег2/400Ar	6	1	89
4			2	68

Це може бути пов'язано головним чином з тим, що в процесі роботи та регенерації каталізатора відбувається знищення (наприклад, декарбоксилювання) або блокування кисневмісних активних центрів (криві 3, 5 на рис. 2а в діапазоні pH від 0 до 4), з якими може реагувати фосфорна кислота, оскільки в роботі

[27] було показано що за даних умов синтезу фосфор знаходиться у вигляді фосфатних груп, де немає зв'язку С-Р. Також регенерація відбувалась в інертній атмосфері, що унеможливлює окиснення вугілля з утворенням нових активних центрів, а фосфорна кислота не є окисником за даних умов синтезу. Оскільки такий спосіб регенерації є малоефективним, то було розроблено вуглецьвмісний каталізатор на керамічному носії, активність якого можна відновити шляхом випалювання вуглецевого матеріалу та нанесенням нового.

Даний каталізатор показав найвищу хімічну стійкість, витримавши 7 циклів роботи, втрата конверсії при цьому склала 14% (з 89 до 75%) [39].

Для ефективного використання каталізатора було запропоновано схему проточно-циркуляційної установки переестерифікації олій і жирів біологічного походження спиртами з метою одержання біодизелю (рис.3) [40].

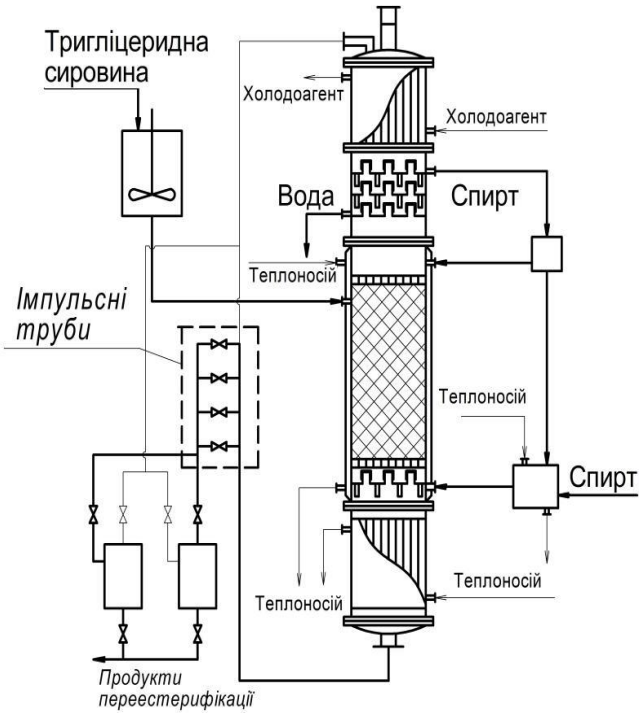


Рис.3. Схема установки переестерифікації олій і жирів біологічного походження спиртами з метою одержання біодизелю за новою технологією.

При проектуванні установки було враховано попередні розробки [41-46]. Особливістю даного способу є подача пари спирту протитечією до олії. Основним недоліком схеми була неможливість відділення продуктів переестерифікації від спирту в одному апараті і втрата чистоти рециркуляційного спирту. Для вдосконалення схеми запропоновано додатково встановити підігрівач в нижню частину колони для повного видалення спирту, теплову сорочку для уникнення конденсації спирту та імпульсні труби для підтримання оптимального заповнення каталізатора.

Висновки

Встановлено, що основною причиною зниження каталітичної активності сульфованих вуглецевих матеріалів у реакції етанолізу ріпакової олії є змивання активних центрів з поверхні каталізатора внаслідок гідролізу -SO_3H груп. Регенерація більш стійких фосфатованих каталізаторів методом промивки та повторним нанесенням активної фази в інертній атмосфері призводить до зниження їх активності внаслідок зменшення кількості активних центрів.

Показано, що для даного процесу краще використовувати каталізатор з нанесеним на носій вуглецьвмісним кислотним матеріалом, який показав вищу хімічну стійкість, його можна легко регенерувати шляхом випалювання та нанесення нового активного шару, а також він має нижчий гідродинамічний опір.

Запропоновано нову технологічну схему для реалізації процесу переестерифікації тригліцеридів етанолом з метою одержання біодизелю у проточно-циркуляційному режимі з використанням протитечії спирту та тригліцеридів, перспективним каталізатором для якої є керамічні кільця Рашига з нанесеним на них кислотним вуглецьвмісниим матеріалом.

Література

1. Зубенко С. О., Патриляк Л. К., Способи одержання бутилових естерів жирних кислот: сьогодення та перспективи. *Каталіз та нафтохімія.* 2020. **29.** 11-23.
2. Патриляк Л. К., Зубенко С. О., Коновалов С. В. Переестерифікація ріпакової олії бутанолом на лужних каталізаторах. *Вопросы химии и химической технологии*. 2018. **5.** 125–130.
3. Зубенко С. О., Патриляк Л. К., Коновалов С. В. Порівняння фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей біодизельного палива на основі метанолу та біоспиртів. *Катализ и нефтехимия.* 2018. **27.** 1–18.
4. Зубенко С. О., Патриляк Л. К. Переестерифікація ріпакової олії бутанолом. *Катализ и нефтехимия*. 2014. **23**. 46–48.
5. Toda M., Takagaki A., Okamura M., Green chemistry — biodiesel made with sugar catalyst. *Nature. 2005.* **438.** 178-178.
6. Takagaki A., Toda M., Okamura M., Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. *Catal.*

Today. 2006. **116.** 157–167.
7. Hao S.J., Takai K., Kang F.Y., Enoki T., Electronic and magnetic properties of acidadsorbed nanoporous activated carbon fibers. *Carbon* 2008. **46.**110–116.
8. Liu R., Wang X.Q., Zhao X., Feng P.Y., Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. *Carbon.* 2008. **46.** 1664–1669.
9. Hara M., Yoshida T., Takagaki A., A carbon material as a strong protonic acid. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. **43.** 2955–2958.
10. Guan Q., Li Y., Chen Y., Shi Y.,. Gu J, Li B. et al., Sulfonated multi-walled carbon nanotubes for biodiesel production through triglycerides transesterification. *RSC Adv. 2017.* **7.** 7250–7258.
11. Dawodu F.A., Ayodele O., Xin J., Zhang S., Yan D., Effective conversion of nonedible oil with high free fatty acid into biodiesel by sulphonated carbon catalyst. *Appl. Energ.* 2014. **114.** 819–826
12. Paulina Rechnia-Gorący, Anna Malaika, Mieczysław Kozłowski. Acidic activated carbons as catalysts of biodiesel formation. *Diamond and Related Materials*. 2018. **87.** 124-133.
13. Kristaps Malins, Valdis Kampars, Janis Brinks, Ilze Neibolte, Raimonds Murnieks. Synthesis of activated carbon based heterogenous acid catalyst for biodiesel preparation. *Applied Catalysis B: Environmental. 2015.* **176–177.** 553-558.
14. Tamborini L.H., Casco M.E., Militello M.P., Silvestre-Albero J., Barbero C.A., D.F. Acevedo, Sulfonated porous carbon catalysts for biodiesel production: clear effect of the carbon particle size on the catalyst synthesis and properties. *Fuel Process. Technol. 2016.* **149.** 209-217, in: https://doi.org/10.1016/j. fuproc.2016.04.006
15. Thushari I., Babel S., Sustainable utilization of waste palm oil and sulfonated carbon catalyst derived from coconut meal residue for biodiesel production. *Bioresour. Technol. 2018.* **248.** 199-203.
16. Стрелко В.В., Зажигалов В.А., Ставицкая С.С. и др. Селективная сорбция и катализ на активных углях. Киев: Наук.думка, 2008.
17. Strelko V.V., Stavitskaya S.S., Gorlov Yu. I. Proton catalysis with activatied carbon and partially pyrolized carbonaceous materials. *Chinese J. of Catalysis.* 2014. **35**. 815- 823.
18. Ставицкая С.С. Каталитические свойства активных углей. Saarbrucken: Lambert Academic Pablishing, 2012. [in Russian].
19. Федоришин А.С., Ставицкая С.С., Гоба В.Е. Жидкофазный гидролиз этилацетата на углях различного происхождения с разной степенью окисления. *Укр.хим.журн.* 2014. **80**(11-12). 87-91.
20. Zong V-H., Duan Z.-O, Lou W.-Y. Creation and investigation of the properties of solid porous acids and bases as catalysts for the processes of modification of oils and fats. *Green Chem.* 2007. **7.** 434-440.
21. Ставицкая С.С., Поддубная О.И., Цыба Н.Н., Пузий А.М. Каталитические свойства фосфорсодержащих углей в реакции гидролиза этилацетата. *Теоретич. и эксперим. химия.* 2014. **50**(3). 185-190.
22. Ставицкая С.С., Федоришин А.С. Каталитические свойства модифицированных углей в модельних реакціях синтеза и гидролиза сложных эиров в качестве тестового мотода нахождения эффективных катализаторов синтеза биодизельного топлива. *Катализ и нефтехимия.* 2014. **23.** 168-173.
23. Ставицкая С.С., Пузий А.М., Викарчук В.М., Поддубная О.И., Цыба Н.Н. Структурно-сорбционные свойства активных углей из кокосового ореха, модифицированных гетероатомами фосфора. *Теоретич. и эксперим. химия.* 2012. **48**(12)**.** 252-256.
24. Пузий А.М., Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Поддубная О.И., Волынец В.В, Цыба Н.Н. Фосфорсодержащие активные угли из кокосового ореха, их получение и структурно-сорбционные свойства. *Укр.хим.журн.* 2014. **80(1/2).** 93-99.
25. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Ковтун М.Ф., Поддубная О.И., Пузий А.М. Адсорбция ионов меди углеродными адсорбентами, модифицированными фосфорной кислотой при различных температура. *Химия и технол. Воды.* 2014. **36**(2). 203-210.
26. Ставицкая С.С., Федоришин А.С., Стрелко В.В. Переэтерификация и этерификация триглицеридов для улучшения их свойств на углеродных катализаторах. *Укр. хим. журн.* 2016. **82**(1–2). 84–90.
27. Пузий А.М. Способы получения, структура и физико-химические свойства фосфорилированных углеродных адсорбентовю. *Теоретич. и эксперим. химия.* 2011. 47**(15).** 265-278.
28. Puziy A.M., J.M.D. Tascon. Adsorption by phosphorus-containing carbons. In: Novel Carbon adsorbents. Editor - J.M.D. Tascon. Amsterdam: *Elsevier*. 2012. 245-267. ISBN 9780080977447.
29. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A., Castro Muñiz A., Suárez-García's F., Tascón J.M.D. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. *Carbon.* 2007. **45**(10). 1941-1950.
30. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. Suárez-García F., Tascón J.M.D. Surface chemistry

of poshphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*. 2005. 43**(14).** 2857-2868.
31. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ziatdinov A.M. On the chemical structure of poshphorus compounds in phosphoric acid-activated carbon. *Applied Surfce Science.* 2006. **252**(23)**.** 8036-8038.
32. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ritter J A., Ebner A.D., Holland C.E. Elucidation of the ion dinding mechanism in heterogeneous carbon-composite adsorbents. *Carbon.* 2001. **39**(15). 2313-2324.
33. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Sobiesiak M. Gawdzik B. Structural and sulface heterogeneity of phosphorus-containing polyimide-derived carbons: effect of heat treatment temperature. *Adsorption.* 2013. **19**(2-4). 717-722.
34. Gryglewicz S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*. 1999. **70**(3). 249–253.
35. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наук.думка, 1981. 198 с.
36. Риман В., Уолтон Г., Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир. 1973. 393.
37. Fedorishin A. S., Strelko V. V., Stavitskaya S. S., Yakovlev V. I., Tsyba N. N., Mil'grandt V. G. Solid acid catalysts for synthesis of biodiesel fuel from pyrolyzed natural and synthetic polymeric materials *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2010, **83**(2). 281−286.
38. Федоришин О.С., Романова І.В., Каталітичні властивості Р та S-вмісних вуглецевих кислотних матеріалів у реакції переестерифікації ріпакової олії етанолом. *Теоретич. и эксперим. химия.* 2021. **57**(2). 121-125.
39. Федоришин А.С., Ставицкая С.С. Поиск новых углеродных катализаторов синтеза биотоплива из растительного сырья. *Укр.хим.журн.* 2018. **84**(6). 84-90
40. Патент 109799. Україна. Денисович В.О., Широков Д.О., Федоришин О.С., Бондар Р.В., Стрелко В.В., Установка для переетерифікації рослинних олій і/або жирів біологічного походження. 2015.
41. Кафаров В.В., Основы массопередачи. Эмульгационные колонны М.: Высшая школа, 1972. 434-437 с.
42. Pat. US2009076985A1; WO2009038864A1, Morgan William Douglas. Method for obtaining biodiesel, alternative fuels and renewable fuels tax credits and treatment. 2009.
43. Pat. EP 2348009, EP2348009A2. Cho Hyun-Jun, Ham Byoung-Kyung, Kim Soo-Hyun, Lim Jae-Bong, Moon Chan-Woo. Method and apparatus for preparing alkyl ester fatty acid using fatty acid .2011.
44. Pat. EP 2457648 A1. Dimian Alexandre, Rothenberg Gadi, Schut Ronald. Production of fatty acid alkyl esters. 2012.
45. Pat. EP2154226A1; WO2010010111A1. Dimian Alexandre. Rothenberg Gadi. Process for manufacturing acid esters through reactive distillation. 2010.
46. Патент 101360. Україна. Стрелко В.В., Денисович В.О., Федоришин О.С., Широков Д.О., Миронюк Т.І. Спосіб переетерифікації спиртами олії та/або жирів біологічного походження. 2013.

References

1. Zubenko S. O., Patrylak L. K. Methods of obtaining butyl esters of fatty acids: present and prospects. Catalysis and petrochemistry. 2020. **29.** 11-23. [in Ukrainian].
2. Patrylak L. K., Zubenko S. O., Konovalov S. V. Transesterification of rapeseed oil by butanol over alkaline catalysts. Questions of chemistry and chemical technology. 2018. **5.** 125-130. [in Ukrainian].
3. Patrylak L. K., Zubenko S. O., Konovalov S. V. Comparison of physicochemical and operational properties of biodiesel based on methanol and bioalcohols. Catalysis and petrochemistry. 2018. **27.** 1–18. [in Ukrainian].
4. Zubenko S. O., Patrylak L. K. Transesterification of rapeseed oil by butanol. Catalysis and petrochemistry. 2014. **23.** 46-48. [in Ukrainian].
5. Toda M., Takagaki A., Okamura M., Green chemistry — biodiesel made with sugar catalyst. Nature. 2005. 438. 178-178.
6. Takagaki A., Toda M., Okamura M., Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. Catal. Today. 2006. 116. 157–167.
7. Hao S.J., Takai K., Kang F.Y., Enoki T., Electronic and magnetic properties of acidadsorbed nanoporous activated carbon fibers. Carbon 2008. 46.110–116.
8. Liu R., Wang X.Q., Zhao X., Feng P.Y., Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. Carbon. 2008. 46. 1664–1669.
9. Hara M., Yoshida T., Takagaki A., A carbon material as a strong protonic acid. Angew. Chem. Int. Ed. 2004. 43. 2955–2958.
10. Guan Q., Li Y., Chen Y., Shi Y.,. Gu J, Li B. et al., Sulfonated multi-walled carbon nanotubes for biodiesel production through triglycerides transesterification. RSC Adv. 2017. 7. 7250–7258.
11. Dawodu F.A., Ayodele O., Xin J., Zhang S., Yan D., Effective conversion of nonedible oil with high free

fatty acid into biodiesel by sulphonated carbon catalyst. Appl. Energ. 2014. 114. 819–826
12. Paulina Rechnia-Gorący, Anna Malaika, Mieczysław Kozłowski. Acidic activated carbons as catalysts of biodiesel formation. Diamond and Related Materials. 2018. 87. 124-133.
13. Kristaps Malins, Valdis Kampars, Janis Brinks, Ilze Neibolte, Raimonds Murnieks. Synthesis of activated carbon based heterogenous acid catalyst for biodiesel preparation. Applied Catalysis B: Environmental. 2015. 176–177. 553-558.
14. Tamborini L.H., Casco M.E., Militello M.P., Silvestre-Albero J., Barbero C.A., D.F. Acevedo, Sulfonated porous carbon catalysts for biodiesel production: clear effect of the carbon particle size on the catalyst synthesis and properties. Fuel Process. Technol. 2016. 149. 209-217, in: https://doi.org/10.1016/j. fuproc.2016.04.006
15. Thushari I., Babel S., Sustainable utilization of waste palm oil and sulfonated carbon catalyst derived from coconut meal residue for biodiesel production. Bioresour. Technol. 2018. **248.** 199-203.
16. Strelko V.V., Zazhigalov V.A., Stavitskaya S.S. and other. Selective sorption and catalysis on active carbons. Kyiv: Nauk.dumka, 2008. [in Russian].
17. Strelko V.V., Stavitskaya S.S., Gorlov Yu. I. Proton catalysis with activatied carbon and partially pyrolized carbonaceous materials. *Chinese J. of Catalysis.* 2014. **35**. 815- 823
18. Stavitskaya S.S. Catalytic properties of activated carbons. Saarbrucken: Lambert Academic Pablishing, 2012. [in Russian].
19. Fedorishin A.S., Stavitskaya S.S., Goba V.E. Liquid-phase hydrolysis of ethyl acetate on coals of various origins with different degrees of oxidation. *Ukrainian chemical journal* 2014. **80**(11-12). 87-91. [in Russian].
20. Zong V-H., Duan Z.-O, Lou W.-Y. Creation and investigation of the properties of solid porous acids and bases as catalysts for the processes of modification of oils and fats. *Green Chem.* 2007. **7.** 434-440.
21. Stavitskaya S.S., Poddubnaya O.I., Tsyba N.N., Puziy A.M. Catalytic properties of phosphorus-containing carbons in the reaction of hydrolysis of ethyl acetate. *Theoretical and experimental chemistry.* 2014. **50**(3). 185-190. [in Russian].
22. Stavitskaya S.S., Fedorishin A.S. Catalytic properties of modified carbons in model reactions of synthesis and hydrolysis of esters as a test method for finding effective catalysts for the synthesis of biodiesel fuel. *Catalysis and petrochemistry.* 2014. **23.** 168-173. [in Russian].
23. Stavitskaya S.S., Puziy A.M., Vikarchuk V.M., Poddubnaya O.I., Tsyba N.N. Structural and sorption properties of active carbons from coconut modified with phosphorus heteroatoms. *Theoretical and experiment. chemistry*. 2012. **48**(12). 252-256. [in Russian].
24. Puziy A.M., Stavitskaya S.S., Vikarchuk V.M., Poddubnaya O.I., Volynets V.V., Tsyba N.N. Phosphorus-containing activated carbons from coconut, their production and structural-sorption properties. *Ukrainian chemical journal* 2014. **80**(1/2). 93-99. [in Russian].
25. Stavitskaya S.S., Vikarchuk V.M., Kovtun M.F., Poddubnaya O.I., Puziy A.M. Adsorption of copper ions by carbon adsorbents modified with phosphoric acid at various temperatures. *Chemistry and technol. Water.* 2014. **36**(2). 203-210. [in Russian].
26. Stavitskaya S.S., Fedorishin A.S., Strelko V.V. Transesterification and esterification of triglycerides for improving their properties on carbon catalysts. *Ukr. chem. Journal*. 2016. **82**(1–2). 84–90. [in Russian].
27. Puziy A.M. Methods for obtaining, structure and physico-chemical properties of phosphorylated carbon adsorbents. *Theoretical and experiment. chemistry.* 2011. **47**(15). 265-278. [in Russian].
28. Puziy A.M., J.M.D. Tascon. Adsorption by phosphorus-containing carbons. In: Novel Carbon adsorbents. Editor - J.M.D. Tascon. Amsterdam: *Elsevier*. 2012. 245-267. ISBN 9780080977447.
29. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A., Castro Muñiz A., Suárez-García's F., Tascón J.M.D. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. *Carbon.* 2007. **45**(10). 1941-1950.
30. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. Suárez-García F., Tascón J.M.D. Surface chemistry of poshphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon.* 2005. 43**(14).** 2857-2868.
31. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ziatdinov A.M. On the chemical structure of poshphorus compounds in phosphoric acid-activated carbon. *Applied Surfce Science.* 2006. **252**(23)**.** 8036-8038.
32. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ritter J A., Ebner A.D., Holland C.E. Elucidation of the ion dinding mechanism in heterogeneous carbon-composite adsorbents. *Carbon.* 2001. **39**(15). 2313-2324.
33. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Sobiesiak M. Gawdzik B. Structural and sulface heterogeneity of phosphorus-containing polyimide-derived carbons: effect of heat treatment temperature. *Adsorption.* 2013. **19**(2-4). 717-722.
34. Gryglewicz S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. Bioresource

Technology. 1999. **70**(3). 249–253.
35. Tarkovskaya I.A. Oxidized carbons. Kiev: Nauk.dumka, 1981. 198 p. [in Russian].
36. Riemann W., Walton G., Ion exchange chromatography in analytical chemistry. M.: Mir. 1973. 393 p. [in Russian].
37. Fedorishin A. S., Strelko V. V., Stavitskaya S. S., Yakovlev V. I., Tsyba N. N., Mil'grandt V. G. Solid Acid Catalysts for Synthesis of Biodiesel Fuel from Pyrolyzed Natural and Synthetic Polymeric Materials *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010. **83**(2). 281−286.
38. Fedoryshyn O.S., Romanova I.V., Catalytic properties of P and S-containing acid carbon materials in the transesterification reaction of rapeseed oil with ethanol. *Theoretically. and experiment. chemistry.* 2021. **57**(2). 121-125. [in Ukrainian].
39. Fedorishin A.S., Stavitskaya S.S. Search for new carbon catalysts for the synthesis of biofuels from plant materials. *Ukrainian chemical journal*. 2018. **84**(6). 84-90. [in Russian].
40. Pat. 109799. Ukraine. Denisovich V.O., Shirokov D.O., Fedoryshyn O.S., Bondar R.V., Strelko V.V., Installation for transesterification of vegetable oils and / or fats of biological origin. 2015 [in Ukrainian].
41. Kafarov V.V., Fundamentals of mass transfer. Emulsifying columns, Moscow: Higher school, 1972, p. 434-437. [in Russian].
42. Pat. US2009076985A1; WO2009038864A1, Morgan William Douglas. Method for obtaining biodiesel, alternative fuels and renewable fuels tax credits and treatment. 2009.
43. Pat. EP 2348009, EP2348009A2. Cho Hyun-Jun, Ham Byoung-Kyung, Kim Soo-Hyun, Lim Jae-Bong, Moon Chan-Woo. Method and apparatus for preparing alkyl ester fatty acid using fatty acid .2011.
44. Pat. EP 2457648 A1. Dimian Alexandre, Rothenberg Gadi, Schut Ronald. Production of fatty acid alkyl esters. 2012.
45. Pat. EP2154226A1; WO2010010111A1. Dimian Alexandre. Rothenberg Gadi. Process for manufacturing acid esters through reactive distillation. 2010.
46. Patent 101360. Ukraine. Strelko V.V., Denisovich V.O., Fedorishin O.S., Shirokov D.O., Mironyuk T.I. Method of transesterification with alcohols of oils and / or fats of biological origin. 2013. [in Ukrainian].

Надійшла до редакції 06.07.2022 р.

Acid transesterification of oils with ethanol on carbon catalysts

Olexandr S. Fedoryshyn

Institute for Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine, General Naumov Str., 13, Kyiv-164, 03164, Ukraine; f777f@ukr.net

The main advantages and disadvantages of solid-phase catalysts for transesterification reactions of oils with alcohols are analyzed. Tests of the sulfonated and phosphated solid - phase catalysts synthesized by us in the transesterification reaction of rapeseed oil with 96% ethanol in order to obtain biodiesel were carried out. The chemical resistance of sulfonated synthetic (S-SCS) and synthesized from natural raw materials (S-KAU) catalysts was compared. The reasons for low chemical resistance of sulfonated carbon-containing materials are determined. Synthetic S-SCS catalysts proved to be the least stable. Regeneration of phosphated samples was performed by washing the catalyst from oil residues and reaction products in a boiling solution of 0.1 M alkali, followed by repeated washing with distilled water to slightly alkaline pH. Then, after drying, the obtained material was used as a source for re-synthesis of the catalyst. The ethanolysis reaction was carried out in autoclaves under pressure at a temperature of 150-160^{o}C with a process duration of 5-7 hours. The ratio of catalyst to starting oil was chosen 1:15 (g : ml). The oil-alcohol ratio was 3: 4, vol. The volume of the autoclave was 45 ml. The maximum conversion under these test conditions in the first cycle for sulfonated catalysts was 100%, and for phosphated - 94%. A carbon-containing catalyst on a ceramic support has been developed, which can be regenerated by firing the carbon-containing material and applying a new one. This catalyst showed the highest chemical resistance, withstanding 7 cycles, while the conversion fell by 14% (from 89 to 75%). For more efficient use of the catalyst, the scheme of flow-circulation installation of transesterification of oils and fats of biological origin with alcohols was proposed.

Keywords: acid transesterification, carbon catalysts, ethanolysis, biodiesel

UDC 621.892.213+658.567.1+544.473
https://doi.org/10.15407/kataliz2022.33.084

Catalytic processing of the acid tars

Grigorii V. Krymets[1*], Marta I. Litynska[1], Oleksandr V. Melnychuk[2]

[1] National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37, Peremohy prosp., 03056 Kyiv, Ukraine; krimets@xtf.kpi.ua, m.litynska-2017@kpi.ua

[2] V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, 1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine; melnichuk@ex.ua

Acid tars are wastes from the processing of coal, petroleum, and petrochemicals (oil refining, benzene refining and petroleum fractions refining and alkylation of isobutane with butenes). Acid tar compositions include resinous substances, organic matter, and polymerization products of unsaturated hydrocarbons. The presence of free sulfuric acid in acid tars often reaches 70 % by weight. Almost all metals from oil are concentrated in tars, and the content of vanadium and nickel can reach 0.046 and 0.014 %, respectively. A lot of countries keep acid tar in the open air in spent quarries, storage ponds, barns, lagoons or near landfills. It poses a risk or even potential threat to people and to the environment nearby due to soil, water, and air pollution. Thus, disposal of the acid tars is a very important ecological and industrial task. In this study, we have researched catalytic cracking and distillation as the utilization methods for acid tar. Anhydrous $AlCl_3$ was used as a catalyst during the cracking of petroleum residues to obtain volatile gasoline fractions due to its catalytic activity in many organic reactions. The catalyst ratios (0.15 g/g of tar or 0.1 g/g of tar) had a very significant influence on the number of volatile fractions and boiling temperature in the acid tar cracking process. According to the results of ^1H NMR research, the main components of volatile fractions in the case of catalytic cracking were alkanes CH_3-$(CH_2)_n$-CH_3. The compositions of these fractions were similar to the compositions of gasoline and diesel fuel. A series of distillation experiments (distillation of previously deacidified and centrifuged tar, acid tar without deacidification and centrifugation, and previously deacidified tar without centrifugation) gave different results for each type of material. Aliphatic hydrocarbons were the main components of volatile fractions (~ 80, ~ 60 and ~ 90 %, respectively) and the contents of aliphatic S-organic compounds were also significant (~ 10, ~ 30 and ~ 8 %). Thus, both for catalytic cracking and for tar distillation, aliphatic hydrocarbons were the main component of volatile fractions. Deacidification of tar increased the yield of aliphatic hydrocarbons during tar distillation and decreased production of S-organic compounds due to its reactions with calcium carbonate. It is perspective in the context of fuel production.

***Keywords*:** acid tar, catalytic cracking, oil processing, fuel, utilization

---

Introduction

Acid tars are hazardous, non-utilizable solid wastes with resinous and viscous characteristics and varying flowability. It is waste from the processing of coal, petroleum and petrochemicals (oil refining, benzene refining, petroleum fractions refining and alkylation of isobutane with butenes) [1]. Sulfonation technologies are among the oldest technological processes of oil processing that are still used today due to their high efficiency of removing undesirable substances and improving the oxidative stability [2]. In the petroleum and petrochemical industries sulfuric acid is used for the removal of metal impurities from spent lubrication oils, for the removal of unsaturated hydrocarbons and sulfur-containing compounds from heavy lubricant fractions, and for the sulfonation of undesirable impurities in benzene (also toluene and xylene) separation [1, 3]. Thus, acid tars are produced as a result of these processes.

Acid tars compositions include resinous substances, organic matter, and polymerization products of unsaturated hydrocarbons. The presence of free sulfuric acid in acid tars often reaches 70 % by weight [4]. Almost all metals from oil are concentrated in tars and contents of vanadium and nickel can reach 0.046 and 0.014 %, respectively [4]. For example, tars stored at the Lviv city landfill contain 20.6 % of carbohydrates, 78.2 % of such components as resins, carbon, carboids, ash, and oxidation products. The content of sulphuric acid and sulfonic acids is about 1.2 % [5]. In the case of the Kozinske forestry the total concentration of sulfonic acids in the aqueous extract from the acid tar is 8.9 %. Derivatives of benzene and naphthalene are among the main species of sulfonyl chlorides in these acid tars [6].

A lot of countries keep acid tar in the open air in spent quarries, storage ponds, barns, lagoons or near landfills. The USA, UK, Netherlands, Belgium, Germany, Latvia, Slovenia, Slovakia, China, Ukraine, and

Zimbabwe are among these countries [7, 8]. Storage of acid tars in open areas (ponds, lagoons, etc.) causes an increase in regional environmental hazards [7, 9]. It poses risk or even potential threat to people and to the environment nearby due to soil, water and air pollution [1, 8]. The leaching of the acid tars components affects the ground water and the evolution of gaseous compounds from the acid tars also affects the atmosphere, which might cause acid rains, which will in turn affect surface water, flora, and fauna. During storage in open-air ponds, the chemical composition of the acid tar changed as a result of the leaching of the acid from the tar by rainfall, the evolution of SO_2, and condensation of the different substances [1]. There are elevated concentrations of total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand (COD), chlorides and sulphates in groundwater in the indication area of these storage places [8]. Thus, disposal of the acid tars is a very important ecological and industrial task.

There are a lot of disposal methods for acid tars, especially thermal (combustion, gasification, etc.), biological (usage of microorganisms and enzymes), physico-chemical (separation of different fractions) and chemical methods (extraction and other approaches with usage of chemical reagents) [10].

Combustion is the most widely used process for acid tar disposal, but this method has some disadvantages, including a high concentration of SO_2 in produced gases and a significant content of heavy metals in the ash [2]. In this case, disposal of one type of waste leads to the production of polluting gas emissions and another type of toxic waste. Also, deacidification is necessary before the combustion due to the high corrosive activity of acid tars.

Acid tar disposal by biodegradation in natural conditions also has some disadvantages, especially significant duration of the degradation process; different biodegradability due to possible toxicity; the need for appropriate nutrients; large area requirements; and complex control of the biodegradation process [2, 11].

Chemical and physico-chemical processes are very perspective in the context of acid tars disposal because they produce a lot of important substances (liquid fuel, coke, asphaltic binders, surfactants, controlled low-strength materials for landfill liner and landfill daily cover, polycondensates used as basic stocks for adsorbents, etc.) [3, 12-14]. But chemical disposal is often relatively expensive due to the use of chemical reagents and can produce different wastes.

This research is about catalytic cracking and distillation of the acid tar for fuel production.

Materials and methods

We chose catalytic cracking and distillation as the utilization methods for acid tar. The acid tar sample was characterized by the following parameters: free acid content - 12%, mineral component - 21.3%, organic component - 66.7%. The main elements of the organic component are C-62%, H-17%, O-13%, N-1.5%, S-6.5%. The aim was to obtain the maximum quantity of volatile fractions from tar. $AlCl_3$ (anhydrous) was used as a catalyst during the cracking of petroleum residues to obtain volatile gasoline fractions due to its catalytic activity in many organic reactions. Although the use of aluminum chloride as a catalyst cannot be called environmentally friendly, it is still quite popular due to its high efficiency.

Figure 1 demonstrates lab-scale equipment for tar cracking. Acid tar and anhydrous $AlCl_3$ were put into a two-necked flask and heated to a temperature of about 200 °C. The obtained volatile compounds were concentrated in condensers. The activated carbon tube was used to hold emitted gases. For cooling and condensation, we used water in the Liebig condenser and air in the Dimrot condenser.

Two different catalyst ratios (0.15 g/g of tar and 0.1 g/g of tar) were used to study the effect of the amount of catalyst on the acid tar cracking process. We also carried out a series of distillations of previously deacidified and centrifuged tar, acid tar without deacidification and centrifugation, and previously deacidified tar without centrifugation. For the first distillation experiment, acid tar was deacidified by calcium carbonate ($CaCO_3$) to pH 6 and centrifuged (7000 rpm) for 20 min to separate solid and liquid phases. After centrifugation, 107.6 mL of liquid fraction was put into a round-bottomed flask and inserted into a flask heater for distillation experiment

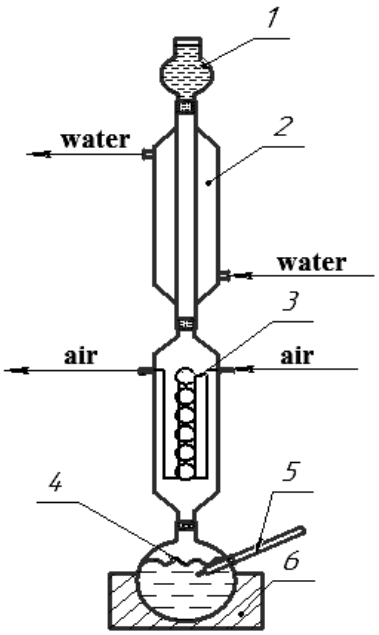


Fig 1. Tar cracking lab-scale equipment: 1 - tube with activated carbon; 2 - the Liebig condenser with ground glass joints; 3 - the Dimrot 3-way air condenser with ground glass joints; 4 - two-necked flask with ground glass joints; 5 - thermometer; 6 - flask heater.

^{1}H NMR technique was used to characterize the structures of volatile compounds after cracking and distillation experiments. The spectra were recorded in $CDCl_3$ solution (the peak at 7.02 ppm) on a Varian Gemini-2000 (400 MHz) spectrometer using tetramethyl silane as an internal standard.

Results and Discussion

The catalyst ratios (0.15 g $AlCl_3$/g of tar or 0.1 g/g of tar) had a very significant influence on the number of volatile fractions and boiling temperature in the acid tar cracking process. At the catalyst ratio of 0.15 g/g of tar at the temperature range of 170-220 °C, we observed the beginning of intensive production of white-yellow vapors, which condensed in the Liebig condenser. During massive condensation, the temperature decreased from 210-220 °C to 180-190 °C. The process duration was 2 hours. In this case, the content of volatile fractions was 14 %. In the experiment with a catalyst ratio of 0.1 g/g of tar, the content of volatile fractions was 5.5 % and the boiling temperature was about 120-140 °C. According to the findings of ^{1}H NMR research, the main components of volatile fractions in the case of catalytic cracking were alkanes CH_3-$(CH_2)_n$-CH_3 (peaks at 0.91 and 1.30 ppm). The compositions of the volatile fractions were similar to the compositions of gasoline and diesel fuel. Table 1 demonstrates information about the interpretation of ^{1}H NMR spectra.

Table 1. **The interpretation of ^{1}H NMR spectra of volatile fractions**

Peak, ppm	Characteristic group
0.91	CH_3 at the tertiary atom
1.30	CH_2 in the aliphatic chain
2.23	CH_3S in the aliphatic chain
2.29	CH_3 in aromatic compounds
2.52	CH_3S in the aliphatic chain
2.70	CH_2 in aliphatic heterocycles
7.02	$CDCl_3$
10.60	COOH

A series of distillation experiments (distillation of previously deacidified and centrifuged tar, acid tar without deacidification and centrifugation, and previously deacidified tar without centrifugation) gave different results for each type of material (Table 2). In the first case, we observed signals at 0.91, 1.31, 2.23, 2.29, 2.52, 2.70, 7.02, and 10.60 ppm, which were assigned to CH_3 at the tertiary atom, CH_2 in the aliphatic chain, CH_3 in aromatic compounds, CH_3S in the aliphatic chain, CH_2 in aliphatic heterocycles, $CDCl_3$, and COOH. In the second experiment the ^{1}H NMR spectrum had peaks at 0.92, 1.30, 2.23, 2.29, 2.54, 2.70, and 7.02 ppm, which were the signals of CH_3 at the tertiary atom, CH_2 in the aliphatic chain, CH_3 in aromatic compounds, CH_3S in the aliphatic chain, CH_2 in aliphatic heterocycles, and $CDCl_3$. In the third ^{1}H NMR spectrum, we also observed peaks at 0.92, 1.30, 2.23, 2.29, 2.54, 2.70, and 7.02 ppm. But the intensities of these peaks were different for various samples.

Table 2. **The compositions of volatile fractions**

Sample	Component	Content, wt. %
Distilled organic phase obtained at the temperature of 120 ºC from deacidified and centrifuged tar	Aliphatic (saturated) hydrocarbons (gasoline fractions)	~ 80
	Aliphatic sulfur-containing compounds of CH_3-S- and CH_2-S-types	~ 10
	Saturated heterocycles	~ 3
	Aromatic compounds	~ 4
	Acid compounds (aliphatic carboxylic acids)	~ 3
Distilled organic phase from acid tar at the temperature of 170 ºC (without deacidification and centrifugation)	Aliphatic hydrocarbons	~ 60
	Aliphatic S-organic compounds	~ 30
	Saturated heterocycles	~ 4
	Aromatic compounds	~ 6
Distilled organic phase obtained at the temperature of 150 ºC from deacidified tar (without centrifugation) with adding of 50 mL of distilled H_2O	Aliphatic hydrocarbons with a predominance of long-chained hydrocarbons	~ 90
	Aliphatic S-organic compounds	~ 8
	Aromatic compounds	~ 2

Thus, in distillation experiments (distillation of previously deacidified and centrifuged tar, acid tar without deacidification and centrifugation and previously deacidified tar without centrifugation) aliphatic hydrocarbons were the main component of volatile fractions (~ 80, ~ 60 and ~ 90 %, respectively) and aliphatic S-organic compounds were also present (~ 10, ~ 30 and ~ 8 %).

Conclusions

Acid tars are hazardous, non-utilizable solid wastes with resinous and viscous characteristics and varying flowability. This type of waste is produced in the processing of coal, petroleum, and petrochemicals (oil re-refining, benzene refining, and petroleum fractions refining).

Catalytic cracking and distillation were effective utilization methods for acid tar due to the significant amounts of volatile fractions obtained from the tar. $AlCl_3$ (anhydrous) was used as a catalyst during the cracking of petroleum residues to obtain volatile gasoline fractions due to its catalytic activity in many organic reactions. The catalyst ratios (0.15 g/g of tar or 0.1 g/g of tar) had a very significant influence on the amount of volatile fractions and boiling temperature in the acid tar cracking process. According to the findings of ^{1}H NMR research, the main components of volatile fractions in the case of catalytic cracking were alkanes CH_3-$(CH_2)_n$-CH_3. The compositions of these fractions were similar to the compositions of gasoline and diesel fuel.

A series of distillation experiments (distillation of previously deacidified and centrifuged tar, acid tar without deacidification and centrifugation and previously deacidified tar without centrifugation) gave different results for each type of material. The first sample of the distilled organic phase contained 80 % aliphatic (saturated) hydrocarbons (gasoline fractions), 10 % aliphatic sulfur-containing compounds of the CH_3-S and CH_2-S types, 3 % saturated heterocycles, 4 % aromatic compounds, and 3 % acid compounds (aliphatic carboxylic acids). The distilled organic phase of the second sample contained aliphatic hydrocarbons (60 %), aliphatic S-organic compounds (30 %), saturated heterocycles (4 %), and aromatic compounds (6 %). And the third sample contained aliphatic hydrocarbons with a predominance of long-chained hydrocarbons (~ 90 %), aliphatic S-organic compounds (~ 8 %) and aromatic compounds (~ 2 %).

Thus, both for catalytic cracking and for tar distillation aliphatic hydrocarbons were the main component of volatile fractions. According to ^{1}H NMR spectra of distilled organic phases, deacidification of tar increased the yield of aliphatic hydrocarbons during tar distillation and decreased production of S-organic compounds due to its reactions with calcium carbonate. It is very relevant in the context of fuel production.

References

1. Leonard S. A., Stegemann J. A., Roy A. Characterization of acid tars. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. **175**(1-3). 382-392.
2. Knapcová I., Samešová D. Problems of waste acid tars (Goudrons). *Acta Facultatis Ecologiae*. 2017. **36**(1). 29-37. [in Slovakian]
3. Danha C., Chihobo C. H., Musademba D., Simbi D. J., Kuipa P. K., Jonathan E. Characterization and utilization of acid tar waste from crude benzol processing for environmental sustainability. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*. 2014. **8**(1). 16-21.
4. Frolov A. F., Titova T. S., Karpova I. V., Denisova T. L. About the composition of acid tars in the sulfuric acid treatment of petroleum oils. *Chemistry and technology of fuels and oils*. 1985. **6**. 37-38.
5. Khromyak U. Tarnavsky A. The impact of the Zbyranka LUE on the environment and the basic principles of creation of a new landfill. *Scientific Bulletin of UNFU*. 2016. 227-232. [in Ukrainian]
6. Zhebryakov E. V., Zorin A. D., Zanozina V. F., Gushchina, E. A. Identification of Water-Soluble Sulfonic Acids Isolated from Acid Tars by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*. 2020. **75**(1). 90-94.
7. Popovych V., Malovanyy M., Prydatko O., Popovych N., Petlovanyi M., Korol K., Lyn A., Bosak P., Korolova O. Technogenic impact of acid tar storage ponds on the environment: a case study from Lviv, Ukraine. *Ecologia Balkanica*. 2021. **13**(1). 35-44.
8. Jelinek R., Kordik J., Slaninka I., Mikusova J. Monitoring the impact of the acid tars lagoons arising from the former petrochemical industry in the Central Slovakia. *SGEM International Multidisciplinary Scientific GeoConference EXPO Proceedings*. 2019. **19**(5.2). 547-556.
9. Popovych V., Stepova K., Prydatko O. Environmental hazard of Novoyavorivsk municipal landfill. *MATEC Web of Conferences*. 2018. 247. 00025.
10. Ivashina V. V. Budyonny O. P. Modern methods of oil refining waste disposal - acid tars and oil sludges. *Modern technologies in industrial production: materials of the scientific and technical conference of teachers, staff, graduate students and students of the Faculty of Technical Systems and Energy Efficient Technologies (Sumy)*. 2011. **3**. 51-52.
11. Ollerová H., Samešová D. Revitalization of gudrons lanill with the emphasis on the choice of plant species. *Studia Oecologica. Zvolen: Technická Univerzita vo Zvolene*. 2017. 75.
12. Zorin A. D., Karataev E. N., Zanozina V. F., Knyazev A. V., Zhebryakov E. V. Thin-film cracking of acid tars. *Petroleum Chemistry*. 2012. **52**(4). 245-252.
13. Leonard S. A., Stegemann, J. A. Stabilization/solidification of acid tars. *Journal of Environmental Science and Health. Part A.* 2010. 45(8). 978-991.
14. Nikitchenko Yu. S. Obtaining surfactants on the basis of secondary raw materials for waste processing. *Eastern European Journal of Advanced Technology*. 2014. **4** (10). 26-30.

Надійшла до редакції 15.07.2022 р.

Каталітична переробка кислих гудронів

Григорій В. Кримець[1*], Марта І. Літинська[1], Олександр В. Мельничук[2]

[1]Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна; krimets@xtf.kpi.ua, m.litynska-2017@kpi.ua

[2] Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України, Київ, Україна; melnichuk@ex.ua

Кислі гудрони – це відходи переробки вугілля, нафти та нафтохімічних продуктів. До складу кислих гудронів входять смолисті речовини, різноманітні органічні речовини та продукти полімеризації ненасичених вуглеводнів, а присутність вільної сульфатної кислоти у кислих гудронах часто досягає 70 % за масою. Майже всі домішки сполук металів, які містяться у нафті, концентруються у гудронах, а вміст ванадію і нікелю може досягати відповідно 0,046 і 0,014 %. Багато країн зберігають кислі гудрони під відкритим небом у відпрацьованих кар'єрах, ставках-сховищах або поблизу сміттєзвалищ. Це створює ризики або навіть потенційну загрозу для населення та оточуючого середовища внаслідок забруднення ґрунту, води та повітря. Таким чином, утилізація кислих гудронів є дуже важливим екологічним і промисловим завданням. У цій статті досліджено каталітичний крекінг та дистиляцію як методи утилізації кислого гудрону. Безводний $AlCl_3$ було використано у якості каталізатору крекінгу гудронів з метою одержання летких бензинових фракцій. $AlCl_3$ було обрано завдяки його каталітичній активності у багатьох органічних реакціях. Співвідношення маси каталізатору до маси гудрону (0,15 г/г гудрону або 0,1 г/г гудрону) мало дуже значний вплив на кількість летких фракцій і температуру кипіння суміші в процесі крекінгу. За результатами ЯМР встановлено, що у випадку каталітичного крекінгу основними компонентами летких фракцій були алкани CH_3-$(CH_2)_n$-CH_3. Склад цих фракцій схожий на склади бензину та дизельного палива. Серія дослідів по розгонці (попередньо розкисленого та відцентрифугованого гудрону, не розкисленого та не від центрифугованого кислого гудрону та попередньо розкисленого, але не від центрифугованого гудрону) дала різні результати для кожного типу матеріалу. Аліфатичні вуглеводні були основним компонентом летких фракцій (~ 80, ~ 60 і ~ 90 % відповідно), а вміст аліфатичних S-органічних сполук також був доволі високим (~ 10, ~ 30 та ~ 8 %). Таким чином, як для каталітичного крекінгу, так і для розгонки гудрону аліфатичні вуглеводні були основним компонентом летких фракцій. Розкислення гудрону підвищувало вихід аліфатичних вуглеводнів при розгонці та зменшувало утворення S-органічних сполук за рахунок їх реакцій з кальцієм карбонатом. Це робить метод доволі перспективним в контексті виробництва палива.

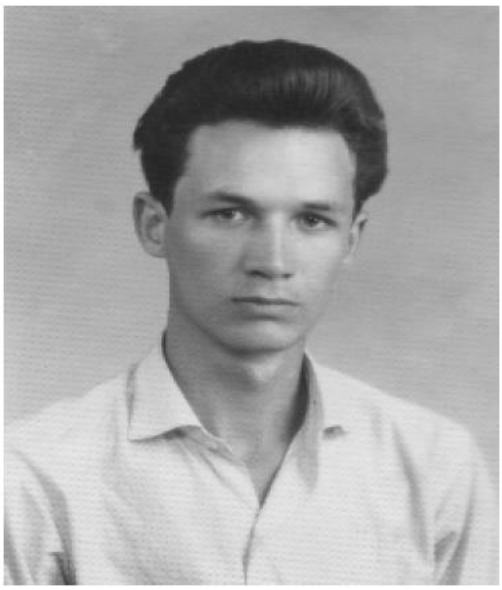
Ключові слова: кислий гудрон, каталітичний крекінг, нафтопереробка, паливо, утилізація

Валерій Павлович Кухар

Життєвий та науковий шлях (1942 – 2017)

26 січня 2022 р. мало б виповнитися 80 років від дня народження, а 28 березня – 5 років з дня смерті, Валерія Павловича Кухаря – видатного хіміка, доктора хімічних наук, професора, академіка Національної академії наук України, Заслуженого діяча науки і техніки України, лауреата Державної премії України в галузі науки і техніки.

В.П. Кухар народився в Києві. Після завершення Другої світової війни родина перебралась до Миколаєва, де пройшло дитинство і шкільні роки Валерія Павловича. Середню школу № 2 м. Миколаєва він закінчив із Золотою медаллю у 1958 р. і без вступних іспитів був зарахований до Дніпропетровського хіміко-технологічного інституту (ДХТІ) на факультет технології органічних речовин. Ще у школі проявились його особливі риси – надзвичайна допитливість і жадоба до знань, наполегливість, цілеспрямованість, працьовитість. Дуже яскраво охарактеризував Кухаря-студента його однокурсник (нині – член-кореспондент НАН України) Валерій Васильович Шевченко в своїх спогадах (газета ДХТІ «Дзержинець» № 24 від 21.06.1978 року): *«Наукові інтереси Валерія чітко проявились уже на другому курсі, коли він розпочав роботу в студентському науковому товаристві під керівництвом доцента О.О. Абражанової. Цілеспрямованість, наполегливість і працелюбство, відмінне навчання і великий інтерес до хімії, який виходив далеко за межі учбової програми, - всі ці якості характеризують Кухаря – студента. Його інтереси в ті роки не обмежувались лише навчанням і науковою роботою – для його життєрадісної вдачі цього було замало. Ми пам'ятаємо його блискучі відповіді на міському конкурсі Клубу веселих і допитливих, без його гострих, дотепних і веселих малюнків просто не можна було уявити інститутську сатиричну стінгазету «Крапива». Чудове знання джазової музики та історії джазу виділяли Валерія серед численних прихильників модного в ті роки захоплення. Валерій не стояв осторонь і від спорту. Він неодноразово захищав честь ДХТІ у змаганнях з веслування, виступав за факультет на турнірах з настільного тенісу».*



В.П.Кухар – аспірант

У 1963 р. студент Валерій Кухар захистив дипломну роботу «Дослідження впливу деяких

замісників циклогексаноноксиму на його перегрупування в лактам», одержав диплом з відзнакою за спеціальністю "інженер-технолог пластмас" та за рекомендацією вченої ради ДХТІ поступив до аспірантури Інституту органічної хімії (ІОХ) АН УРСР.

З 1963 до 1966 р. Валерій Павлович навчався в аспірантурі під керівництвом академіка О.В. Кірсанова та професора В.І. Шевченка. Аспірантські роки були практично повністю заповнені напруженою працею. Експериментальні дослідження в рамках дисертаційної роботи були достатньо складними та вимагали використання агресивних речовин. У 60-і роки значна кількість співробітників ІОХ займалась дослідженням хімії фосфазосполук – науковим напрямом, започаткованим в 50-і роки академіком О.В. Кірсановим. Фосфазосполуки одержували фосфорилюванням амінів, амідів та інших азотовмісних речовин, а фосфорилюючими агентами були пентахлорид фосфору та його похідні. За жартівливим визначенням аспіранта Кухаря «всі фосфорилювали все», а він сам фосфорилював нітрили двохосновних карбонових кислот і одержав невідомі раніше біс-фосфазосполуки та дослідив їх основні властивості. Незважаючи на труднощі, завдяки цілеспромованості, глибоким знанням і непересічній експериментальній майстерності він за три роки виконав весь запланований обсяг досліджень і в 1967 р. успішно захистив кандидатську дисертацію «Фосфорилювання нітрилів двохосновних карбонових кислот».

Впродовж 1966-1968 рр. к.х.н. В.П. Кухар обіймав посади старшого інженера та молодшого наукового співробітника відділу фосфорорганічних сполук (ФОС), керував роботою групи дослідників, а в 1969 р. був обраний і затверджений на посаді старшого наукового співробітника відділу ФОС. Група наукової молоді, очолювана молодим, енергійним керівником, чисельно виросла і в 1970 р. була переведена до відділу хімії елементоорганічних ізоціанатів. Тематика досліджень молодого колективу суттєво розширилась – фосфорилювання «по Кірсанову» супроводжувалось хлоруванням хоча б одного з продуктів реакції, що приводило до утворення трихлорфосфазополіхлоралканів, молекули яких містили в α-положенні активні атоми хлору. Сполуки подібної будови могли бути цінними реагентами в органічному синтезі, а тому Валерій Павлович з великим ентузіазмом розпочав дослідження процесів хлорування і вивчення властивостей одержаних речовин.

Пошук способів одержання α-хлор-алкіламінів, дослідження їх будови та реакційної здатності, складні експерименти і осмислення одержаних результатів забирали багато часу і сил, та незважаючи на згадані труднощі Валерій Павлович наполегливо займався експериментальною роботою і всього за шість років виконав надзвичайно цікаве дослідження, яке академік І.Л.Кнунянц назвав вишуканим, і за результатами цього дослідження блискуче захистив у 1974 р. докторську дисертацію «Альфа-хлоралкіламіни та їх похідні».

З 1975 р молодий вчений очолив відділ хімії полігалогенорганічних сполук (ХПС) Інституту органічної хімії, в якому крім вивчення хімії хлоро-, бромо- і фторопохідних органічних речовин різних класів група біологів здійснювала первинний скринінг нових речовин і відбір найбільш перспективних для використання в рослинництві як регуляторів росту і розвитку, а також інсектицидів для захисту від комах-шкідників. До цього періоду відносяться роботи із завершення державних випробувань препарату №31 (N-оксиду диметилпіридину), названого пізніше «Івіном» на честь його творця Іващенка Ярослава Миколайовича. Препарат «Івін» став родоначальником цілої низки створених в Інституті оригінальних регуляторів росту, які зараз широко використовуються в рослинництві.

Наукові досягнення Валерія Павловича та виконувана ним науково-організаційна робота були високо оцінені науковою громадськістю. В 1978 р. його обрали членом-кореспондентом АН УРСР за спеціальністю «органічна хімія» і академіком-секретарем Відділення хімії та хімічної технології АН УРСР, в 1985 р. – дійсним членом АН УРСР, а в 1988 р. – першим віце-президентом АН УРСР.

Академік-секретар ВХХТ АН УРСР

Притаманні йому широту наукових інтересів, глибоку ерудицію, вміння знаходити оригінальні напрями досліджень на стику різних наукових дисциплін Валерій Павлович вміло поєднував з

науково-організаційною роботою на посадах завідувача відділу, керівника Відділення біоорганічної хімії, творця і беззмінного впродовж 25 років директора Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії, академіка-секретаря Відділення хімії та хімічної технології АН УРСР, першого віце-президента Академії наук.

Зразу ж після Чорнобильської трагедії, що сталась 26 квітня 1986 р., вже 29 квітня Валерій Павлович разом з академіком В.І. Трефіловим ввійшов до складу ініціативної групи, започаткованої академіками В.Г. Бар'яхтаром і І.М. Вишневським. За рекомендаціями цієї групи за активної підтримки Київської держадміністрації були негайно розгорнуті діючі цілодобово дозиметричні пости контролю забруднення молока і молочних продуктів. Третього травня на основі ініціативної групи була створена Оперативна комісія Президії АН УРСР від головуванням академіка В.І. Трефілова, а його заступниками призначені В.П. Кухар і В.Г. Бар'яхтар. Ця Оперативна комісія стала за визначенням чл.-кор. АН УРСР Б.М. Малиновського «мозковим центром» і впродовж наступних років координувала спільну діяльність науковців, військових і членів Урядової комісії. Валерій Павлович разом з науковцями очолюваного ним Відділення хімії та хімічної технології Академії наук оперативно і якісно організував надзвичайно складні роботи, пов'язані з очищенням питної води для Києва, пилопригнічення і закріплення курних територій в 30-кілометрової зоні, очищення стічних вод Пунктів санітарної обробки і кубових залишків дихлор-етану (засіб для дезактивації техніки і спецодягу) від радіонуклідів. В результаті реалізації згаданих заходів на кілька порядків зменшилось «вторинне» забруднення 30-кілометрової зони і прилеглих територій.

На Чорнобильській АЕС. В.П.Кухар – третій зліва

Незважаючи на величезний обсяг науково-організаційної роботи у Відділенні хімії та хімічної технології АН УРСР, завантаженню роботою у різних комісіях і комітетах, Валерій Павлович не припиняв наукову діяльність, керував дослідженнями відділу, слідкував за новітніми досягненнями хімічної науки і тенденціями її розвитку. І коли в кінці 70-х – на початку 80-х років фізико-хімічна біологія, як теоретична основа біотехнології, вийшла в число пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки, Валерій Павлович ініціював і обґрунтував необхідність створення в Академії наук України наукового центру для проведення систематичних фундаментальних досліджень в галузі біоорганічної хімії – важливої дисципліни для вирішення задач біотехнології. Цю пропозицію підтримала Президія академії наук і в 1983 р. було організовано Відділення біоорганічної хімії (ВБХ), керівництво яким покладено на академіка В.П. Кухаря. В 1987 р. на виконання постанови Уряду про подальший розвиток нових напрямів біології та біотехнології на базі Відділення біоорганічної хімії ІОХ створено Інститут біоорганічної хімії, в якому об'єднались зусилля науковців різного профілю, що дозволило розгорнути широкі систематичні дослідження, пов'язані з синтезом і вивченням властивостей нових фізіологічно активних речовин. Через два роки постановою Президії АН УРСР до «юного» інституту було приєднано Відділення нафтохімії, що набагато збільшило обсяг науково-організаційної і адміністративної роботи директора, який у той час обіймав посаду першого віце-президента НАН України.

Попри величезну завантаженість Валерій Павлович знаходив час для зайнять хімічною наукою – справою всього свого життя. Він систематично стежив за науковими публікаціями і створив величезну картотеку (понад 25 тис. карток) з рефератами новітніх публікацій, відслідковував нові напрями досліджень, керував роботою Інституту, відділу тонкого органічного синтезу, аспірантів, вченої ради.

Значне місце в діяльності вченого займала робота в міжнародних комісіях, комітетах, наглядових радах, асоціаціях тощо. Він був заступником голови Міжнародної консультативної ради незалежних експертів з комплексного вирішення проблем, пов'язаних з ЧАЕС, співголовою Виконавчої ради Українсько-Американської Ради сприяння усталеному розвитку України, членом асоціації «Україна – Римський клуб», експертом-консультантом міжнародного проекту "Network of universities and institutes for raising awareness on dual-use concerns of chemical materials", членом Міжнародної наглядової групи при Європейському банку реконструкції та розвитку з проблеми Чорнобильського об'єкта «Укриття» (Лондон, 1996), членом Наукової ради Організації із

заборони хімічної зброї (Гаага, 2004–2011), членом Експертної ради НАТО з питань цивільних наукових і технологічних досліджень, пов'язаних із безпекою (1999–2001).

Важливе місце в діяльності В. П. Кухаря займала науково-організаційна робота, яку він виконував на посадах академіка-секретаря ВХХТ, першого віце-президента НАН України, в численних академічних і урядових комітетах, комісіях, радах. Він був головою Наукової ради з проблем біосфери НАН України, головою Комісії з питань ядерної політики та екологічної безпеки при Президентові України (1995–2000), заступником голови Ради з питань науки та науково-технічної політики при Президентові України (1996–2000), членом Науково-технічної ради Державної комісії з питань оборонно-промислового комплексу України (2001–2002), від 2006 р. був членом Комітету з Державних премій України в галузі науки і техніки, президентом Українського хімічного товариства, президентом Малої академії наук, науковим керівником Українського відділення Всесвітньої лабораторії. Робота в згаданих комісіях і радах значною мірою була пов'язана з екологічними проблемами, що в повну силу заявили про себе після аварії на ЧАЕС, і вивчення цих питань стало ще одним напрямом наукової діяльності вченого.

В 2004 році Валерій Павлович очолював Комісію з вивчення, техніко-економічного обґрунтування та екологічної безпеки різних технологій утилізації твердого палива ракет СС-24, з 2007 р. він заступник голови Міжвідомчої комісії з питань біологічної та генетичної безпеки при Раді національної безпеки і оборони України.

Як президент Національного комітету з програми ЮНЕСКО "Людина і біосфера" В. П. Кухар інтенсивно займався екологічними аспектами промислових технологій підприємств енергетики, пошуком шляхів зменшення техногенного навантаження на довкілля та ліквідації наслідків його забруднення. Результати цих досліджень оприлюднені в кількох наукових статтях та книгах, зокрема в монографії "Достижения энергетики и защита окружающей среды" (Київ, 2004, у співавторстві).

Впродовж 7 років (2010–2017) В.П. Кухар був головою Державного фонду фундаментальних досліджень (ДФФД) України. За його сприяння було започатковано програму грантової підтримки молодих вчених. Такі конкурси стали регулярними і виявились достатньо привабливими, оскільки дозволяли отримати кошти не лише на оплату праці, але й на обладнання, реактиви тощо. ДФФД за результатами відкритих конкурсів лише за останні роки було надано 5,5 тис. грантів. Наукові напрямки, за якими проводилися конкурси, відповідали світовим тенденціям розвитку науки.

В.П. Кухар підтримував молодь всіма можливими способами – справжнім інтересом до роботи співробітника, підбадьорюючою похвалою, порадою, доброзичливим жартом. Після такого спілкування у науковців-початківців, аспірантів і, навіть, студентів-практикантів «виростали крила» і виникало відчуття причетності до чогось високого і майже магічного. Започатковані Валерієм Павловичем щорічні конференції молодих вчених стали справжньою школою наукових доповідей і наукових дискусій.

Робота Спеціалізованої вченої ради та спілкування з молоддю

В.П. Кухар брав участь в роботі міжнародних і всесоюзних наукових конференцій, був членом кваліфікаційних вчених рад Інституту органічної хімії та Київського державного університету (КДУ) імені Тараса Шевченка, членом вчених рад ІОХ, всесоюзного об'єднання «Йодобром», проблемної ради з хімії елементоорганічних сполук АН УРСР, читав лекції студентам хімічного факультету КДУ.

Відкриття Міжнародного симпозіуму з регуляторів росту рослин (2007 р.)

Під час перебування в Парижі у 2012 р. у складі делегації українських учених, яка брала участь у засіданні Національного центру наукових досліджень (CNRS), в інтерв'ю кореспонденту Укрінформу В. П. Кухар зазначав: «Необхідно чітко усвідомлювати, що для наукового і технологічного поступу вперед необхідно жити не лише сьогоднішнім днем, а зазирати в майбутнє, на основі новітніх знань створювати фундамент майбутнього. Наука відкриває не тільки нові знання про світ, природу, життя, вона повинна стати основою економіки та соціальної сфери. Тільки наукові знання та нові ідеї можуть принести завтра прибуток (в широкому розумінні цього терміну). Вітчизняні підприємці починають вкладати капітал у культуру, мистецтво, частково в окремі стипендії для молоді, однак до справжньої підтримки науки ще справи не дійшли. Для прикладної науки важливо, щоб вона відчувала інтерес виробника. Тісна взаємодія вченого-розробника і підприємця-виробника забезпечить створення і використання нових технологій, матеріалів, виробів». У тому ж інтерв'ю Валерій Павлович із болем підкреслив жахливу тенденцію відтоку з України досвідчених, талановитих наукових кадрів. «Вперше з даним явищем ми зіштовхнулися ще в часи перебудови, а за роки незалежності України така тенденція тільки посилилася. На жаль, в українській науці втрачено наступність, взаємозв'язок поколінь, що є велетенською загрозою, бо Україна втрачає той базовий науковий потенціал, який мала 20-25 років тому».

Академік В.П. Кухар представляє Україну на одному з міжнародних форумів

В.П. Кухарю, як уже зазначалось, були притаманні широта наукових інтересів, глибока ерудиція в хімії та інших суміжних галузях науки, в яких він був авторитетним експертом, але це не заважало йому прислухатись до думок і оцінок колег незалежно від їх наукового рангу. В колективах, які він очолював, завжди панувала доброзичлива і одночасно вимоглива атмосфера наукової творчості, заохочувалась ініціатива співробітників.

Величезний обсяг наукової, науково-організаційної та громадської роботи Валерія Павловича майже не залишав вільного часу, та все ж він знаходив можливості для спілкування з колегами, обговорення наукових і житейських проблем Характерними рисами Кухаря - керівника були глибока повага до людей, вміння їх вислухати і зрозуміти, готовність при необхідності допомогти. В керованому ним науковому колективі завжди панувала чудова атмосфера творчості, доброзичливості і взаємодопомоги. Валерій Павлович ніколи не озвучував свої розпорядження в категоричній, імперативній формі, вони висловлювались як поради або, навіть, як прохання, але виконавці

сприймали їх як накази, які не можуть бути невиконані. Був завжди відкритим для спілкування і співробітники повсякчас могли розраховувати на його підтримку і мудру пораду.

Валерій Павлович був всебічно обдарованою людиною, любив мистецтво, джазову музику, прекрасно малював, спеціалізуючись на карикатурах і дружніх шаржах, цінував гумор, але головною справою його життя була хімічна наука. Він мав непересічний талант бачити її та суміжні галузі «з висоти», охоплюючи «науковим поглядом» величезний масив природничих і технічних знань, що давало змогу генерувати нові наукові ідеї не тільки в галузі синтетичної органічної хімії та її «відгалужень», а й в технологічних питаннях нафтопереробки і нафтохімії, практичному вирішенні екологічних проблем, пошуку альтернативних джерел енергоресурсів та хімічної сировини, розробці концептуальних засад сталого розвитку природно-ресурсного потенціалу країни. Працями В.П. Кухаря та його учнів зроблено вагомий внесок у розвиток багатьох напрямів сучасної хімічної науки.

Серед учнів В. П. Кухаря — понад 30 кандидатів і 2 доктори наук, він автор понад 700 публікацій, включаючи дев'ять монографій та 108 авторських свідоцтв та патентів.

Напружена і продуктивна наукова та науково-організаційна діяльність академіка В. П. Кухаря відзначена урядовими та науковими нагородами: орденом «За заслуги» 3-го (1997) та 2-го (2006) ступенів, відзнакою "Global – 500", (Програма ООН з проблем довкілля – UNEP), удостоєний Міжнародної Арбузовської премії в галузі фосфорорганічної хімії, премії Всесвітньої федерації вчених "Premio "Terni – San Valentino «Un anno d'Amore» та багатьох інших.

Валерій Павлович був щасливим у родинному колі. З дружиною Наталією виховав сина та дочку, радів онукам.

Всі, хто добре знав чи, навіть, хоча б раз у житті спілкувався з В.П. Кухарем, пам'ятають його як світлу та сповнену позитиву людину.

Олександр Бойко, Любов Патриляк

До 85 річчя академіка НАН України Анатолія Федоровича Попова

14 березня 2022 р. виповнилось 85 років видатному вченому в галузі органічної хімії, академіку НАН України **Анатолію Федоровичу Попову**. З 1965 р. його діяльність пов'язана з НАН України,з 1983 р. він є директором Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України.

Академік А.Ф. Попов зробив основоположний внесок у розв`язання таких проблем фізико-органічної хімії як: механізм передачі електронних ефектів замісників у молекулярних системах (позитивний містковий ефект); природа стеричних взаємодій замісників та вплив цих взаємодій на реактивність органічних сполук; кількісне врахування електронних і стеричних ефектів замісників; нуклеофільна реактивність і основність органічних сполук; механізми реакцій нуклеофільного заміщення і гомогенного органічного каталізу.

Під його керівництвом досліджено задачу нуклеофільної реакційної здатності, що заклало наукову базу для розробки засобів і технологій знищення екотоксикантів, отруйних речовин, зокрема компонентів хімічної зброї; створено технології одержання мономерів і полімерів з поліпшеними екологічними параметрами; запропоновано нові підходи щодо використання вугілля як джерела природної сировини для одержання хімічних речовин і матеріалів.

Роботи А.Ф. Попова з кінетики, каталізу і механізмів органічних реакцій одержали світове визнання, широко цитуються в науковій літературі. Творчий доробок академіка А.Ф. Попова налічує понад 650 наукових публікацій, у тому числі 85 винаходів. Протягом багатьох років академік А.Ф. Попов є членом редколегій кількох наукових журналів та міжнародних видань, протягом тривалого часу очолював секцію реакційної здатності і механізмів реакцій наукової ради АН України з хімічної кінетики і будови. Він неодноразово входив до складу і очолював оргкомітети наукових конференцій та симпозіумів, є членом Експертної ради Державного комітету в галузі науки і техніки, член наукових рад цільових комплексних програм наукових досліджень НАН України.

Завдяки особистим зусиллям А.Ф. Попова Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України було переміщено в 2014 році з Донецька до Києва. Багато часу Анатолій Федорович приділив збереженню наукової тематики та пошуку нових напрямів роботи Інституту, вирішенню виробничих і соціальних проблем переміщених науковців. Наразі Інститут займає пріоритетні позиції у дослідженні реакційної здатності органічних сполук; вивченні властивостей викопного вугілля та синтезі гетероциклічних сполук.

Академік Попов А.Ф.- заслужений діяч науки і техніки України (1998 р.), лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки (1993 р.) і премії імені О.І. Бродського, кавалер ордена «Знак пошани» (1986 р.), кавалер ордена «За заслуги» III ступеня (2008 р.).

Наукова громадськість, колеги та учні від щирого серця вітають Анатолія Федоровича з ювілеєм, зичать йому міцного здоров'я, довгих щасливих років життя, творчої наснаги і успіхів в улюбленій справі.

Зміст

To the question of oxidation on the surface of oxides: temperature- programmed oxidation of cyclohexanol
Volodymyr V. Brei, Svitlana I. Levytska, Svitlana V. Prudius 1

Розроблення каталізаторів одержання вищих вуглеводнів з діоксиду вуглецю
Андрій І. Трипольський 10

Шляхи підвищення селективності та виходу фталевого ангідриду при окисненні вуглеводнів C_4-C_5
Олена В. Кізюн, Валерій О. Зажигалов 21

The kinetic model of the combined heterogeneously catalyzed condensation and esterification of propionic acid and methyl propionate with formaldehyde and methanol
Volodymyr V. Ivasiv, Roman. V. Nebesnyi, Svitlana V. Maykova 31

Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural on granular zeolite catalysts
Lyubov K. Patrylak, Serhii V. Konovalov, Angela V. Yakovenko, Oleksandra P. Pertko, Volodymyr A. Povazhnyi, Oleksandr V. Melnychuk 38

Синтез і властивості VPO-каталізаторів окиснення *н*-бутану у малеїновий ангідрид
Олена А. Діюк 46

Vapor-phase oxidation of ethylene glycol methanolic solution into methyl glycolate over CuO-containing catalysts
Anatolii M. Varvarin, Svitlana I. Levytska, Artur M. Mylin, Oleksii Yu. Zinchenko, Volodymyr V. Brei 59

Chemical means of equipment protection during oil and gas fields operation
Olena I. Ivanenko, Tetiana O. Shabliy, Yuliia V. Nosachova, Mykola M. Kosmyna 66

Кислотна переестерифікація олій етанолом на твердофазних каталізаторах вуглецевої природи
Олександр С. Федоришин 74

Catalytic processing of the acid tars
Grigorii V. Krymets, Marta I. Litynska, Oleksandr V. Melnychuk 84

Життєвий та науковий шлях академіка В.П. Кухаря
Олександр Бойко, Любов Патриляк 89

До 85 річчя академіка А. Ф. Попова 95

Зміст 96

Contents

To the question of oxidation on the surface of oxides: temperature- programmed oxidation of cyclohexanol
Volodymyr V. Brei, Svitlana I. Levytska, Svitlana V. Prudius 1

Development of catalysts for the synthesis of higher hydrocarbons from carbon dioxide
Andrii I. Trypolskyi 10

The pathways of the phthalic andydride selectivity and yield increase at C_4-C_5-hydrocarbons oxidation
Olena V. Kiziun, Valery O. Zazhigalov 21

The kinetic model of the combined heterogeneously catalyzed condensation and esterification of propionic acid and methyl propionate with formaldehyde and methanol
Volodymyr V. Ivasiv, Roman. V. Nebesnyi, Svitlana V. Maykova 31

Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural on granular zeolite catalysts
Lyubov K. Patrylak, Serhii V. Konovalov, Angela V. Yakovenko, Oleksandra P. Pertko, Volodymyr A. Povazhnyi, Oleksandr V. Melnychuk 38

Synthesis and properties of VPO catalysts for oxidation of *n*-butane to maleic anhydride
Olena A. Diyuk 46

Vapor-phase oxidation of ethylene glycol methanolic solution into methyl glycolate over CuO-containing catalysts
Anatolii M. Varvarin, Svitlana I. Levytska, Artur M. Mylin, Oleksii Yu. Zinchenko, Volodymyr V. Brei *59*

Chemical means of equipment protection during oil and gas fields operation
Olena I. Ivanenko, Tetiana O. Shabliy, Yuliia V. Nosachova, Mykola M. Kosmyna 66

Acid transesterification of oils with ethanol on carbon catalysts
Olexandr S. Fedoryshyn 74

Catalytic processing of the acid tars
Grigorii V. Krymets, Marta I. Litynska, Oleksandr V. Melnychuk 84

Academician V. P. Kukhar: scientist and personality
Oleksandr Boyko, Lyubov Patrylak 89

To the 85th birthday of Academician A. F. Popov 95

Contents 96