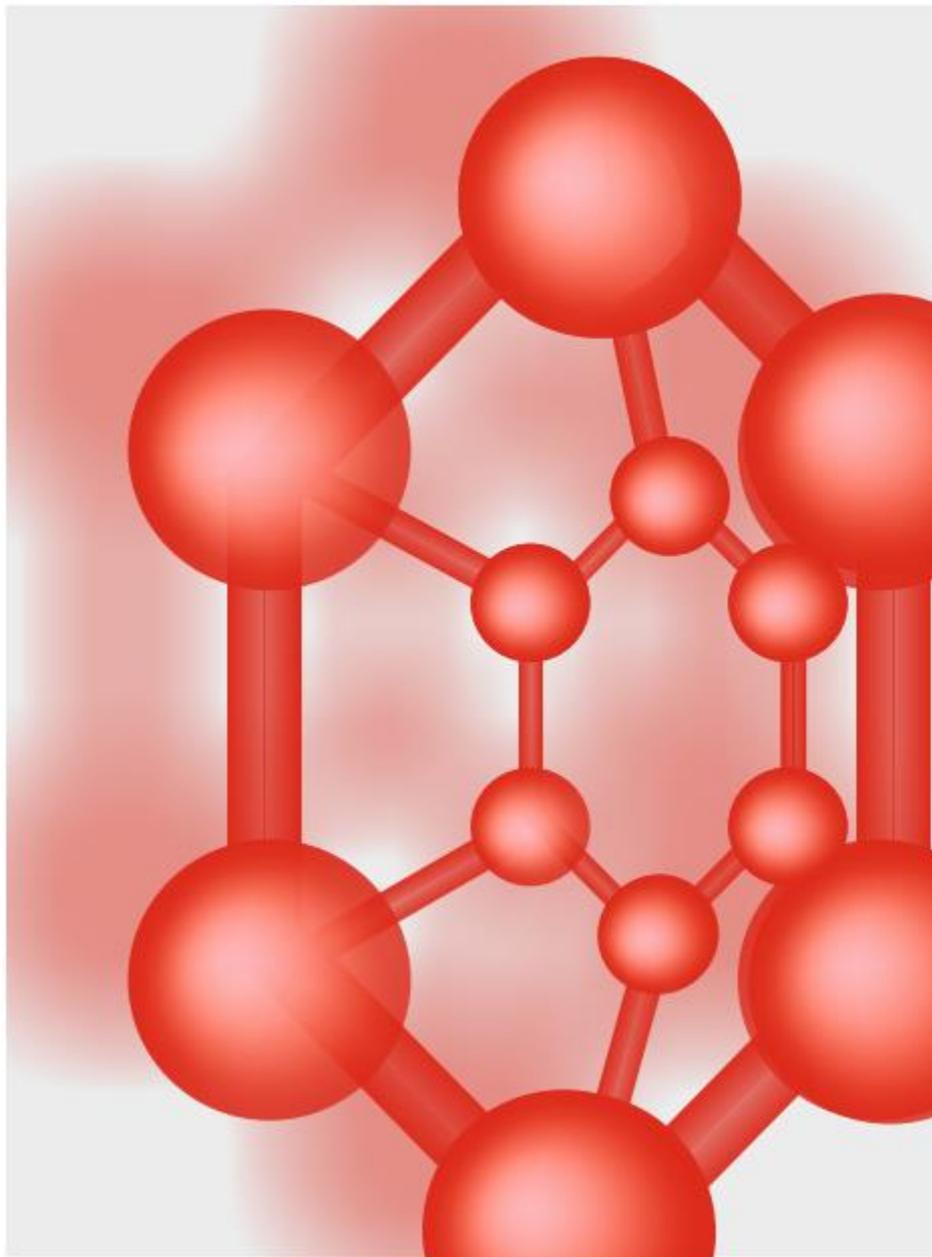


# 35.2024 ΚΑΤΑΛΙΣ ΤΑ ΗΑΦΤΟΧΙΜΙΑ



# КАТАЛІЗ ТА НАФТОХІМІЯ

Збірник заснований в 1994 р.

У Збірнику друкуються матеріали з висвітлення нагальних питань каталізу, розробки нових каталізаторів та технологічних процесів, аналізу фундаментальних і прикладних аспектів сучасної нафтохімії, досягнень основного органічного синтезу на базі 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 і направлені на розвиток вітчизняної хімічної промисловості.

## **Засновники збірника:**

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

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

Галузі науки: хімічні - наказ МОН України від 15.04.2014 № 455 (перереєстрація 02.07.2020); технічні - наказ МОН України від 26.05.2014 № 642 (перереєстрація 02.07.2020).

Спеціальності: 102 - Хімія (02.07.2020); 161 - Хімічні технології та інженерія (02.07.2020).

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

## **Редакційна колегія**

В.В. Брей – головний редактор, д.х.н., професор, чл.-кор. НАНУ (ІСПЕ НАНУ); С.В. Бойченко – д.т.н., професор (НТУУ «КПІ»); В.О. Зажигалов – заст. головного редактора, д.х.н., професор, чл.-кор. НАНУ (ІСПЕ НАНУ); О.І. Іваненко – д.т.н. (НТУУ «КПІ»); С.Р. Мельник – д.т.н., професор (НУ «Львівська політехніка»); J. Mrowiec-Białoń – PhD, Prof. (Silesian Univ. Technol., Gliwice); Р.В. Небесний – д.т.н., професор (НУ «Львівська політехніка»); Л.К. Патриляк – заст. головного редактора, д.х.н. (ІБОНХ НАНУ); С.М. Орлик – д.х.н., професор, чл.-кор. НАНУ (ІФХ НАНУ); Ю.І. Пятницький – д.х.н., професор (ІФХ НАНУ); J. Ryszowski – PhD, Prof. (Univ. Maria Curie-Skłodowska, Lublin); С.О. Соловійов – д.х.н., професор, чл.-кор. НАНУ (ІФХ НАНУ), А.І. Трипольський – д.х.н. (ІФХ НАНУ), К. Fatyeyeva – PhD-HDR (Univ. de Rouen Normandie, Mont Saint Aignan)

Ідентифікатор медіа R30-04667

*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 +380 99 289-56-41; E-mail: [catpet20@ukr.net](mailto: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>

УДК 544.47:544.344

<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.001>

## Окислювальне дегідрування пропану за участю м'яких окисників (N<sub>2</sub>O та CO<sub>2</sub>) на металоксидних цеолітних каталізаторах

Валерій І. Чедрик, Тетяна М. Бойчук, Михайло М. Курмач, Павло С. Яремов, Андрій Ю. Капран, Світлана М. Орлик

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України  
Просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна, e-mail: orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua

В роботі представлено результати дослідження текстурних та кислотних характеристик метал(оксид)-цеолітних композицій M-BEA (MTW, MOR, ZSM-5) (M = Ga, Fe, Co, In) та їх впливу на каталітичні властивості в процесах окиснювального дегідрування пропану до пропілену за участю CO<sub>2</sub> та N<sub>2</sub>O/ОДП-CO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>O). Процес ОДП-N<sub>2</sub>O досліджено на індій-, кобальт- та залізо-оксидних композиціях на основі цеолітів (H-форм) структурних типів BEA, MOR та ZSM-5. Кращі показники продукування пропілену досягнуто на зразку 10 %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM-5 при температурі 400 °C: селективність утворення та вихід пропілену складають S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 40 % та Y<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 21 % при конверсії C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – 53 % і N<sub>2</sub>O – 85 %. В процесі ОДП-CO<sub>2</sub> серед зразків галійвмісних цеолітів структури MTW, BEA, MOR (за співвідношення Si/Ga = 15–24), вищі показники селективності 70 % і виходу пропілену 26 % (при X<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> = 37.5 %, 600 °C), досягнуто на каталізаторі Ga<sub>5,0</sub>MTW (Si/Ga = 24), який характеризується розвиненою мезопористою структурою, найбільшою поверхнею S<sub>БЕТ</sub> (585 м<sup>2</sup>/г) і найвищою, згідно даних ІЧС-ФП-Ру, концентрацією слабких, середньої сили та сильних кислотних центрів Льюїса.

**Ключові слова:** окиснювальне дегідрування пропану, метал(оксидні) цеолітні композиції, H-ZSM-5, MTW, кислотність поверхні

### Вступ

Актуальним напрямком досліджень в галузі каталізу є розроблення екологічно-прийнятних гетерогенно-каталітичних процесів одержання цінних органічних сполук.

Світове виробництво пропілену – вихідної сировини для синтезу поліпропілену та ряду інших промислово важливих органічних речовин (оксиду пропілену, акрилової кислоти, способів отримання пропілену виділяють технології, що базуються на переробці алканів, зокрема значний інтерес викликає каталітичне дегідрування пропану, пряме та окиснювальне, з використанням O<sub>2</sub> або CO<sub>2</sub> і N<sub>2</sub>O, вважається найбільш перспективною альтернативою процесу крекінгу на нафтовій основі. Важливим завданням для реалізації цих процесів є розроблення активних та селективних каталізаторів, які не піддаються швидкій дезактивації внаслідок завуглцювання [1-6].

Інтерес до процесу окисного дегідрування пропану за допомогою N<sub>2</sub>O пов'язаний з тим, що цей каталітичний процес приводить до одночасної валоризації C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> і N<sub>2</sub>O і може бути застосований для виробництва пропілену з використанням N<sub>2</sub>O, наприклад, із хвостових газів процесів хімічних виробництв [7].

У фокусі уваги дослідників окиснювального дегідрування пропану за участю закису азоту (ОДП-N<sub>2</sub>O) – насамперед системи на основі оксидів 3d-металів (Fe, Co, Cu, V) на цеолітних та алюмооксидних носіях. Найбільш вивченими є каталізатори Fe-ZSM-5, в присутності яких досягаються показники конверсії пропану 20-65 %, проте швидка дезактивація зазначених каталітичних композицій внаслідок перебігу побічних реакцій крекінгу і олігомеризації на сильних кислотних центрах цеоліту ускладнюють реалізацію процесу ОДП-N<sub>2</sub>O [8, 9]. Слід зазначити, що для процесу ОДП-N<sub>2</sub>O на залізвмісних цеолітових системах розглядаються такі аспекти як природа

активних центрів активації молекул  $C_3H_8$  та  $N_2O$ , роль структурно-розмірних факторів, особливості механізму перетворень реагентів, проблема завуглецювання каталізаторів та їх регенерація [8, 10-16].

Серед оксидних і цеолітних каталізаторів процесу ОДП- $CO_2$  найбільш ефективними є хром-, галій-, індій-, ванадій-, цинк-вмісні композиції, також промотовані добавками платини [1-6]. Активність і селективність каталізаторів значною мірою детермінована їх редокс і кислотно-основними характеристиками (обумовленими у випадку цеолітів співвідношенням Si/Al, природою інкорпорованих гетероелементів).

Утворення алкену на каталізаторах, яким притаманні окисно-відновні властивості, редокс переходи (Cr-, V-, Fe-вмісні тощо), розглядають через участь  $CO_2$  в окисненні пропану (1) за механізмом Марса-Ван Кревелена, натомість як в присутності інших композицій, зокрема Ga-, Zn-вмісних – переважно за рахунок перебігу прямого дегідрування (2), рівновага якого в напрямку продукування пропілену зміщується внаслідок витрати водню в зворотній реакції водяного зсуву (3) [16, 17]:



Необхідно зазначити, що присутність  $CO_2$  в реакційній суміші, в залежності від природи носія каталізатора, може спричиняти також інгібуючий ефект. Так, в присутності нанесених оксидно-хромових і галієвих систем промотуючий ефект  $CO_2$  спостерігали для композицій  $Cr_2O_3/SiO_2$ ,  $Ga_2O_3/TiO_2$ , натомість як для каталізаторів  $Cr_2O_3/Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3/Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3/ZrO_2$  введення  $CO_2$  призводило до зниження їх активності стосовно дегідрування пропану [17-19].

Серед каталізаторів процесу дегідрування пропану розглядається  $Ga_2O_3/ZSM-5$ . Зазначається, що серед поліморфних структур оксиду галію найбільш термічно стійка моноклінна  $\beta$ - $Ga_2O_3$  є також і каталітично найактивнішою [20], що обумовлено високою концентрацією слабких кислотних центрів Льюїса (ЛКЦ) (катіони  $Ga^{3+}$  тетраедричної конфігурації  $\beta$ - $Ga_2O_3$ ). З високою концентрацією ЛКЦ пов'язують каталітичну активність в дегідруванні пропану також змішаних оксидів  $Ga_xAl_{10-x}O_{15}$  [21].

В даній роботі представлено результати щодо текстурних та кислотних характеристик метал(оксид)-цеолітних композицій M-BEA(MTW, MOR, ZSM5) (M = Ga, Fe, Co, In) та їх впливу на каталітичні властивості в процесах ОДП- $CO_2$  ( $N_2O$ ).

### **Експеримент**

#### *Матеріали та методи*

Галій-вмісні цеоліти різних структурних типів (BEA, MTW, MOR) приготовано гідротермальним (золь-гель) методом з використанням полічетвертинних амонійних солей як структуроспрямовуючих агентів за модифікованою методикою, описаною в роботі [22]. Структуро-направляючі агенти були одержані за модифікованою методикою, описаною в роботі [23]. Для типового синтезу готували розчин, що містив структуро-спрямовуючий агент та гідроксид натрію. До вказаного розчину додавали нітрат галію, тетраетоксисилан та етанол. Реакційну суміш витримували при  $65\text{ }^\circ\text{C}$  протягом ночі, та при  $150\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 10-25 днів з перемішуванням. Органічний темплат видаляли за температури  $550\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 6 год. Зразки, що

містили 5.0 % мас. Ga, позначали як Ga<sub>5.0</sub>MOR (BEA, MTW); зразки різної морфології позначено як «нш» – наношари, «нч» – наночасточки, «нг» – наноголки.

Композиції Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM5, Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/H-ZSM-5 приготовано за методикою, описаною в [24], зразки каталізаторів містили 10 % ваг. Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> та 5-10 % ваг. Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (в перерахунку на метал). Fe, Co та In-оксидні композиції також були нанесені на водневі (H-форми) цеолітів MOR, ZSM-5, BEA.

Приготовані зразки охарактеризовано методами РФА (D8 Advance Bruker AXS GmbH, Німеччина; CuKα-випромінювання, Ni-фільтр, λ = 0.15418 нм); низькотемпературної (77 К) ад/десорбції азоту (Sorptomatic-1990); ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням, також ІЧС адсорбованого піридину (Spectrum One FTIR Perkin Elmer, США).

Тестування каталітичних властивостей приготованих зразків щодо процесів ОДП-CO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>O) проводили в кварцовому реакторі проточного типу за атмосферного тиску з газохроматографічним контролем (детектор по теплопровідності), використовуючи газові реакційні суміші (РС), (об. %): 2.5C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-15(10)CO<sub>2</sub>-He; 1.5C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-3N<sub>2</sub>O-He (30 см<sup>3</sup>/хв, маса зразка каталізатора – 0.2 г; V<sub>0</sub> = 6000 год<sup>-1</sup>). Реагенти та продукти реакції (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) аналізували хроматографічно (Кристаллюкс-4000М, Мета-Хром) з використанням колонки, заповненої Porapak Q. Газову пробу попередньо осушували, пропускаючи через ловушку з хлоридом кальцію.

Показники процесів ОДП-CO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>O) – конверсію пропану (X<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub>), селективність утворення (S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub>) та вихід (Y<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub>) пропілену розраховували за формулами:

$$X_{C_3H_8} = (C_{C_3H_8 \text{ вх}} - C_{C_3H_8 \text{ вих}}) / C_{C_3H_8 \text{ вх}} \cdot 100 \%,$$

$$S_{C_3H_6} = C_{C_3H_6} / (C_{C_3H_8 \text{ вх}} - C_{C_3H_8 \text{ вих}}) \cdot 100 \%,$$

$$Y_{C_3H_6} = X_{C_3H_8} \cdot S_{C_3H_6} / 100 \%,$$

де C<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> вх(вих)</sub> - концентрація пропану на вході (виході) реактора, C<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> - концентрація утвореного пропілену.

### Результати та їх обговорення

#### Окиснювальне дегідрування пропану за участю оксиду азоту(I)

Залізо- та кобальт-оксидні композиції, нанесені на H-форми цеолітів MOR, ZSM-5, BEA, згідно результатів попередніх досліджень [25], виявили активність в реакціях розкладання оксиду азоту(I) та його відновлення пропан-бутановою сумішшю.

Модифікування зразка H-BEA оксидами індію та кобальту не сприяло підвищенню каталітичної активності в процесі ОДП-N<sub>2</sub>O. В присутності каталізатора 5 %In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-BEA за температур вище 550 °С перебіг реакції характеризується показниками конверсії C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> та N<sub>2</sub>O 18 та 40 %, відповідно (за 600 °С), натомість як селективність утворення S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 10 %. Каталізатор 5 %In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5 %CoO/H-BEA (табл. 1) виявив активність у діапазоні температур 400-600 °С. Кращі показники досягались за 500-550 °С: S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 25-20 %, Y<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 4 % при X<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> = 20 % і X<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = 41 %.

**Таблиця 1.** Показники процесу ОДП-N<sub>2</sub>O в присутності цеолітних каталізаторів

Темпе- ратура, °С	H-BEA		5 %In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /5 %CoO/H-BEA		5 %In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /5 %CoO/	
	X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> , %	S <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> , %	X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> , %	S <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> , %	X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> , %	S <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> , %
600	70	17	23	10	35	7
550	43	24	20	20	18	13
500	38	26	17	25	–	–
450	34	32	7	8	–	–

РС: 1.5 % об. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – 3 % об. N<sub>2</sub>O-He; V<sub>0</sub> = 6000 год<sup>-1</sup>

Каталізатори 5 % In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-MOR та 5 % In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5 % CoO/H-MOR поступаються за активністю композиціям на основі H-BEA. При температурах 550-600 °С максимальна селективність по пропену складає 13 % на In-Co-вмісному зразку. Імовірною причиною зменшення каталітичної активності модифікованого оксидами індію та кобальту цеоліту H-BEA може бути часткове блокування (оксидами Co та In) доступних поверхневих кислотних центрів Бренстеда – центрів активації N<sub>2</sub>O.

Серед досліджених каталізаторів вищу активність у цільовому процесі в діапазоні температур 400-600 °С виявив залізовмісний зразок 10 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM5 (табл. 2).

**Таблиця 2.** Показники процесу ОДП-N<sub>2</sub>O в присутності цеолітних каталізаторів Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)/H-ZSM5

Температура, °С	10 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H-ZSM5		10 % Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /H-ZSM5	
	X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> , %	S <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> , %	X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> , %	S <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> , %
600	62	18	55	31
500	60	17	–	–
450	64	16	24	4.2
400	53	39	10	0.5

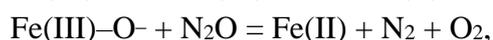
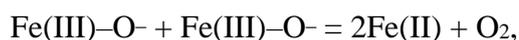
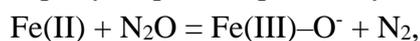
PC: 1.5 % об. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>–3 % об. N<sub>2</sub>O–He; V<sub>0</sub> = 6000 год<sup>-1</sup>

В умовах двократного надлишку N<sub>2</sub>O в реакційній суміші (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/N<sub>2</sub>O = 1/2) на 10 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM5 досягнуто вихід пропілену 21 % (S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 39 %, X<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> = 53 %, 400 °С). При підвищенні температури фіксували утворення побічних продуктів (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>). У присутності каталізатора 10 % Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/H-ZSM5 показники Y<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 17 % (S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 31 %, X<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> = 55 %) досягнуто за температури 600 °С.

В роботі [8] в процесі ОДП-N<sub>2</sub>O кращий вихід пропілену – 20 % досягнуто на каталізаторі 1 % Fe-ZSM-5 (за температури 500 °С, склад реакційної суміші: 5 об. % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 10 об. % N<sub>2</sub>O; X<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> = 29.2 %, S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 68.8 %).

Висока активність каталізатора 10 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM5 може бути обумовлена наявністю специфічної форми кисню з аномально низькою енергією зв'язку з поверхнею і високою реакційною здатністю – так званого α-кисню, який забезпечує розкладання N<sub>2</sub>O при температурах до 300 °С (водночас, пропан адсорбується на H-ZSM5, імовірно, завдяки утворенню слабких водневих зв'язків з гідроксогрупами Si(OH)Al). Формування α-кисню відбувається за рахунок взаємодії молекул N<sub>2</sub>O з атомами Fe(II), стабілізованими у позакаркасних позиціях цеолітів з високим вмістом кремнію.

Перебіг селективного окиснення пропану до пропілену за участю α-кисню відбувається через утворення пропанолу як інтермедіату [10-13] за наступною схемою:



Активність Fe-вмісних цеолітів у конкурентних реакціях розкладання N<sub>2</sub>O до молекулярного азоту та кисню (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) та ОДП-N<sub>2</sub>O залежить від концентрації Fe(II)/Fe(III) і протонних центрів та розміру кристалітів [14]. Необхідними передумовами перебігу цільового процесу на Fe-ZSM-5 є низька концентрація H<sup>+</sup>-центрів та дрібних кристалітів в складі каталізатору, що істотно знижує/нівелює імовірність перебігу побічних процесів перетворення

цільового продукту – олігомеризації пропену з накопиченням поліолефінів у порах цеоліту та їх подальшого окиснення до CO/CO<sub>2</sub>.

Досягнення більш високих показників продукування пропілену в присутності Fe-вмісного цеоліту H-ZSM5 порівняно з Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/H-ZSM5 підтверджує важливу роль формування α-кисню (зв'язаного з катіонами заліза) для процесу ОДП-N<sub>2</sub>O.

### Окиснювальне дегідрування пропану за участю CO<sub>2</sub> на каталізаторах Ga<sub>5.0</sub>-MTW(BEA,MOR)

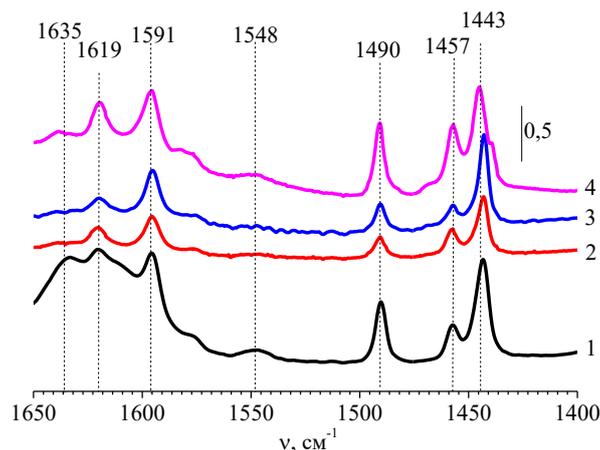
#### Текстурні і кислотно-основні характеристики композицій Ga<sub>5.0</sub>-MTW(BEA,MOR)

Згідно представлених в табл. 3 даних, синтезовані гідротермальним методом зразки Ga<sub>5.0</sub>-MTW(BEA,MOR) характеризуються наявністю мікропор із загальним об'ємом ~0.1 см<sup>3</sup>/г і середнім діаметром ~0.9 нм. Найменшим об'ємом 0.14 см<sup>3</sup>/г, діаметром ~5.5 нм і поверхнею 95 м<sup>2</sup>/г мезопор серед досліджених Ga-вмісних цеолітів характеризується композиція Ga<sub>5.0</sub>MORнш, водночас як найбільшою величиною S<sub>БЕТ</sub> (585 м<sup>2</sup>/г) – Ga<sub>5.0</sub>MTWнг, а найбільшим діаметром мезопор (~17.8 нм) – Ga<sub>5.0</sub>BEАнч.

**Таблиця 3.** Текстурні характеристики цеолітних композицій Ga<sub>5.0</sub>-MTW(BEA,MOR)

Зразок	Si/Ga	Пориста структура						Загальна адсорбція при p/p <sub>0</sub> = 1.0, см <sup>3</sup> /г
		S <sub>БЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Мікропори		Мезопори			
			V <sub>mi</sub> , см <sup>3</sup> /г	Діаметр d <sub>mi</sub> *, нм	V <sub>me</sub> , см <sup>3</sup> /г	Діаметр d <sub>me</sub> , нм	(S <sub>me+</sub> +S <sub>зовн</sub> ), м <sup>2</sup> /г	
Ga <sub>5.0</sub> BEАнш	18	415	0.06	0.88±0.10	0.85	10.4±2.7	265	0.91
Ga <sub>5.0</sub> BEАнч	20	380	0.12	0.86±0.07	0.54	17.8±9.1	100	0.66
Ga <sub>5.0</sub> MORнш	15	410	0.12	0.90±0.07	0.14	~5.5±1.0	95	0.35
Ga <sub>5.0</sub> MTWнг	24	585	0.15	0.92±0.04	0.46	10.3±3.4	205	0.61

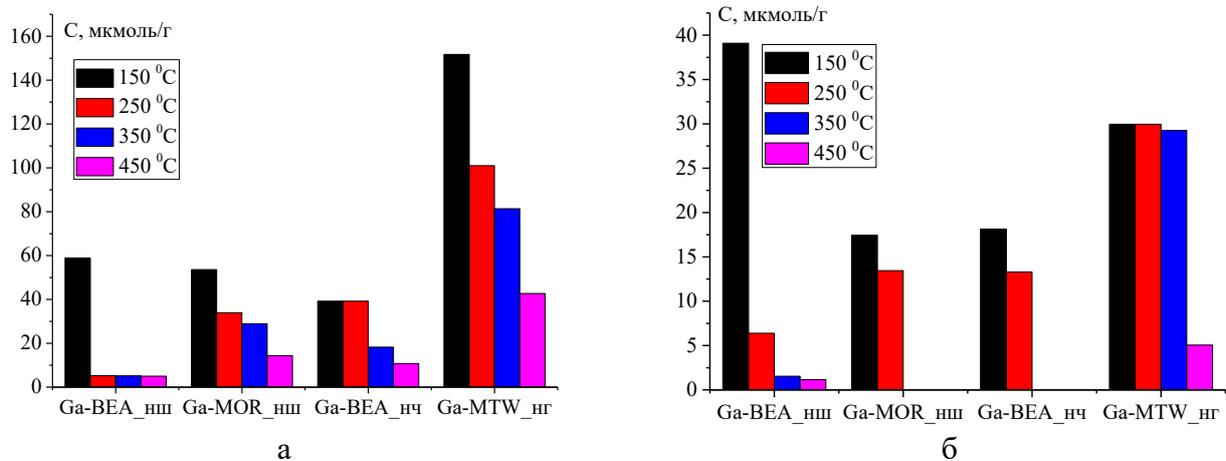
\*середній діаметр мікропор за методом Saito-Foley



**Рис. 1.** ІЧ-ФП-спектри адсорбованого при 150 °C піридину на зразках Ga<sub>5.0</sub>BEАнш (1), Ga<sub>5.0</sub>MORнш (2), Ga<sub>5.0</sub>BEАнч (3) і Ga<sub>5.0</sub>MTWнг (4) ієрархічних цеолітів

Аналіз представлених на рис. 1 спектрів ІЧС-ФП-Ру свідчить про присутність на поверхні досліджених зразків Ga<sub>5.0</sub>-MTW(BEA,MOR) кислотних центрів Льюїса (с. п. 1440 (плече) 1443-1445, 1457, 1490, 1595, 1620 см<sup>-1</sup>), концентрація яких істотно перевищує (в ~4 р.) концентрацію Бренстедових кислотних центрів (слабоінтенсивні смуги при 1547 і 1638 см<sup>-1</sup>),

виявлених для композицій  $Ga_{5.0}BEA_{нш}$  та  $Ga_{5.0}MTW_{нг}$  і практично відсутніх на поверхні  $Ga_{5.0}MOR_{нш}$  і  $Ga_{5.0}BEA_{нч}$ .



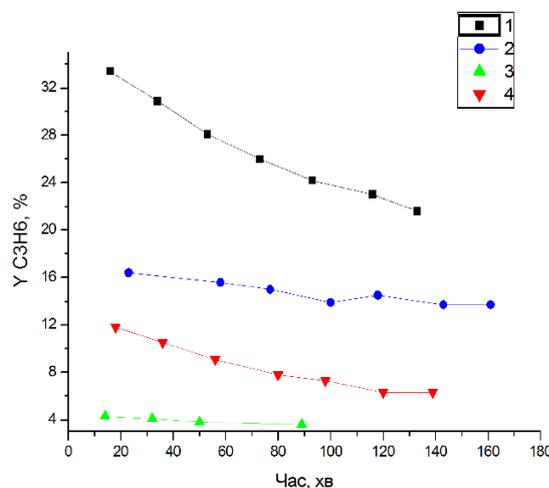
**Рис. 2.** Концентрація піридину, утримуваного на Льюїсових (а) і Бренстедових (б) кислотних центрах поверхні ієрархічних цеолітів  $Ga_{5.0}$ -MTW(BEA, MOR), розрахована за даними ІЧС-ФП-Ру при різних температурах вакуумування після адсорбції піридину (150 °С)

В табл. 4 наведено показники процесу ОДП- $CO_2$  ( $X_{C_3H_8}$ ,  $S(Y)_{C_3H_6}$ ), (усереднені в часі в потоці, TOS = 20-140 хв), і на рис. 3 – зміна виходу пропілену в часі  $Y_{C_3H_6}$  за температури 650 °С.

**Таблиця 4.** Показники окиснювального дегідрування пропану за участю  $CO_2$  на каталізаторах  $Ga_{5.0}$ -MTW (BEA, MOR)

Каталізатор	Si/Ga	$S_{БЕТ}$ , м <sup>2</sup> /г	T, °С	Конверсія пропану ( $X_{C_3H_8}$ ), %	Пропен	
					$S_{C_3H_6}$ , %	$Y_{C_3H_6}$ , %
$Ga_{5.0}BEA_{нш}$	18	415	600-650	3-8	41-52	1.2-4.2
$Ga_{5.0}BEA_{нч}$	20	380	600-650	7-22	3-66.5	0.2-14.6
$Ga_{5.0}MOR_{нш}$	15	410	550-650	3-13	49.5-64	1.5-8.3
$Ga_{5.0}MTW_{нг}$	24	585	500-650	12-38.5	48-69	5.8-26.6

P = 0.1 МПа, РС: 2.5 % об.  $C_3H_8$  – 15 % об.  $CO_2$  – He,  $V_0$  = 6000 год<sup>-1</sup>



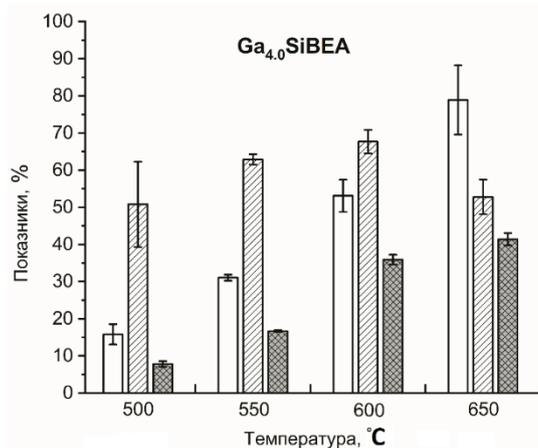
**Рис. 3.** Зміна в часі виходу пропілену у процесі ОДП- $CO_2$  на цеолітних каталізаторах  $Ga_{5.0}$ -MTW (BEA, MOR) за 650 °С: 1 –  $Ga_{5.0}MTW_{нг}$ , 2 –  $Ga_{5.0}BEA_{нч}$ , 3 –  $Ga_{5.0}MOR_{нш}$ , 4 –  $Ga_{5.0}BEA_{нш}$

Досягнуті величини конверсії пропану (38.5 %), селективності утворення (69 %) і виходу (26.6 %) пропілену за температури 650 °С (що відповідає складу газової суміші після каталізу:  $C_3H_8$  – 1.54 об. %,  $C_3H_6$  – 0.66 об. %, решта – 0.3 об. % – побічні продукти ( $C_{C_3H_8_{вх}}$  – 2.5 об. %) в цільовому процесі на каталізаторі  $Ga_{5.0}MTWnГ$  (з розвиненою мезопористою структурою, найбільшою серед досліджених композицій питомою поверхнею  $S_{БЕТ}$  (585  $m^2/g$ ) і більшою, згідно даних ІЧС-ФП-Ру, концентрацією слабких, середньої сили та сильних кислотних центрів Льюїса), перевищують відповідні величини ( $X_{C_3H_8}$ ,  $S_{C_3H_6}$ ,  $Y_{C_3H_6}$ ), досягнуті в присутності інших каталізаторів.

Водночас, найбільш прийнятну каталітичну поведінку (стабільність роботи), зважаючи на характер залежностей виходу пропілену від часу витримання зразків в реакційній суміші при  $T = const$  (рис. 3) демонструє зразок  $Ga_{5.0}BEAnч$  з найбільшим діаметром мезопор (~17.8 нм). Окрім пропілену, серед продуктів реєстрували (в слідових кількостях) метан, етилен, етан, які, імовірно, утворювались внаслідок крекінгу  $C_3H_8$  і  $C_3H_6$ . Виділення  $CO$  фіксували в продуктах реакції у всіх експериментах і аналізували якісно в окремих дослідах (газовий хроматограф ЛХМ-8МД, колонка з модифікованим вугіллям СКН-80).

Порівняння каталізатора  $Ga_{5.0}MTWnГ$  (кращого за показниками активності/селективності в цільовому процесі ОДП- $CO_2$ ) з кращим зразком  $Ga_{4.0}SiBEA$  каталізаторів серії  $Ga_{1.0-4.0}SiBEA$  [26], (рис. 4) за температури 650 °С:

	$X_{C_3H_8}$ , %	$S_{C_3H_6}$ , %	$Y_{C_3H_6}$ , %
$Ga_{4.0}SiBEA$	75.5	54.5	41.2
$Ga_{5.0}MTWnГ$	38.5	69	26.6



**Рис. 4.** Гістограма зміни показників конверсії  $C_3H_8$  (білий), селективності (заштрихований) та виходу  $C_3H_6$  (темний) в процесі ОДП- $CO_2$  з температурою на каталізаторі  $Ga_{4.0}SiBEA$  (TOS –10-70 хв)

В роботі [26] також зазначено, що в присутності  $Ga_xSiBEA$  ( $x = 1-4$ ) досягнуто співставний вихід пропілену при співставних величинах перетворення пропану у присутності інших  $Ga$ -вмісних цеолітних каталізаторів ( $Ga_2O_3/HZSM-48$ ,  $Ga_2O_3/HZSM-5$  ( $Y_{C_3H_6} = 19-22$  %) [27].

За результатами дослідження [26] встановлено, що в процесі окиснювального дегідрування пропану до пропілену за участю  $CO_2$  в присутності каталізаторів  $Ga_xSiBEA$  ключову роль відіграють кислотні центри Льюїса (слабкі та середньої сили), сформовані ізольованими атомами  $Ga(III)$ . Саме тому, вочевидь, в присутності каталізатора  $Ga_{5.0}MTWnГ$ , який характеризується

найбільшою концентрацією кислотних центрів Льюїса (серед досліджених Ga<sub>5,0</sub>-вмісних цеолітів різних структурних типів) за однакових умов експерименту досягнута селективність утворення пропілену 69 % (за 650 °C) перевищує таку для каталізатора Ga<sub>4,0</sub>SiBEA (54.5 %). Однак, за практично відсутності на поверхні кислотних центрів Бренстеда, на яких відбувається активація пропану, Ga<sub>5,0</sub>MTWнг суттєво поступається Ga<sub>4,0</sub>SiBEA за показниками конверсії пропану, а отже і виходу цільового олефіну.

### Висновки

Підсумовуючи, зазначимо наступні висновки. В результаті дослідження перебігу процесу окиснювального дегідрування пропану за участю N<sub>2</sub>O в присутності каталізаторів Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанесених на H-форми цеолітів MOR і ZSM-5 з'ясовано, що максимальні показники продукування пропілену досягнуто на зразку 10 %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM-5 при температурі 400 °C: селективність утворення та вихід пропілену складають S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 40 % та Y<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 21 % при конверсії C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> і N<sub>2</sub>O 53 % і 85 %, відповідно. Висока активність каталізатора 10 %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM5 може бути обумовлена наявністю α-центрів (атомів заліза), на яких за температур до 300 °C перебігає розклад N<sub>2</sub>O з утворенням специфічної форми поверхневого кисню з аномально низькою енергією зв'язку з поверхнею і високою реакційною здатністю. Водночас, пропан адсорбується на H-ZSM-5 за рахунок утворення слабких водневих зв'язків з гідроксогрупами Si(OH)Al.

В результаті тестування ряду галійвмісних цеолітів різних структурних типів – MTW, BEA, MOR (приготованих гідротермальним синтезом) в процесі ОДП-CO<sub>2</sub> встановлено, що серед зразків, які відрізняються окрім структури каркасу також співвідношенням Si/Ga = 15-24, найвищі показники селективності 70 % утворення і виходу 26 % пропілену (при X<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> = 37.5 %, 600 °C), досягнуто на каталізаторі Ga<sub>5,0</sub>MTW (Si/Ga = 24), який характеризується розвиненою мезопористою структурою, найбільшою серед досліджених композицій поверхнею S<sub>БЕТ</sub> (585 м<sup>2</sup>/г) і найвищою, згідно даних ІЧС-ФП-Ру, концентрацією слабких, середньої сили та сильних кислотних центрів Льюїса.

### Література

1. Otroshchenko T., Jiang G., Kondratenko V.A., Rodemerck U., Kondratenko E.V. Current status and perspectives in oxidative, non-oxidative and CO<sub>2</sub>-mediated dehydrogenation of propane and isobutane over metal oxide catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**(1), 473–527.
2. Gomez E., Yan B., Kattel S., Chen J.G. Carbon dioxide reduction in tandem with light-alkane dehydrogenation. *Nat. Rev. Chem.*, 2019, **3**, 638–649.
3. Gambo Y., Adamu S., Abdulrasheed A.A., Lucky R.A., Ba-Shammakh M.S., Hossain M.M. Catalyst design and tuning for oxidative dehydrogenation of propane - A review. *Appl. Catal., A.*, 2021, **609**, 117914.
4. Hu Z.P., Yang D., Wang Z., Yuan Z.Y. State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene. *Chin. J. Catal.*, 2019, **40**, 1233–1254.
5. Atanga M.A., Rezaei F., Jawad A., Fitch M., Rownaghi A.A. Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide. *Appl. Catal., B.*, 2018, **220**, 429–445.
6. Mukherjee D., Park S.-E., Reddy B.M. CO<sub>2</sub> as a soft oxidant for oxidative dehydrogenation reaction: An eco benign process for industry. *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 2016, **16**, 301–312.
7. Hirunsit P., Shimizu K., Fukuda R., Namuangruk S., Morikawa Y., Ehara M. Cooperative H<sub>2</sub> Activation at Ag Cluster/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) Dual Perimeter Sites: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem.*, 2014, **118**(15), 7996–8006.
8. Ates A., Hardacre C., Goguet A. Goguet Oxidative dehydrogenation of propane with N<sub>2</sub>O over Fe-ZSM-5 and

- Fe-SiO<sub>2</sub>: influence of the iron species and acid sites. *Appl. Catal., A.*, 2012, **441–442**, 30–41.
9. Kowalska-Kuś J., Held A., Nowińska K. Oxydehydrogenation of ethane and propane over alkaline metal modified Fe-ZSM-5 zeolites. *Catal. Lett.*, 2010, **136**(3–4), 199–208.
  10. Sánchez-Galofré O., Segura Y., Pérez-Ramírez J. Deactivation and regeneration of iron-containing MFI zeolites in propane oxidative dehydrogenation by N<sub>2</sub>O. *J. Catal.*, 2007, **249**, 123–133.
  11. Kondratenko E.V., Pérez-Ramírez J. Oxidative functionalization of propane over FeMFI zeolites: Effect of reaction variables and catalyst constitution on the mechanism and performance. *Appl. Catal., A.* 2004, **267**(1–2), 181–189.
  12. Sathu N.K., Sazama P., Valtchev V., Bernauer B., Sobalik Z. Oxidative dehydrogenation of propane over Fe-BEA catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2008, **174**, Part B, 1127–1130.
  13. Bulánek R., Wichterlová B., Novoveská K., Kreibich V. Oxidation of propane with oxygen and/or nitrous oxide over Fe-ZSM-5 with low iron concentrations. *Appl. Catal., A.*, 2004, **264**(1), 13–22.
  14. Sazama P., Sathu N.K., Tabor E., Wichterlová B., Sklenák Š., Sobalík Z. Structure and critical function of Fe and acid sites in Fe-ZSM-5 in propane oxidative dehydrogenation with N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub>O decomposition. *J. Catal.*, 2013, **299**, 188–203.
  15. Pérez-Ramírez J., Gallardo-Llamas A. N<sub>2</sub>O-mediated propane oxidative dehydrogenation over steam-activated iron zeolites. *J. Catal.*, 2004, **223**(2), 382–388.
  16. Ansari M.B., Park S.-E. Carbon dioxide utilization as a soft oxidant and promoter in catalysis. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 9419–9437.
  17. Michorczyk P., Ogonowski J., Zenczak K. Activity of chromium oxide deposited on different silica supports in the dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub> - A comparative study. *J. Mol. Catal. A.*, 2011, **349**, 1–12.
  18. Kocoń M., Michorczyk P., Ogonowski J. Effect of supports on catalytic activity of chromium oxide-based catalysts in the dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub>. *Catal. Lett.*, 2005, **101**, 53–57.
  19. Xu B., Zheng B., Hua W., Yue Y., Gao Z. Support effect in dehydrogenation of propane in the presence of CO<sub>2</sub> over supported gallium oxide catalysts. *J. Catal.*, 2006, **239**(2), 470–477.
  20. Zheng B., Hua W., Yue Y., Gao Z. Dehydrogenation of propane to propene over different polymorphs of gallium oxide. *J. Catal.*, 2005, **232**, 143.
  21. Chen M., Xu J., Su F.-Z., Liu Y.-M., Cao Y., He H.-Y., Fan K.-N. Dehydrogenation of propane over spinel-type gallia-alumina solid solution catalysts. *J. Catal.*, 2008, **256**(2), 293–300.
  22. Kurmach M.M., Konyshva K.M., Yaremov P.S., Shvets O.V., Fetiukhin V.M., Shcherban N.D. Hierarchical zeolites as efficient catalysts for dehydration of substituted indanols. *J. Solid State Chem.*, 2022, **309**, 122942.
  23. Kurmach M.M., Yaremov P.S., Tsyryna V.V., Skoryk M.O., Shvets O.V. Effect of template structure and synthesis conditions on the adsorption and acid properties of hierarchical Titanosilicate MTW Zeolites. *Theor. Exp. Chem.*, 2015, **51**, 216–223.
  24. Boichuk T.M., Orlik S.N. Effect of the composition and method of preparation of iron-containing and cobalt-containing catalysts on the combined reduction of NO and N<sub>2</sub>O by hydrocarbons. *Theor. Exp. Chem.*, 2009, **45**, 386–391.
  25. Orlik S.N., Mironyuk T.V., Boichuk T.M. Structural functional design of catalysts for conversion of nitrogen(I, II) oxides. *Theor. Exp. Chem.*, 2012, **48**, 73–97.
  26. Orlyk S.M., Kantserova M.R., Chedryk V.I., Kyriienko P.I., Balakin D.Yu., Millot Y., Dzwigaj S. Influence of Acid-Base Surface Characteristics of GA<sub>n</sub>SIBEA Zeolites on their Catalytic Properties in the Process of Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene with Participation of CO<sub>2</sub>. *Theor. Exp. Chem.*, 2021, **56**, 387–395.
  27. Ren Y., Wang J., Hua W., Yue Y., Gao Z. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-48 for dehydrogenation of propane: Effect of acidity and pore geometry of support. *J. Ind. Eng. Chem.* 2012, **18**, 731–736.

Надійшла до редакції 01.07.2024

## Oxidative dehydrogenation of propane with the participation of mild oxidants (N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>) on metal(oxide)-zeolite catalysts

Valeriy Chedryk, Tetiana M. Boichuk, Mykhailo M. Kurmach, Pavlo S. Yaremov,  
Andriy Yu. Kapran, Svitlana M. Orlyk

*L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
31 Prosp. Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine, e-mail: orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua*

The paper presents the results of the study of textural and acidic characteristics of metal (oxide)-zeolite compositions M-BEA (MTW, MOR, ZSM-5) (M = Ga, Fe, Co, In) and their influence on catalytic properties in the oxidative dehydrogenation of propane to propylene with the participation of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O/ODP-CO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>O). The ODP-N<sub>2</sub>O process was investigated on indium-, cobalt-, and iron-oxide compositions based on zeolites of structural types BEA, MOR, and ZSM-5 (H-form). The best indices of propylene production were achieved on the sample 10 %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM-5 at the temperature 400 °C: the selectivity of formation and yield of propylene are S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 40 % and Y<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> = 21 % at the conversion of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – 53 % and N<sub>2</sub>O – 85 %. In the ODP-CO<sub>2</sub> process, among the samples of gallium-containing zeolites of the MTW, BEA, and MOR structure (for the Si/Ga ratio = 15-24), higher indices of selectivity are 70 % and propylene yield – 26 % (at X<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> = 37.5 %, 600 °C), were achieved on the Ga<sub>5.0</sub>MTW catalyst (Si/Ga = 24), which is characterized by a developed mesoporous structure, the largest surface (S<sub>BET</sub> = 585 m<sup>2</sup>/g) and the highest concentration of weak, medium and strong acid Lewis sites (according to the FTIR-Py data).

**Keywords:** oxidative dehydrogenation of propane, metal (oxide) zeolite compositions, H-ZSM-5, MTW, surface acidity

УДК 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.011>

## Парофазна конденсація метилгліколату до гліколіду на оксидних каталізаторах за зниженого тиску

Анатолій М. Варварін<sup>1</sup>, Світлана І. Левицька<sup>1</sup>, Олексій Ю. Зінченко<sup>2</sup>,  
Артур М. Милін<sup>1</sup>, Володимир В. Брей<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, e-mail: brei@ukr.net

<sup>2</sup> ТОВ «Виробнича група Техінсервіс»

Макіївський провулок, 1, Київ, 04114, Україна

Зараз гліколід розглядають як перспективний мономер для одержання біорозкладного полігліколату. Завдяки високій газонепроникності, механічній міцності та термічній стабільності цей полімер може бути застосований в нафто- та газовидобувній промисловості, в медицині для виготовлення біосумісних імплантів та шовних матеріалів, а також як екологічний пакувальний матеріал. Традиційно гліколід одержують з гліколевої кислоти. Спочатку її поліконденсують в низькомолекулярний олігомер, який далі деполімеризують у мономер. В даній роботі досліджено парофазне перетворення метилгліколату до гліколіду на оксидних каталізаторах без використання інертного газу-носія за зниженого тиску. Конденсація відбувається за сумарною реакцією  $2C_3H_6O_3 \rightarrow C_4H_4O_4 + 2CH_3OH$ . Спочатку з двох молекул метилгліколату утворюється метилгліколілгліколат, який далі конденсується в гліколід. Реакцію здійснювали при 250-300 °С, тиску 25-150 мбар і навантаженні на каталізатор 7-25 ммоль МГ/Г<sub>кат</sub>/год з часом контакту менше 1 сек. Показано, що найбільш ефективним є нанесений TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатор, який забезпечує 44 % конверсію метилгліколату з селективністю за гліколідом у 64 % при 270 °С/25 мбар. Продуктивність каталізатора за гліколідом складає 4.9 ммоль/Г<sub>кат</sub>/год. Основними побічними продуктами є метанол, метилгліколілгліколат, метилметоксіацетат та метоксиметанол.

**Ключові слова:** метилгліколат, гліколід, оксидні каталізатори, діоксид титану

### Вступ

Циклічний димер гліколевої кислоти – гліколід зараз можна розглядати як перспективний мономер для одержання біорозкладного полігліколату. Полігліколат швидше руйнується в природному середовищі порівняно з полілактатом та їх кополімерами [1, 2]. Завдяки високій газонепроникності, механічній міцності та термічній стабільності цей полімер може бути застосований в нафто- та газовидобувній промисловості, в медицині для виготовлення біосумісних імплантів та шовних матеріалів з контрольованим терміном резорбції, а також як екологічний пакувальний матеріал [3-5]. Традиційно гліколід виробляють двостадійним способом з гліколевої кислоти [6, 7]. Спочатку її поліконденсують в низькомолекулярний олігомер, який далі деполімеризують до мономеру. Слід сказати, що при виробництві полілактату треба контролювати вміст різних стереоізомерних ланок з мінімізацією небажаного мезолактиду [1]. Гліколід, на відміну від лактиду, не є хіральною сполукою, тому таких питань не виникає.

Незважаючи на високий попит на полігліколат (за прогнозами його щорічне зростання у світі з 2020 р. буде на рівні 9.6 % і досягне 8.75 мільярдів доларів в 2027 р. [8]) продукування цього біополімеру на сьогодні є незначним порівняно з полілактатом з щорічним виробництвом на рівні 300 тис. тон.

На сьогодні виробництво полігліколату лімітує по суті відсутність придатної вихідної сировини для одержання мономерного гліколіду, з якого можна одержати полігліколат з

розкриттям димерного циклу як це роблять при виробництві полілактату з лактиду. В якості такої сировини можна розглядати багатотоннажний етиленгліколь, який можна перероблювати за схемою етиленгліколь  $\rightarrow$  метилгліколат  $\rightarrow$  гліколід. Цей шлях є альтернативою двостадійному способу одержання гліколіду через деконденсацію олігомерів гліколевої кислоти. Недавно нами [9] було запропоновано селективний  $\text{CuO-CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізатор, який забезпечує 100 % конверсію етиленгліколю з 80 % селективністю за метилгліколатом при 200-210 °С.

В літературі описано каталітичні способи конденсації естерів молочної і гліколевої кислот до мономерних лактиду та гліколіду відповідно при 220-300 °С на кислотних  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  та  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$  каталізаторах [10, 11]. Їх особливістю є малий час контакту, менше 1 секунди, парів естерів з каталізатором, що потребує великого потоку інертного газу, більше 4000 год<sup>-1</sup>, з необхідністю його нагріву до досить високої температури. Наприклад, спосіб [11] передбачає пропускання через каталізатор при 300 °С азоту з вмістом метилгліколату 5.6 об. % з об'ємною швидкістю  $\sim 8000$  год<sup>-1</sup>, що відповідає часу контакту  $\sim 0.2$  сек. Раніше нами було запропоновано парофазний метод одержання лактиду з етил- та метиллактатів над нанесеним  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  оксидним каталізатором за зниженого  $\sim 100$  мбар тиску без використання газу-носія. При цьому потік парів алкіллактатів через каталізатор забезпечується градієнтом тиску, який створює вакуумний насос [12, 13].

В цій роботі представлено результати по конденсації метилгліколату до гліколіду на нанесених оксидних каталізаторах за зниженого тиску без газу-носія.

### **Експеримент**

У дослідах використовували каталізатори  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  та  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  з вмістом нанесених оксидів 5-10 мас. %, які одержували просочуванням крупнопористого силікагелю КСКГ (Китай) за методикою, описаною в [14], із застосуванням тетрабутоксититану, тетрахлориду олова та нітрату алюмінію. Зразки сушили при 80 °С та прожарювали на повітрі при 500 °С 2 год.

Текстурні параметри каталізаторів було отримано з ізотерм адсорбції-десорбції азоту на приладі Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser. Концентрація кислотних центрів оксидів була визначена методом зворотнього титрування н-бутиламіну, адсорбованого на поверхні зразків, 0.05 М розчином соляної кислоти в присутності бромтимолового синього, а їх сила ( $N_0$ ) – з використанням індикаторів Гаммета (Aldrich). Зразки перед визначенням кислотності прожарювали на повітрі при 500 °С 2 год і охолоджували до кімнатної температури в ексікаторі.

Рентгенограми каталізаторів реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні  $\text{Cu K}_\alpha$  лінії аноду з нікелевим фільтром у відбитому пучку з геометрією зйомки за Бреггом-Брентано.

Парофазну конденсацію метилгліколату (Китай, 95 %) за зниженого тиску проводили за методикою, описаною в [12]. Реакцію здійснювали за температури 250-300 °С та тиску (P) 25-150 мбар. Навантаження на каталізатор (L) складало 7-25 ммоль/Г<sub>кат</sub>/год. Після реакції парову суміш конденсували в приймачі, який охолоджувався льодом, а потім в уловлювачі з рідким азотом. Ідентифікацію продуктів реакції здійснювали за спектрами <sup>13</sup>С ЯМР (спектрометр "Bruker Avance-400") та хроматограмами (хроматограф "Agilent 7820A"). Конверсію (X) метилгліколату та селективність (S, мас. %) продуктів реакції розраховували з хроматографічних

даних. При розрахунках селективності не враховували утворений метанол як продукт цільової реакції:  $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{CH}_3\text{OH}$ .

### Результати та їх обговорення

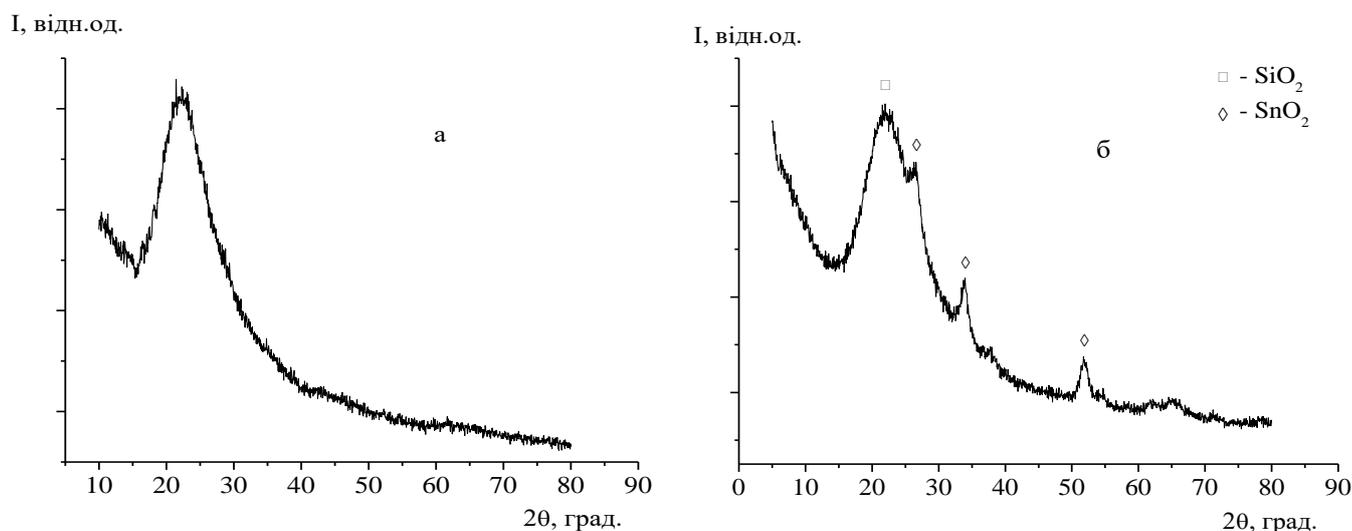
Синтезовані нанесені оксиди відносяться до мезопористих матеріалів з середнім діаметром пор 9-10 нм, об'ємом пор 0.8-0.9  $\text{см}^3/\text{г}$  та питомою поверхнею 330-370  $\text{м}^2/\text{г}$ . Концентрація кислотних центрів зразків становить 1.4-1.7 ммоль/г з величиною функції кислотності Гаммета  $\text{H}_0 = -3.0$  (табл. 1). Додавка оксиду алюмінію до складу каталізатора  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (при атомному співвідношенні  $\text{Al} : \text{Ti} = 1 : 3$ ) мала б підвищити його бренстедівську кислотність, відповідно до правила Танабе. Однак, результати визначення загальної концентрації кислотних центрів цього зразка та оцінки їх сили ( $\text{H}_0$ ) з використанням дицинамалацетону ( $\text{pK}_a = -3.0$ ) та бензалацетофенону ( $\text{pK}_a = -5.6$ ) не показали такого підвищення в інтервалі  $-3.0 < \text{H}_{0 \text{ max}} < -5.6$  (табл. 1).

**Таблиця 1.** Структурні характеристики та кислотність синтезованих каталізаторів

Каталізатор *	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{нм}$	$C_{\text{к.п.}}, \text{ммоль}/\text{г}$	$\text{H}_{0 \text{ max}}$
$5\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	330	0.84	9.4	1.4	-3.0
$10\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$	365	0.93	10.3	1.7	-3.0
$5\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	378	0.86	9.0	1.4	-3.0
Вихідний $\text{SiO}_2$	380	0.97	9.8	-	-

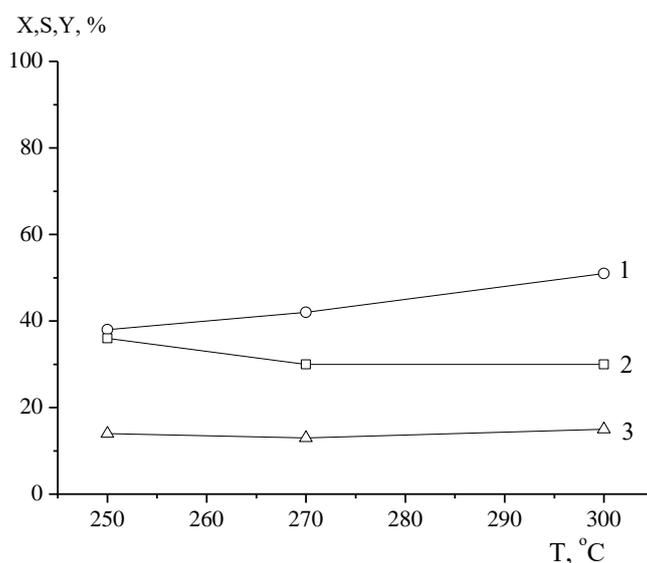
\* Цифра в маркуванні каталізатора тут і далі відповідає вмісту нанесеної фази в мас. %

Згідно даних рентгенофазового аналізу синтезованих каталізаторів після їх термообробки при  $500^\circ\text{C}$ , нанесений діоксид титану залишається в аморфному стані (рис. 1 а), а оксид олова утворює окрему кристалічну фазу. На дифрактограмі зразка  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  спостерігається лише широке гало аморфного  $\text{SiO}_2$  з максимумом при  $2\theta = 22.0^\circ$ . На дифрактограмі  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  присутні також піки при  $2\theta = 26.5, 34.0$  та  $51.7^\circ$ , які відносяться до кристалічного  $\text{SnO}_2$  (JCPDS, № 41-1445) (рис. 1 б).



**Рис. 1.** Дифрактограми  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (а) і  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  (б) каталізаторів

Зміни значень конверсії метилгліколату та селективності за гліколідом на  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  каталізаторі в інтервалі температур 250-300 °С та навантаженні на каталізатор 25 ммоль  $\text{МГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$  при тиску 150 мбар наведено на рис. 2. З підвищенням температури конверсія метилгліколату зростає і досягає максимальної величини 51 % при 300 °С (рис. 2). При цьому селективність за гліколідом в інтервалі 250-300 °С знижується з 36 при 250 °С до 30 % при 300 °С. Вихід гліколіду є практично однаковим і складає 13-15 % (рис. 2).



**Рис. 2.** Конверсія метилгліколату (1), селективність (2) та вихід (3) гліколіду на  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  каталізаторі за різних температур (25 ммоль  $\text{МГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$ , 150 мбар)

В табл. 2 представлено дані парофазної конденсації метилгліколату в гліколід на різних синтезованих оксидах при 270 °С. Зниження тиску в реакторі від 150 до 25 мбар при навантаженні на  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  каталізатор у 13-15 ммоль  $\text{МГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$  практично не змінює конверсію метилгліколату, яка знаходиться в межах 38-42 %. Проте, селективність за гліколідом зростає більше, ніж вдвічі, з 27 до 58 % при зниженні тиску в реакторі (табл. 2).

Зі збільшенням навантаження на каталізатор від 7 до 23 ммоль  $\text{МГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$  конверсія метилгліколату практично не змінюється (42-44 %), проте селективність за гліколідом збільшується з 56 до 64 % (табл. 2). Подібна ситуація спотерігалась нами при конденсації етиллактату до лактиду на  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  каталізаторі при 260 °С за зниженого тиску [13], коли з підвищенням навантаження від 14.7 до 34.7 ммоль  $\text{ЕЛ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$  селективність за лактидом збільшувалась від 31 до 59 % при зниженні конверсії від 61 до 45 %.

Найвищий, 28 % вихід гліколіду спостерігався на  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  каталізаторі при 270 °С, тиску 25 мбар та навантаженні 23 ммоль  $\text{МГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$  (табл. 2). При цьому продуктивність каталізатора за гліколідом склала 4.9 ммоль  $\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$ . Слід зазначити, що в роботі [10] вихід гліколіду при конденсації метилгліколату при 260 °С,  $L = 24$  ммоль  $\text{МГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$  та потоці азоту у 4000  $\text{год}^{-1}$  складав 29 %, що співпадає з нашими даними.

Зразок  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  за конверсією метилгліколату та селективністю за гліколідом мало відрізняється від більш простого в приготуванні  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  каталізатора (табл. 2). На менш активному  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  оксиді селективність за гліколідом становить 42 % при 33 % конверсії метилгліколату (табл. 2).

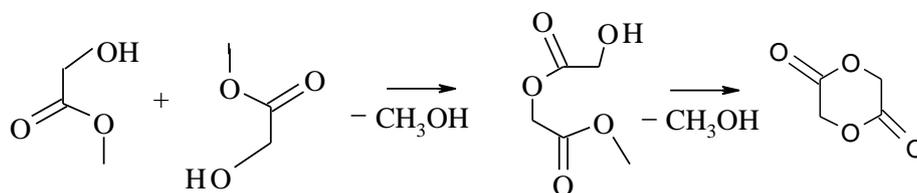
Таблиця 2. Конверсія метилгліколату до гліколіду при 270 °С на різних каталізаторах

Каталізатор	L, ммоль/	P, мбар	X <sub>МГ</sub> , %	Склад продуктів реакції, мас. % *								S <sub>Гл</sub> , %
				Гл	Ме	ММ	ДММ	МГ	ММА	МГГ	Інші	
5TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	15	150	41	8.4	9.9	1.6	0.5	58.9	4.2	10.7	5.8	27
5TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	13	100	38	14.6	5.7	1.4	0.3	62.1	2.6	10.5	2.8	45
5TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	13	25	42	22.3	3.8	1.4	0.2	57.8	2.8	8.4	3.3	58
5TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	7	25	42	21.1	4.1	1.4	0.3	57.9	3.1	8.6	3.5	56
<b>5TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub></b>	<b>23</b>	<b>25</b>	<b>44</b>	<b>26.3</b>	<b>3.3</b>	<b>0.8</b>	<b>0.1</b>	<b>55.5</b>	<b>1.5</b>	<b>10.2</b>	<b>2.3</b>	<b>64</b>
5TiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	23	25	44	23.8	4.6	1.6	0.2	55.5	2.7	8.6	3.0	59
10SnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	12	150	33	11.9	4.7	0.4	0.2	66.8	0.4	12.7	2.9	42

\* Гл - гліколід, Ме - метанол, ММ - метоксиметанол, ДММ - диметоксиметан, МГ - метилгліколат, ММА - метилметоксіацетат, МГГ - метилгліколілгліколат

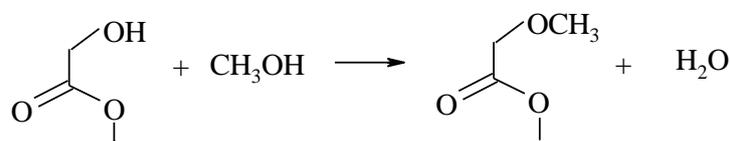
Конверсія метилгліколату та селективність за гліколідом практично не змінюються протягом 6 год роботи як на TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, так і TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторах, що свідчить про стабільність їх роботи.

Головним продуктом перетворення метилгліколату на 5TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі є гліколід, який утворюється з селективністю до 64 мас. % (табл. 2). Основними побічними продуктами є метанол, метилгліколілгліколат, метилметоксіацетат, напів- та повна ацеталі метанолу та формальдегіду (метоксиметанол та диметоксиметан відповідно). Присутність у продуктах реакції метилгліколілгліколату вказує на те, що процес утворення гліколіду відбувається у дві стадії. Спочатку з двох молекул метилгліколату утворюється метилгліколілгліколат – лінійний димер МГ, який далі конденсується в гліколід:

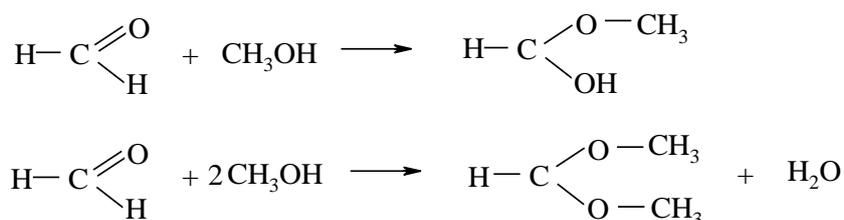


Проте, не можна виключати утворення метилгліколілгліколату в результаті протікання зворотної реакції – метанолізу гліколіду.

Метилметоксіацетат може утворюватися в результаті взаємодії метанолу з гідроксильною групою метилгліколату:



Метоксиметанол та диметоксиметан утворюються з метанолу, як продукту цільового перетворення, та формальдегіду, який є продуктом розкладу метилгліколату [12], за реакціями:



Експеримент показує, що утворення циклічного димеру гліколевої кислоти – гліколіду з двох молекул метилгліколату з утворенням двох молекул метанолу є оберненим і ендотермічним

процесом  $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{CH}_3\text{OH}$ . Про це свідчить наявність в продуктах реакції метилгліколілгліколату і зростання конверсії метилгліколату при підвищенні температури, яке спостерігалось нами в цій роботі та авторами [10, 11]. Такий висновок відноситься також для утворення лактиду шляхом конденсації двох молекул метиллактату. Проте, метиллактат здатен конденсуватися з більшим виходом до лактиду, ніж метилгліколат до гліколіді за однакової температури. Про це свідчать як наші порівняльні результати конденсації метиллактату і метилгліколату [12, 13], так і дані [10, 11, 15]. Так, при 260 °С конверсія метиллактату складає 50-53 % [12, 15], а метилгліколату тільки ~30 % [10]. Основною причиною є значно більша стандартна ентальпія утворення метиллактату, ніж метилгліколату ( $\Delta H_f^0 = -190$  ккал/моль і  $\Delta H_f^0 = -149$  ккал/моль відповідно [10]).

### Висновки

Таким чином, показано, що парофазна конденсація метилгліколату в гліколід може відбуватися на титан- та олововмісних оксидних каталізаторах без газу-носія за зниженого тиску. Встановлено, що  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  каталізатор забезпечує 44 % конверсію метилгліколату з селективністю за гліколідом 64 мас. % при 270 °С, тиску 25 мбар і навантаженні на каталізатор 23 ммоль МГ/Г<sub>кат</sub>/Год.

### Література

1. Farah S., Anderson D.G., Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications – A comprehensive review. *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2016, **107**, 367–392.
2. Budak K., Sogut O., Audemir Sezer U. A review on synthesis and biomedical applications of polyglycolic acid. *J. Polym. Res.*, 2020, **27**, 208–227.
3. Yamane K., Sato H., Ichikawa Y., Sunagawa K., Shigaki Y. Development of an industrial production technology for high-molecular-weight polyglycolic acid. *Polym. J.*, 2014, **46**, 769–775.
4. Middleton J.C., Tipton A.J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*, 2000, **21**, 2335–2346.
5. Samantaray P.K., Little A., Haddleton D.M., McNally T., Tan B., Sun Z., Huang W., Ji Y., Wan C. Poly(glycolic acid) (PGA): a versatile building block expanding high performance and sustainable bioplastic applications. *Green Chem.*, 2020, **22**, 4055–4081.
6. Jem K.J., Bowen Tan P.E. The development and challenges of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid). *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, 2020, **3**(2), 60–70.
7. Botvin V., Karaseva S., Salikova D., Dusselier M. Syntheses and chemical transformations of glycolide and lactide as monomers for biodegradable polymers. *Polym. Degrad. Stab.*, 2021, **183**, 109427.
8. Global polyglycolic acid market is expected to reach at an estimated value of USD 8.75 billion by 2027 // <https://www.databridgemarketresearch.com/news/global-polyglycolic-acid-market>
9. Varvarin A.M., Levytska S.I., Mylin A.M., Zinchenko O.Yu., Brei V.V. Vapor-phase oxidation of ethylene glycol methanolic solution in to methyl glycolate over CuO-containing catalysts. *Каталіз та нафтохімія*, 2023, **33**, 59–65.
10. De Clercq R., Makshina E., Sels B.F., Dusselier M. Catalytic gas-phase cyclization of glycolate esters: a novel route towards glycolide-based bioplastics. *ChemCatChem*, 2018, **10**(24), 5649–5655.
11. Patent US 10899730 B2. De Clercq R., Dusselier M., Sels B.F. Process for preparing cyclic esters from alpha-hydroxy esters and catalysts used therein. 2021.
12. Варварін А.М., Левицька С.І., Милін А.М., Брей В.В. Парофазна конверсія метиллактату до лактиду на  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  каталізаторі за зниженого тиску. *Каталіз та нафтохімія*, 2020, **30**, 38–42.

13. Патент № 141885, Україна. Брей В.В., Шуцький І.В., Варварін А.М., Левицька С.І., Зінченко О.Ю. Спосіб одержання лактиду із алкіллактатів. 2020.
14. Варварін А.М., Левицька С.І., Глушук Я.Р., Брей В.В. Парофазний синтез лактиду з етиллактату на  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -каталізаторі. *Укр. хім. журн.*, 2019, **85**(7), 31–37.
15. De Clercq R., Dusselier M., Makshina E., Sels B.F. Catalytic gas-phase production of lactide from renewable alkyl lactates. *Angew. Chem.*, 2018, **57**(12), 3074–3078.

### References

1. Farah S., Anderson D.G., Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications – A comprehensive review. *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2016, **107**, 367–392.
2. Budak K., Sogut O., Audemir Sezer U. A review on synthesis and biomedical applications of polyglycolic acid. *J. Polym. Res.*, 2020, **27**, 208–227.
3. Yamane K., Sato H., Ichikawa Y., Sunagawa K., Shigaki Y. Development of an industrial production technology for high-molecular-weight polyglycolic acid. *Polym. J.*, 2014, **46**, 769–775.
4. Middleton J.C., Tipton A.J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*, 2000, **21**, 2335–2346.
5. Samantaray P.K., Little A., Haddleton D.M., McNally T., Tan B., Sun Z., Huang W., Ji Y., Wan C. Poly(glycolic acid) (PGA): a versatile building block expanding high performance and sustainable bioplastic applications. *Green Chem.*, 2020, **22**, 4055–4081.
6. Jem K.J., Bowen Tan P.E. The development and challenges of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid). *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, 2020, **3**(2), 60–70.
7. Botvin V., Karaseva S., Salikova D., Dusselier M. Syntheses and chemical transformations of glycolide and lactide as monomers for biodegradable polymers. *Polym. Degrad. Stab.*, 2021, **183**, 109427.
8. Global polyglycolic acid market is expected to reach at an estimated value of USD 8.75 billion by 2027 // <https://www.databridgemarketresearch.com/news/global-polyglycolic-acid-market>
9. Varvarin A.M., Levytska S.I., Mylin A.M., Zinchenko O.Yu., Brei V.V. Vapor-phase oxidation of ethyleneglycol methanolic solution into methyl glycolate over CuO-containing catalysts. *Catalysis and Petrochemistry*, 2023, **33**, 59–65.
10. De Clercq R., Makshina E., Sels B.F., Dusselier M. Catalytic gas-phase cyclization of glycolate esters: a novel route towards glycolide-based bioplastics. *ChemCatChem*, 2018, **10**(24), 5649–5655.
11. Patent US 10899730 B2. De Clercq R., Dusselier M., Sels B.F. Process for preparing cyclic esters from alpha-hydroxy esters and catalysts used therein. 2021.
12. Varvarin A.M., Levytska S.I., Mylin A.M., Brei V.V. Vapour-phase conversion of methyl lactate into lactide over  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  catalyst at the lowered pressure. *Catalysis and Petrochemistry*, 2020, **30**, 38–42. [in Ukrainian].
13. Patent 141885 Ukraine. Brei V.V., Shutskyi I.V., Varvarin A.M., Levytska S.I., Zinchenko O.Yu. The method of obtaining lactide from alkyl lactates. 2020. [in Ukrainian].
14. Varvarin A.M., Levytska S.I., Glushchuk Ya.R., Brei V.V. Vapour-phase synthesis of lactide from ethyl lactate over  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  catalyst. *Ukr. Chem. J.*, 2019, **85**(7), 31–37. [in Ukrainian].
15. De Clercq R., Dusselier M., Makshina E., Sels B.F. Catalytic gas-phase production of lactide from renewable alkyl lactates. *Angew. Chem.*, 2018, **57**(12), 3074–3078.

Надійшло до редакції 26.06.2024

## Vapour-phase condensation of methyl glycolate into glycolide over oxide catalysts at lowered pressure

Anatolii M. Varvarin <sup>1</sup>, Svitlana I. Levytska <sup>1</sup>, Oleksii Yu. Zinchenko <sup>2</sup>,  
Artur M. Mylin <sup>1</sup>, Volodymyr V. Brei <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine  
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: brei@ukr.net

<sup>2</sup> LTD "Techinservice Manufacturing Group"

1 Makiivskiy Lane., Kyiv, 04114, Ukraine

Glycolide is now considered as a promising monomer for production of biodegradable polyglycolate. Due to its high gas impermeability, mechanical strength and thermal stability, this polymer can be used in oil and gas industry, in medicine as biocompatible implants and surgical suture material, and as an ecological packaging material. Traditionally, glycolide is produced from glycolic acid. First, it is polycondensed into a low-molecular-weight oligomer, which is then depolymerized into a monomer. In this work, the vapor-phase conversion of methyl glycolate over several supported oxides without the use of an inert carrier gas under lowered pressure was studied. Condensation occurs according to the reaction  $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{CH}_3\text{OH}$ . First, methyl glycolyl glycolate is formed from two molecules of methyl glycolate, which is further condensed into glycolide. The reaction was carried out at 250-300 °C, a pressure of 25-150 mbar and loads on a catalyst of 7-25 mmol MG/g<sub>cat</sub>/h at a contact time of less than 1 sec. It was shown that more effective is supported TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst, which provides 44 % methyl glycolate conversion with a selectivity towards glycolide of 64 % at 270 °C/25 mbar. Glycolide productivity of this catalyst achieves to 4.9 mmol/g<sub>cat</sub>/h. The main by-products are methanol, methyl glycolyl glycolate, methyl methoxyacetate and methoxymethanol.

**Keywords:** glycolide, methyl glycolate, supported catalysts, titanium dioxide

УДК 544.1. 544.47, 547.1

<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.019>

## Активация промислового мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора одержання метанолу

Наталія Ю. Хімач<sup>1</sup>, Світлана Л. Мельникова<sup>1</sup>, Михайло М. Філоненко<sup>2</sup>,  
Віталій О. Євдокименко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря Національної академії наук України  
Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна, e-mail: himyla@gmail.com

<sup>2</sup> Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова  
вул. Пирогова, 9, Київ, 01601, Україна

Вперше встановлено вплив механохімічної активації мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора на структуру й морфологію його поверхні, механізм та закономірності перебігу реакції гідрогенізації оксидів вуглецю у широкому діапазоні температур за атмосферного тиску. Каталітичні дослідження здійснювались на лабораторній установці з безградієнтним віброреактором. Показано, що механохімічна активація каталізатора на стадії, що передує каталізу, знижує температуру ініціювання реакції та максимальної активності каталізатора на 20-30 °С та підвищує його продуктивність на 50 % у порівнянні з гранульованим каталізатором. З'ясовано, що механохімічній активації *in situ* піддається лише «ефективна добавка» каталізатора. Знайдено екстремальну залежність продуктивності каталізатора від частоти вібрації реактора з максимумом при 5 Гц. За цієї частоти значення продуктивності каталізатора в розрахунку на масу «ефективної добавки» за умов активації *in situ* при температурі 220 °С, тиску 0.1 МПа та частоті вібрації реактора 5 Гц становить 47 ммоль СН<sub>3</sub>ОН/(Г<sub>кат</sub>·год), що в 2.5 рази перевищує результати, одержані в промислових випробуваннях каталізатора СНМ-У (січень-травень 2001 року, фірма «Алвіго», м. Сєверодонецьк, Україна) за температур 210-240 °С під тиском 9.0 МПа. Загальна продуктивність каталітичної системи за частоти 5 Гц становить 4.5 мг СН<sub>3</sub>ОН/(Г<sub>кат</sub>·год), що в 2-3 рази перевищує відповідні дані для гранульованого каталізатора в статичному режимі. Зростання активності каталізатора під дією механічного навантаження пояснюється підвищенням концентрації дефектів кристалічної ґратки. Новий ефективний спосіб одержання метанолу за умов механохімічної активації може бути задіяний у промисловості як альтернатива реалізації процесу за високого тиску.

**Ключові слова:** гетерогенний каталіз, активація *in situ*, мідь-цинк-алюмооксидний каталізатор, метанол, синтез-газ

### Вступ

Гетерогенні каталітичні реакції є основою багатьох технологічних процесів. Одним із основних завдань, поставлених перед науково-технічним прогресом є пошук шляхів збільшення швидкості реакцій. Інше важливе завдання сучасної хімії обумовлене зростаючими масштабами виробництва хімічних продуктів, - підвищення вибірковості хімічних перетворень на корисні продукти, зменшення кількості викидів та відходів. З цим пов'язана й охорона навколишнього середовища та більш раціональне використання природних ресурсів. Тож, ефективне каталітичне перетворення вихідної сировини в хімічні корисні продукти для суспільства залишаються на першому місці серед технологічних потреб 21 століття [1].

Швидкість каталітичної реакції технологічного процесу – надзвичайно важливий фактор, що визначає продуктивність обладнання хімічних виробництв. Серед шляхів підвищення ефективності каталітичних процесів одним із перспективних є удосконалення вже існуючих гетерогенних каталізаторів через їх активацію. Серед способів активації каталізаторів для інтенсифікації фізико-хімічних процесів, останні кілька десятиріч використовують дію механічної енергії – механохімічну активацію (МХА) твердих тіл [2, 3]. Підвищення концентрації

реакційно здатних центрів на поверхні твердої речовини-катализатора – одна із основних завдань гетерогенного каталізу. З погляду на це актуальності набуває дослідження впливу механічного навантаження на стан та реакційну здатність гетерогенних каталізаторів та механізм їх взаємодії з реагентами як на стадії релаксації накладеної напруги, так і в процесі енергетичного навантаження в умовах реакції. В основі підвищення каталітичної активності лежать закономірності механохімічних перетворень, які визначаються ступенем упорядкованості структури, процесами її релаксації з вивільненням енергії, тощо [4]. Відмічено, що в цілому утворення свіжих поверхонь механічним шляхом – один із можливих і практично доступних способів регенерації відпрацьованих каталізаторів, які дезактивуються різними відкладеннями, в тому числі, коксу. Втім, незважаючи на велику кількість публікацій, односпайного погляду на взаємозв'язок механічної дії на каталізатор з його активністю досі не знайдено.

Масштабне виробництво метанолу та багаторічні дослідження сприяли досягненню успіхів в науковому пошуку шляхів підвищення активності, селективності використовуваних каталізаторів [5, 6]. Мідь-цинк-алюмооксидні каталізатори проявляють свою високу активність в умовах підвищеного тиску, що лежить в основі капітальних затрат на здійснення процесу синтезу метанолу в промислових масштабах. Хімічний склад каталізатора синтезу метанолу з синтез-газу давно відомий. Тому покращення показників цього процесу або зниження енерговитрат можна добитись або шляхом створення необхідної структури каталізатора або шляхом технологічної оптимізації самого гетерогенно-каталітичного процесу. Саме ці два напрямки й були реалізовані в поданих дослідженнях.

Мета поданої роботи – дослідження впливу механоактивації промислового мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора СНМ-У (Україна) на перебіг конверсії синтез-газу в метанол за атмосферного тиску.

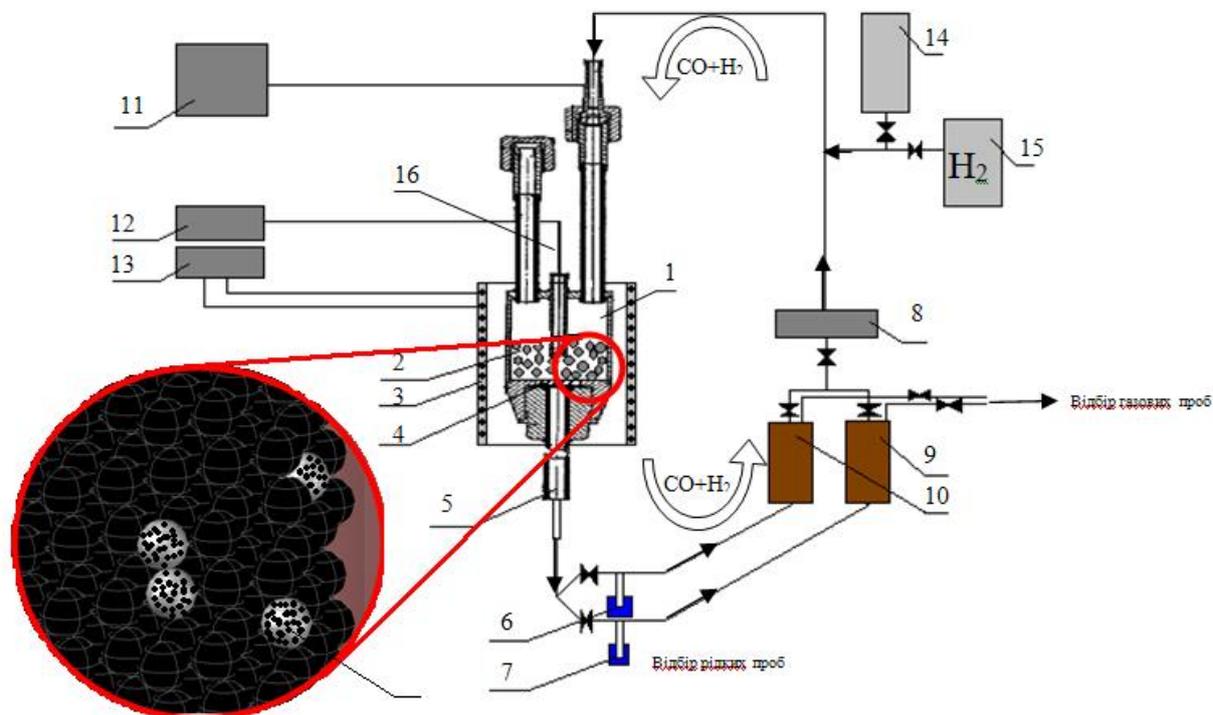
### **Експеримент**

Дослідження здійснювали на лабораторній установці з безградієнтним віброреактором, схема якої подана на рис. 1.

Особливість основного функціонального елементу установки – віброреактора (1) – полягає в тому, що він з'єднаний з генератором частотних коливань (11), який регулює зворотно-поступальні рухи реактора з каталітичною системою у вертикальній площині в діапазоні частот 1-10 Гц. Саме завдяки такій роботі реактора забезпечувався віброзріджений стан досліджуваної каталітичної системи [7]. Віброреактор – циліндричний апарат ємністю 40 мл, виготовлений з нержавіючої сталі, розміщений в електропідігрівачі (3). Металопорошковий фільтр з нержавіючої сталі (4) всередині реактора з середнім розміром пор 50 нм запобігає виносу часток твердої фази. На виході з реактора в посудині Дьюара з охолоджуючою сумішшю встановлені уловлювачі рідких продуктів синтезу (6, 7) з диметилформамідом виробництва фірми «Мерк». Газові та рідкі продукти реакції аналізували методом газової хроматографії.

Віброреактор на 50 % об'єму заповнювали каталітичною системою. В якості інертного диспергуючого матеріалу використовували скляно-керамічні кульки діаметром 1-1.2 мм з різним «абрисом» поверхні – товарний матеріал з однорідною гладкою поверхнею та той же матеріал з неоднорідною шорсткою поверхнею, утвореною після його обробки розчином фтористого амонію. Порівняльні дослідження гранульованого промислового каталізатора (0.4-0.6 мм) здійснювали у стаціонарному шарі трубчастого реактора з нержавіючої сталі, на який у цьому

випадку було замінено віброреактор у лабораторній установці (рис. 1). Загальна маса досліджуваного каталізатора в обох випадках становила 0.9-1.0 г.



**Рис. 1.** Принципова схема лабораторної установки з безградієнтним віброреактором для дослідження конверсії синтез-газу: 1 – реактор; 2 – каталітична система; 3 – піч реактора; 4 – фільтр; 5 – вихід продуктів реакції з реактора; 6, 7 – уловлювачі рідких проб; 8 – перистальтичний насос; 9, 10 – ємності з синтез-газом, який циркулює в системі; 11 – генератор частотних коливань; 12 – блок контролю за температурою всередині реактора; 13 – блок нагріву печі реактора; 14 – ємність для синтез-газу; 15 – ємність для водню; 16 – термопара; 17 – скляні кульки з нанесеним каталізатором СНМ-У (збільшене зображення); 18 – кран регулювання напрямків газових потоків

Конверсію синтез-газу досліджували за атмосферного тиску в діапазоні температур 160–280 °С в статично-циркуляційному режимі. Газову суміш подавали в реактор «зверху-вниз». Циркуляцію газу з неконденсованими продуктами здійснювали за допомогою перистальтичного насосу типу LDIPLS-301 (8). Швидкість циркуляції становила 11000 год<sup>-1</sup>, кратність циркуляції – 55, що забезпечує протікання реакцій навіть у стаціонарному шарі гранульованого каталізатора у безградієнтних умовах.

Механохімічну активацію каталізатора здійснювали двома шляхами:

1) дією сили механічного зсуву шляхом розтирання промислового каталізатора в ступці до початку дослідження;

2) дією сили удару *in situ* в процесі реакції.

Каталітична система для віброреактора готувалась шляхом механообробки каталізатора до початку каталітичної реакції. Гранульований промисловий каталізатор розтирали в ступці до однорідного стану протягом години. Наважку отриманого порошку фракцією  $\approx 100\text{-}200$  мкм наносили на інертний носій – скло-керамічні кульки діаметром 1.0-1.2 мм, який в подальшому виконував функцію диспергуючого матеріалу.

Перед нанесенням порошку каталізатора на поверхню диспергуючого матеріалу, перш за все, було підготовлено поверхню скло-керамічних кульок до адгезії на них каталізатора. Для

цього визначений об'єм скляних кульок розміром 1.0-1.2 мм струшували в лабораторному ситі з діаметром отворів 0.6 мм протягом 30 хвилин для видалення нестандартних домішок та шліфування поверхні кульок. Відшліфовані кульки розміщали в скляній ємності, додавали наважку порошку каталізатора, закривали корком і проводили нанесення порошку на кульки шляхом механічного струшування протягом 1 години. Потім каталітичну систему (кульки та порошок каталізатору) виймали з колби, просіювали крізь сито для видалення частини каталізатора, яка не адгезувала на кульках, та зважували, чим встановлювали масу нанесеного каталізатора. Підготовлену таким чином систему «каталізатор – інертний носій» завантажували в лабораторний реактор, всередину якого знову додавали певну наважку розтертого каталізатора, та струшували систему за робочих температур в умовах вібрації реактора для отримання максимальної адгезії каталізатора на інертній основі. Після цього каталітичну систему вивантажували з реактора, відсіювали неадгезований каталізатор та зважували його. Процес повторювали доти, доки маса відсіяного каталізатора не дорівнювалась масі каталізатора, доданого до реактора.

Для дослідження впливу механохімічної активації каталізатора шляхом механічного удару *in situ* в реакційному середовищі безпосередньо в реакторі створювали аерозоль каталізатора, наважку якого додатково вносили в простір віброреактора з каталітичною системою і яка вже не мала можливості адгезувати на кульку, бо остання повністю зайнята попередньо розтертим і нанесеним каталізатором. Під впливом частотних коливань реактора частинки такого каталізатора в стані аерозолі опиняються в точках зіткнення кульок, які виконують роль активатора-диспергатора. Маса добавки каталізатора становила 0.1 мас. % від загальної його маси, адгезованої на кульках та в поданій роботі вважається ефективною добавкою каталізатора. Важливою умовою здійснення такої механоактивації *in situ* є наявність часток каталізатора (який буде існувати в вигляді аерозолі в умовах реакції) в просторі між кульками в момент їх співударення в умовах вібрації реактора.

По завершенні каталітичних досліджень каталітичну систему вивантажували та зважували для контролю кількості каталізатора на кульках. Паралельно визначали концентрацію каталізатора аналітичним методом.

Результати досліджень механоактивованого каталізатора порівнювали з відповідними даними для промислового каталізатора (розмір гранул 0.4-0.6 мм), розміщеного в стаціонарному шарі трубчастого реактора.

Як сировина використана газова суміш водню та монооксиду вуглецю (мольне співвідношення  $H_2/CO$  становило 4/1) з добавкою 4 %, об.  $CO_2$ . Одержання метанолу із синтез-газу здійснювали за атмосферного тиску в діапазоні температур 160-260 °C в статично-циркуляційному режимі.

Каталізатор перед початком вимірювань відновлювали за атмосферного тиску в потоці суміші  $H_2/Ar$  (30 %  $H_2$ ) при об'ємній швидкості газу  $10^3 \text{ год}^{-1}$  з поступовим підвищенням температури до 150 °C, витримували 1 годину, після чого заміняли на робочу суміш і продовжували нагрівання (20-30 °C/год) до 240 °C. Для стабілізації активності каталізатора здійснювали його стандартну обробку робочою сумішшю протягом 8 годин при 240 °C.

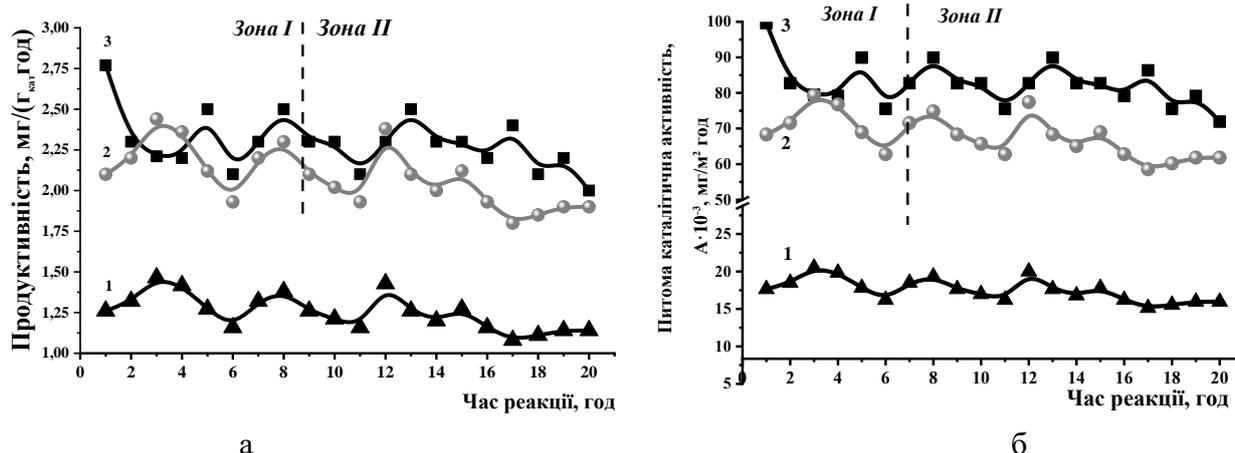
Активність каталізатора оцінювали за значеннями його продуктивності в реакції одержання метанолу із синтез-газу, ефективність процесу – за значеннями конверсії вихідної сировини за вуглецем та селективності за цільовими продуктами в залежності від температури. За

продуктивність було взято кількість метанолу, утвореного на 1 г каталізатора за 1 годину. Загальну продуктивність каталітичної системи розраховували за сумою значень продуктивностей каталізатора, механохімічно активованого двома способами.

### Результати та їх обговорення

Результати порівняльних досліджень каталізатора СНМ-У в різних варіантах перебігу каталізу – стаціонарному та віброзрідженому режимах – в реакції одержання метанолу з синтез-газу за температури 220 °С подано на рис. 2.

Рис. 2 ілюструє вплив механічної активації каталізатора під дією сили зсуву (механоактивація І шляхом) на його продуктивність за метанолом. Накладання сили зсуву на каталізатор перед початком синтезу підвищує його продуктивність в реакції синтезу метанолу приблизно на 20-30 % (рис. 2 а, зона І, криві 2, 3) у порівнянні з гранульованим каталізатором (рис. 2 а, крива 1). Перехід каталітичної системи зі стаціонарного (рис. 2 а, зона І, криві 2, 3) у віброзріджений стан (рис. 2 а, зона ІІ, криві 2, 3) не впливає на активність каталізатора. Цей результат свідчить, що в умовах вібрації реактора при зіткненні кульок відсутня додаткова механічна активація каталізатора, нанесеного на поверхню кульок (активація *in situ* не має місця). Одержаний результат не залежить від конфігурації поверхні скляно-керамічних кульок як носія каталізатора.



**Рис. 2.** Зміна продуктивності каталізатора за метанолом (а) і питомої каталітичної активності (б) каталізатора СНМ-У у часі: гранульований каталізатор в трубчастому реакторі в стаціонарних умовах (1); дрібнодисперсний каталізатор, нанесений на кульки з гладкою (2) та рельєфною (3) поверхнею (віброреактор). Зона І – стаціонарні умови; зона ІІ – вібраційні умови. ( $P = 0.1$  МПа;  $t = 220$  °С,  $U = 1.1 \cdot 10^3$  год<sup>-1</sup>, частота вібрації реактора 5 Гц, мольне співвідношення  $H_2 : CO = 4.0$ , вміст  $CO_2 - 4$  %)

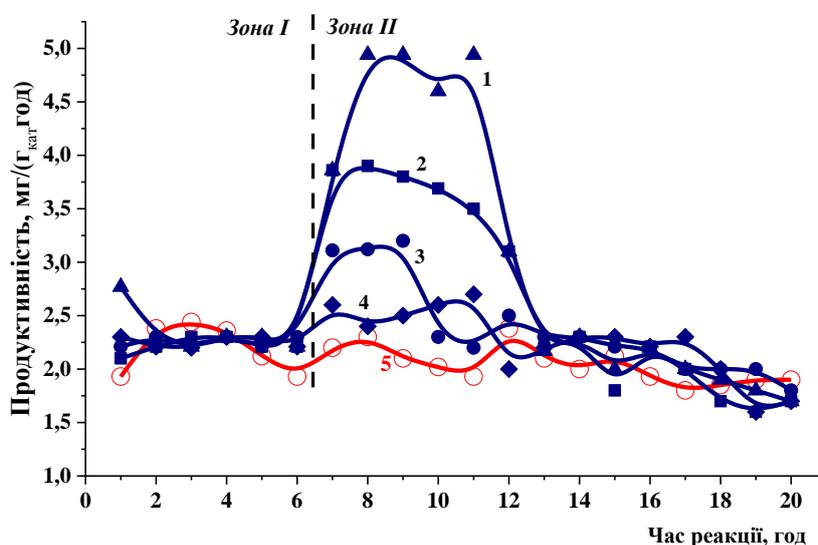
**Таблиця.** Властивості каталізатора після його механообробки під дією сили зсуву

№ досліду	Характеристика каталізатора	Розмір часток каталізатора, мкм	Питома поверхня каталізатора, м <sup>2</sup> /г <sub>кат</sub>	Питома каталітична активність каталізатора, мг <sub>СН<sub>3</sub>ОН</sub> /(м <sup>2</sup> год)	
				Стаціонарний стан	Віброзріджений стан
1	Гранульований	400-600	71.4	21.8-22.5	-
2	Розтертий та нанесений на поверхню необроблених	0.5-1.0	30.74	73.5-75.5	73.5-75.5
3	Розтертий та нанесений на поверхню оброблених NH <sub>4</sub> F кульок	0.5-1.0	27.8	72.5-75	72.5-75

Якщо продуктивність каталізатора ( $\text{мгСН}_3\text{ОН}/\text{Г}_{\text{кат.}} \cdot \text{год}$ ) після механоактивації 1 шляхом перевищує відповідні дані для гранульованого зразка на 20-30 %, то питома каталітична активність ( $\text{мг СН}_3\text{ОН}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ ) – приблизно у 2.5 рази (табл.; рис. 2 б).

Питома поверхню гранульованого та механоактивованого шляхом механічного зсуву каталізатора визначали методом теплової десорбції аргону. Було встановлено, що зі зменшенням розміру часток каталізатора його питома поверхня зменшується в порівнянні з гранульованим (табл.1), що протирічить загальноприйнятій точці зору, за якою питома поверхня з диспергуванням матеріалу зростає. Отриманий результат пояснюється зміною будови кристалічної ґратки, зростанням концентрації дефектів з підвищеною каталітичною активністю в розрахунку на одиницю поверхні внаслідок дії сили зсуву. Про зв'язок дефектоутворення з каталітичною активністю йдеться в роботах [8-10].

Для дослідження впливу механічної активації каталізатора *in situ* до віброреактора з каталітичною системою вносили ефективну добавку (0.1 %) розтертого каталізатора (рис. 3).



**Рис. 3.** Зміна в часі продуктивності каталітичної системи за метанолом за наявності додаткової наважки 0.1 мас. %, каталізатора при різних частотах вібрації реактора ( $P = 0.1$  МПа,  $U = 1.1 \cdot 10^3$  год<sup>-1</sup>,  $t = 220$  °С, мольне співвідношення  $\text{H}_2 : \text{CO} = 4.0$ , вміст  $\text{CO}_2$  – 4 %). Зона I – статичні умови, зона II – вібраційні умови: криві 1-4 – каталізатор, нанесений на немодифіковані кульки з гладкою поверхнею; крива 5 – каталізатор, нанесений на модифіковані кульки з рельєфною поверхнею. Частота вібрації: криві 1 та 5 – 5 Гц, крива 2 – 3 Гц, крива 3 – 7 Гц, крива 4 – 9 Гц

Рис. 3 ілюструє вплив механічної активації каталізатора *in situ* на його продуктивність за метанолом. За наявності в системі ефективної добавки, одразу після включення вібрації каталітичної системи спостерігаємо різкий скачок загальної продуктивності каталізатора (рис. 3, зона II, криві 1, 2, 3, 4). Цей ефект не залежить від часу включення вібрації реактора (в межах 20 годин безперервного процесу). З метою отримання коректних результатів вібраційні коливання реактора включали в умовах стабільної активності каталізатора в зоні I (рис. 3, 7-ма година).

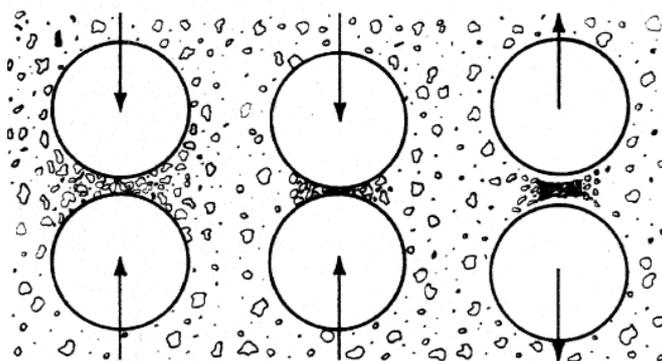
Значення продуктивності каталізатора в режимі вібрації реактора (рис. 3, зона II), спричинені внесенням до каталітичної системи ефективної добавки, розраховані на загальну масу каталізатора в реакторі, у 1.5-2.0 рази перевищують значення продуктивності каталізатора у відсутності вібрації (рис. 3, зона I). Одержаний результат можна пояснити активацією часток

ефективної добавки каталізатора у міжкульковому просторі шляхом механічного удару *in situ* в точках стикання кульок, що рухаються. Уявлення про це явище дає схема, подана на рис. 4 [11].

Підвищена продуктивність каталізатора (рис. 3, криві 1, 2, 3, 4), зумовлена механоактивацією ефективної добавки *in situ*, зберігається протягом 3-6 годин в залежності від частоти вібрації реактора, після чого падає до первинних значень, що можна пояснити агрегацією ультрадисперсних часток та анігіляцією дефектів структури в часі.

Заміна товарних скло-керамічних кульок з гладкою рівномірною поверхнею на кульки, оброблені  $\text{NH}_4\text{F}$  з шорсткою поверхнею, не дає вищезгаданого ефекту. При використанні кульок із шорсткою поверхнею іде структурна зміна контакту (у порівнянні з кульками з гладкою поверхнею) між двома кульками в момент їх співударяння. Збільшення площі контакту двох кульок, що співударяються і, як наслідок, зниження концентрації енергії на одиницю площі поверхні удару не спричиняє локальну механічну дію на частинку каталізатора. Сила удару в цьому випадку недостатня для механоактивації ефективної добавки каталізатора *in situ* (рис. 3, крива 5, зона II).

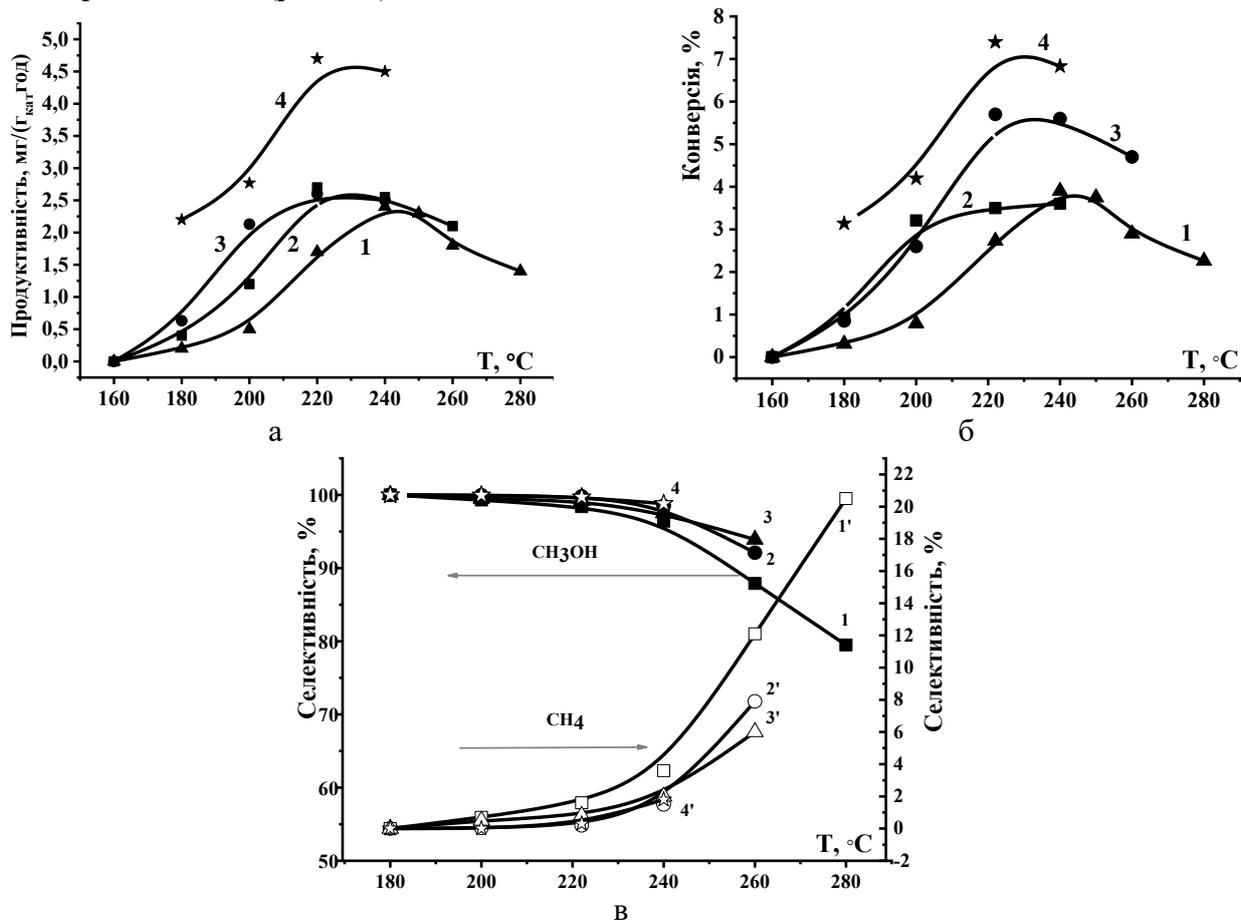
Результати активностей механоактивованого каталізатора в порівнянні з промисловим з точки зору його продуктивності за метанолом, конверсії вихідної сировини за вуглецем та селективності в залежності від температури представлені на рис. 5.



**Рис. 4.** Схема активзації часток каталізатора *in situ* у міжкульковому просторі під час вібрації реактора за [11]

Згідно з наведеними на рис. 5 а, б даними, максимальні значення продуктивності каталізатора та конверсії вихідної сировини в метанол для гранульованого каталізатора досягаються за температури  $240\text{ }^\circ\text{C}$ , а ініціювання реакції відбувається за температури  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Механохімічна активація каталізатора на етапі приготування каталітичної системи сприяє зниженню цих температурних показників на  $\approx 20\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 5 а, б, криві 2, 3). Стабільний активний стан каталізатора в віброрежимі зберігається в інтервалі температур  $210\text{-}240\text{ }^\circ\text{C}$ . Відомо, що каталізатор СНМ-У володіє максимальною активністю по відношенню до утворення метанолу при температурі  $260\text{ }^\circ\text{C}$ . Проведення каталітичних досліджень при нижчих температурах зі збереженням активності каталізатора до утворення цільового продукту зменшує вірогідність перегріву активного мідного компонента каталізатора й подальшої його дезактивації. Здійснення процесу конверсії синтез-газу за температур, що перевищують оптимальну (вище  $240\text{ }^\circ\text{C}$ ), призводить до зростання швидкості побічних реакцій, зокрема, метаноутворення та, відповідно, до зниження ступеня конверсії вихідної сировини в метанол та селективності процесу (рис. 5 б, в). За температури реакції  $220\text{ }^\circ\text{C}$  абсолютні значення продуктивності

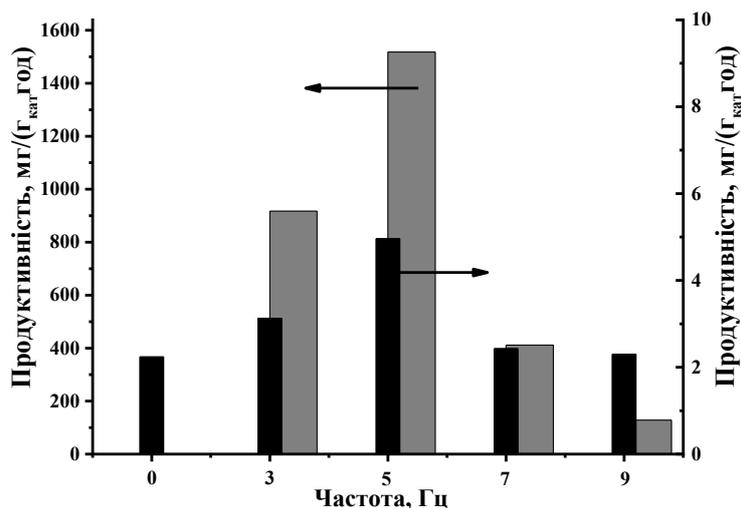
механоактивованого каталізатора, адгезованого на кульках, приблизно на 50 % вищі за відповідні дані для промислового (рис. 5 а).



**Рис. 5.** Температурна залежність продуктивності каталізатора за метанолом (а), конверсії синтез-газу за вуглецем (б) та селективності (в): 1 – промисловий каталізатор у стаціонарному шарі; 2–4 – механоактивованій каталізатор у віброрежимі ( $f = 5$  Гц): нанесений на кульки з однорідною гладкою (2) і неоднорідною (3) поверхнею; нанесений на кульки з однорідною поверхнею у присутності 0.1 % добавки каталізатора (4) ( $P = 0.1$  МПа,  $U = 11000$  год<sup>-1</sup>)

Вплив другого способу механоактивації на показники каталітичного процесу відображає залежність 4 на рис. 5. В умовах вібрації реактора при зіткненні кульок відбувається додаткова *in situ* активація добавки каталізатора, яка була внесена в реакційний простір. Необхідною умовою існування такого типу активації є використання носія з гладкою поверхнею, що забезпечує максимальну силу удару на частки внесеного каталізатора в умовах проведення каталітичних досліджень. Зокрема, при використанні модифікованих скло-керамічних кульок з неоднорідною поверхнею, активації каталізатора *in situ* не спостерігалось. Результати дослідження активації *in situ* дозволяють представити додатково внесену наважку каталізатора як «ефективну добавку». За наявності ефективної добавки за оптимальних умов перебігу процесу продуктивність каталізатора *in situ* в 2-3 рази перевищує продуктивність промислового каталізатора. Відповідно, зростає конверсія синтез-газу в метанол та селективність за цільовим продуктом (рис. 5 б, в).

Вплив ефективної добавки на показники процесу змінюється в залежності від енергетичного навантаження на каталітичну систему (частоти коливань реактора) *in situ*, що наочно видно з рис. 6.



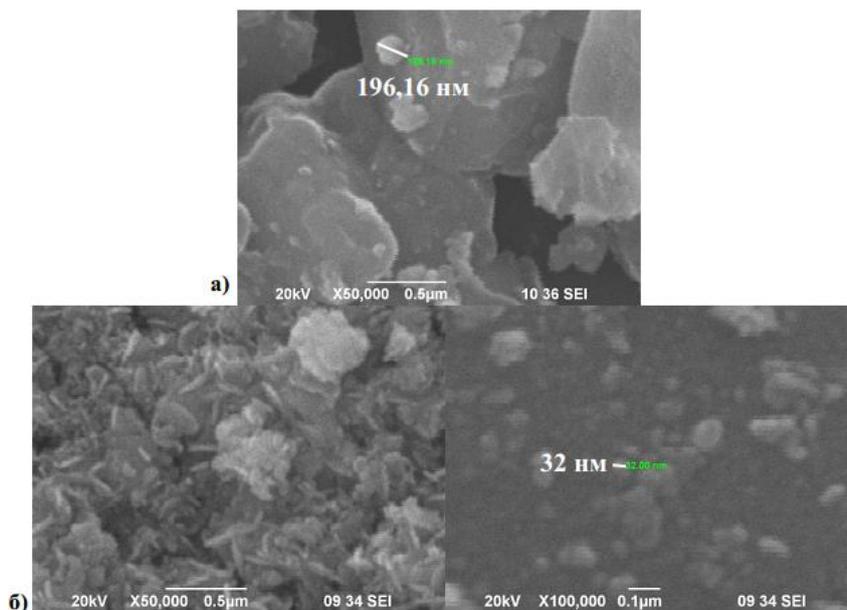
**Рис. 6.** Залежність продуктивності каталітичної системи за метанолом, розрахованої на загальну масу каталізатора в реакторі (чорний маркер) та на масу ефективної добавки каталізатора (сірий маркер), від частоти вібрації реактора ( $P = 0.1$  МПа,  $t = 220$  °С,  $U = 11\,000$  год<sup>-1</sup>). Рис. 4. Залежність загальної (чорний маркер) та розрахованої на масу ефективної добавки каталізатора (сірий маркер) продуктивності каталітичної системи за метанолом від частоти вібрації реактора ( $P = 0.1$  МПа,  $t = 220$  °С,  $U = 1.1 \cdot 10^3$  год<sup>-1</sup>, мольне співвідношення  $H_2 : CO = 4.0$ , вміст  $CO_2 = 4$  %)

Оптимальною виявилась частота вібрації реактора 5 Гц. При оптимальній частоті вібрації реактора значення продуктивності, віднесене до маси ефективної добавки каталізатора, за температури 220 °С при оптимальній частоті вібрації реактора становить 1.5 г  $CH_3OH/(g_{кат} \cdot год)$  (рис. 6), що відповідає продуктивності каталізатора СНМ-У в промислових умовах за температур 220-260 °С під тиском 9.0 МПа (січень-травень 2001 року, фірма «Алвіго», Сєвєродонецьк) [12].

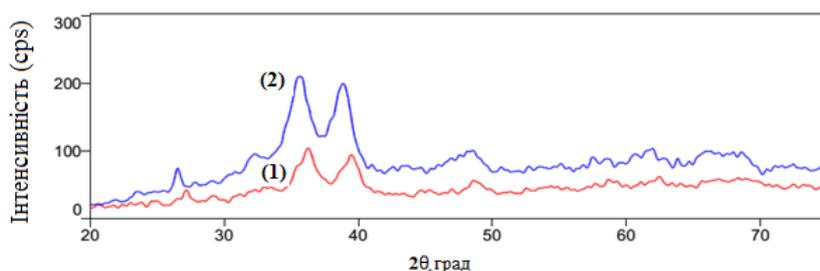
Склад поверхневих наночастинок, як відомо, не відповідає стехіометричному складу хімічних сполук в об'ємі – на поверхні наночастинок виникає атомна реконструкція та новий порядок розташування атомів [8, 9, 13]. Саме зміною структурних та електронних властивостей поверхні ефективної добавки каталізатора, ймовірно, пояснюється отриманий ефект різкого зростання його продуктивності.

Суттєве зростання продуктивності каталітичної системи при наявності в ній часток каталізатора у вигляді аерозолу спостерігалось в роботах [3], автори яких пояснюють цей ефект утворенням активних наночастинок аерозолу каталізатора розміром 10 нм і менше на межі стикання кульок під час удару (рис. 4). Відомо, що зменшення розміру структурних елементів системи нижче 100 нм призводить до неочікуваної різкої зміни не лише геометричних, але й електронних властивостей [14].

Електронно-мікроскопічне дослідження показало, що розмір часток у приповерхневому шарі каталізатора зменшується з 200-2000 нм (до початку каталітичної реакції) до 30-200 нм (після здійснення реакції в умовах віброзрідження). Після каталітичних досліджень спостерігається зміна морфології поверхні механоактивованого каталізатора з формуванням певної упорядкованої структури (рис. 7). На зміни в кристалічній ґратці промислового каталізатора після його механоактивації шляхом механічного зсуву вказують рентгенівські дифрактограми (рис. 8). Зсув перших двох найбільш інтенсивних піків для механоактивованого каталізатора в порівнянні з промисловим може бути обумовлений зміною міжплощинної відстані в кристалі.



**Рис. 7.** Мікрофотографії SEM каталізатора, нанесеного на поверхню скло-керамічних кульок: а) до початку каталітичної реакції; б) після здійснення каталітичної реакції



**Рис. 8.** Дифрактограми промислового (1) та механоактивованого (2) каталізатора СНМ-У

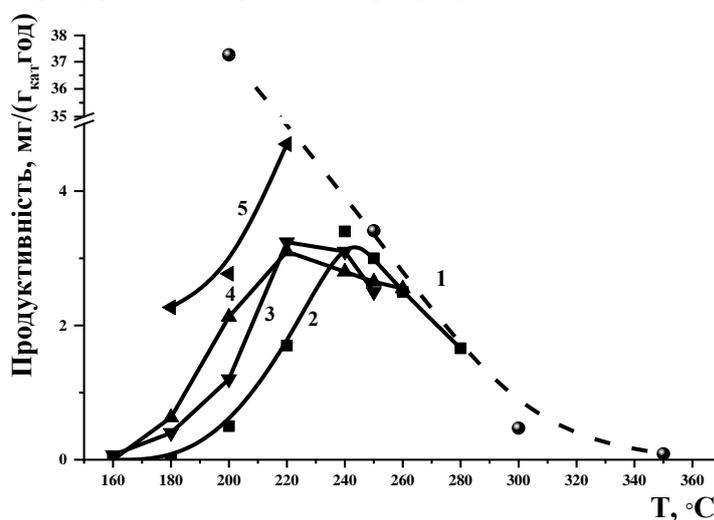
У випадку, коли каталітичний процес за оптимальної температури комбінується з механохімічною активацією, постійно генерується свіжоутворена поверхня каталізатора з дефектами структури, на якій зростає концентрація провідних активних центрів  $\text{Cu}^+$  реакції утворення метанолу з монооксиду вуглецю, внаслідок чого зростає активність каталізатора.

Граничні теоретичні значення продуктивності за метанолом в реакції конверсії синтез-газу в залежності від температури наведені на рис. 9 (крива 1).

Ці дані розраховані через константи рівноваги реакції утворення метанолу із  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$ , визначені з урахуванням асоціації молекул метанолу у паровій фазі [15]. Теоретичні значення продуктивності порівнюються з одержаними експериментально для каталізатора СНМ-У у різному стані. Це гранульований каталізатор у стаціонарному шарі трубчастого реактора (крива 2); попередньо розтертий каталізатор, нанесений на скло-керамічні кульки, оброблені розчином  $\text{NH}_4\text{F}$ , у віброреакторі з частотою вібрації 5 Гц (крива 3); попередньо розтертий каталізатор, нанесений на необроблені скло-керамічні кульки без добавки (віброреактор, частота 5 Гц – крива 4); попередньо розтертий каталізатор, нанесений на необроблені скло-керамічні кульки з ефективною добавкою каталізатора в умовах вібрації реактора з частотою 5 Гц (крива 5).

Залежність 5 (рис. 9) підтверджує скачок продуктивності для ефективної добавки каталізатора за умов вібрації реактора в усьому досліджуваному інтервалі температур. При

220 °С ця залежність для каталітичної системи практично досягає максимальної термодинамічно ймовірної величини. Промисловий процес синтезу метанолу на гранульованому каталізаторі СНМ-У проявляє максимальну активність в межах 240-260 °С при високих тисках (5.0-10.0 МПа). В наших умовах температура 220 °С є оптимальною для синтезу метанолу на нанесеному каталізаторі (рис. 9, криві 3-5). Стабільний активний стан каталізатора у віброреакторі зберігається в температурному інтервалі 210-240 °С, що унеможливує перегрів каталізатора, в той час як для гранульованого каталізатора (крива 2) спостерігаємо максимум при 240 °С і різке падіння вище цієї температури з ймовірністю перегріву та дезактивації каталізатора.



**Рис. 9.** Температурна залежність продуктивності каталізатора СНМ-У за атмосферного тиску: 1 – теоретична температурна залежність продуктивності; 2 – гранульований каталізатор у стаціонарному шарі трубчастого реактора; 3 – попередньо розтертий каталізатор, нанесений на скло-керамічні кульки, оброблені розчином  $\text{NH}_4\text{F}$ , у віброреакторі з частотою вібрації 5 Гц; 4 – попередньо розтертий каталізатор, нанесений на необроблені скло-керамічні кульки (віброреактор, частота 5 Гц, без добавки); 5 – попередньо розтертий каталізатор, нанесений на необроблені скло-керамічні кульки з ефективною добавкою каталізатора в умовах вібрації реактора з частотою 5 Гц

### Висновки

Результати дослідження впливу механоактивації промислового мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора СНМ-У показали, що механічна обробка може бути застосована як один із способів активації каталізатора, що спричиняє зниження температури ініціювання конверсії синтез-газу та температури максимальної продуктивності. Створення умов для механоактивації каталізатора *in situ* дозволяє за атмосферного тиску досягти показників, характерних для здійснення процесу одержання метанолу за високих тисків.

### Література

1. U.S. Department of Energy. “Basic Research Needs for Catalysis Science to Transform Energy Technologies: Report from the U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences Workshop. May 8-10, 2017, Gaithersburg, Maryland”. 2017.
2. Kubias B.B., Kubias M.J., Fait R. Schlögl. Mechanochemical methods. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2nd Edition. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2008. pp. 571–583.
3. Glikin M.A., Glikina I.M., Kauffeldt E. Investigations and Applications of Aerosol Nano-Catalysis in a Vibrofluidized (Vibrating) Bed. *Adsorption Science & Technology*, 2005, **23**(2), 135–143.
4. Kajdas C.K. Importance of the triboemission process for tribochemical reaction. *Tribology International*, 2005, **38**(3), 337–353.

5. Carl J. Schack, Melanie A. McNeil, Robert G. Rinker. Methanol synthesis from hydrogen, carbon monoxide, and carbon dioxide over a CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Appl. Catal.*, 1989, **1**, 247–263.
6. Dieterich V., Buttler A., Hanel A., Spliethoff H., Fendt S. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review. *Energy Environ. Sci.*, 2020, **13**(10), 3207–3252.
7. Bruce C. Gates, James R. Katzer, George C.A. Schuit. Chemistry of Catalytic Processes. - McGraw-Hill, 1979, Science. - 464 p.
8. Frost J.C. Junction effect interactions in methanol synthesis catalysts. *Nature*, 1988, **334**(6183), 577–580.
9. Jalowiecki-Duhamel L., Monnier A., Barbaux Y. Species and Anionic Vacancies on Heteropolycompounds Catalytic Hydrogen Reservoirs. *J. Catal.*, 1998, **176**(2), 285–293.
10. Eren B., Liu Z., Stacchiola D., Somorjai G.A., Salmeron M. Structural changes of Cu (110) and Cu (110)-(2× 1)-O surfaces under carbon monoxide in the Torr pressure range studied with scanning tunneling microscopy and infrared reflection absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem. C.*, 2016, **120**(15), 8227–8231.
11. De Castro C.L., Mitchell B.S. Nanoparticles from mechanical attrition. In: Synthesis, functionalization, and surface treatment of nanoparticles. 5. – Amer. Scientific Pub., 2002.
12. Rodin L.M., Ovsienko O.L., Kakichev A.P., Lender A.A., Cherelnova A.V., Lukashevich O.N., Yursha I.A. Operating experience of the SNM-U methanol synthesis catalyst. *Chemical Industry*, 2001, **10**, 3.
13. Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Industrial Catal. Sci.*, 2012, **336**, 893–901.
14. Baláž P., Achimovičová M., Baláž M., Billik P., Cherkezova-Zheleva Z., Criado J.M., Wieczorek-Ciurawa K. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(18), 7571–7637.
15. Концевой С.А., Концевой А.Л., Линь С.И. Алгоритм розрахунку рівноваги синтезу метанолу під середнім тиском. (Докторська дисертація, Сумський державний університет). 2022.

## References

1. U.S. Department of Energy. “Basic Research Needs for Catalysis Science to Transform Energy Technologies: Report from the U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences Workshop. May 8-10, 2017, Gaithersburg, Maryland”. 2017.
2. Kubias B.B., Kubias M.J., Fait R. Schlögl. Mechanochemical methods. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2nd Edition. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2008. – P. 571–583.
3. Glikin M.A., Glikina I.M., Kauffeldt E. Investigations and Applications of Aerosol Nano-Catalysis in a Vibrofluidized (Vibrating) Bed. *Adsorption Science & Technology*, 2005, **23**(2), 135–143.
4. Kajdas C.K. Importance of the triboemission process for tribochemical reaction. *Tribology International*, 2005, **38**(3), 337–353.
5. Carl J. Schack, Melanie A. McNeil, Robert G. Rinker. Methanol synthesis from hydrogen, carbon monoxide, and carbon dioxide over a CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Appl. Catal.*, 1989, **1**, 247–263.
6. Dieterich V., Buttler A., Hanel A., Spliethoff H., Fendt S. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review. *Energy Environ. Sci.*, 2020, **13**(10), 3207–3252.
7. Bruce C. Gates, James R. Katzer, George C.A. Schuit. Chemistry of Catalytic Processes. – McGraw-Hill, 1979, Science. – 464 p.
8. Frost J.C. Junction effect interactions in methanol synthesis catalysts. *Nature*, 1988, **334**(6183), 577–580.
9. Jalowiecki-Duhamel L., Monnier A., Barbaux Y. Species and Anionic Vacancies on Heteropolycompounds Catalytic Hydrogen Reservoirs. *J. Catal.*, 1998, **176**(2), 285–293.
10. Eren B., Liu Z., Stacchiola D., Somorjai G.A., Salmeron M. Structural changes of Cu (110) and Cu (110)-(2× 1)-O surfaces under carbon monoxide in the Torr pressure range studied with scanning tunneling microscopy and infrared reflection absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem. C.*, 2016, **120**(15), 8227–8231.
11. De Castro C.L., Mitchell B.S. Nanoparticles from mechanical attrition. In: Synthesis, functionalization, and surface treatment of nanoparticles. 5. – Amer. Scientific Pub., 2002.

12. Rodin L.M., Ovsienko O.L., Kakichev A.P., Lender A.A., Cherelnova A.V., Lukashevich O.N., Yursha I.A. Operating experience of the SNM-U methanol synthesis catalyst. *Chemical Industry*, 2001, **10**, 3.
13. Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Industrial Catal. Sci.*, 2012, **336**, 893–901.
14. Baláž P., Achimovičová M., Baláž M., Billik P., Cherkezova-Zheleva Z., Criado J.M., Wieczorek-Ciurowa K. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(18), 7571–7637.
15. Kontsevov S.A., Kontsevov A.L., Lin' S.I. Alhorytm rozrakhunku rivnovahy syntezy metanolu za seredn'oho tysku. (Doktors'ka dys., Sums'kyy derzhavnyy universytet). 2022.

Надійшла до редакції 23.10.2024

## Activation of the industrial copper-zinc-aluminum catalyst for the production of methanol

Nataliia Y. Khimach<sup>1</sup>, Svitlana L. Melnykova<sup>1</sup>, Mykhailo M. Filonenko<sup>2</sup>, Vitalii O. Yevdokymenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
50 Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine, e-mail: himyla@gmail.com

<sup>2</sup> National Pedagogical Dragomanov University  
9 Pyrohova Str., Kyiv, 01601, Ukraine

It was first established the influence of mechanochemical activation of copper-zinc-alumina oxide catalyst on the structure and morphology of its surface, mechanism, and principles of carbon oxides hydrogenation reaction within a wide temperature range at atmospheric pressure. Catalytic investigations were carried out in the laboratory unit with a gradient-free catalytic vibroreactor. It was revealed that mechanochemical treatment of copper-zinc-aluminum oxide catalyst before catalysis can reduce reaction initiation temperature and optimum temperature synthesis by 20-30 °C. At the same time, pre-machining of the catalyst provides increase its productivity by 50 % in comparison with the granulated catalyst. It was established that only effective additive of the powdered catalyst can be subjected to *in situ* mechanochemical activated. Investigation of the *in situ* catalyst's activity depending on the frequency of physical percussion showed that an optimal vibration of reactor corresponded to the frequency 5 Hz. At this frequency, the catalyst productivity per mass unit of the effective catalyst addition introduced into the reactor was 47 mmol CH<sub>3</sub>OH/(g<sub>cat</sub>·h) at temperature 220 °C and under the pressure 0.1 MPa. This two and a half times more than the value obtained at the industrial conditions at 240 °C and 9.0 MPa (January – May 2001, “Alvigo” company, Severodonetsk city, Ukraine). Total catalyst's productivity under the frequency of vibration reactor 5 Hz is 4.5 mg CH<sub>3</sub>OH/(g<sub>cat</sub>·h). This is 2-3 times greater than the corresponding data for the granulated catalyst in a static mode. The increase of the catalyst activity under mechanical stress is explored by the increase of concentration defects of a crystal lattice of the catalyst. A new effective method for synthesis gas conversion into the methanol under conditions of mechanochemical activation of the catalyst can be used in industry as an alternative to methanol production at high pressures.

**Keywords:** heterogeneous catalysis, *in situ* activation, copper-zinc-alumina catalyst, methanol synthesis

УДК 544.03; 544.4

<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.032>

## Каталітичне окиснення ароматичних альдегідів на Se-модифікованих мікрогелях

Анастасія С. Павлюк, Володимир В. Івасів, Роман В. Небесний

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. Степана Бандери, 12, Львів, 79013, Україна, e-mail: anastasiia.s.pavliuk@lpnu.ua

Мета роботи полягає в дослідженні каталітичної активності Se-модифікованих мікрогелів у процесах гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів. В ході досліджень випробувано гетерофазні системи з об'ємним співвідношенням органічний розчинник : вода = 1 : 4, 1 : 1, 4 : 1. Досліджено залежність виходу бензойної кислоти від температури реакції в інтервалі від 20 °С до 60 °С. Встановлено, що синтезовані селен-модифіковані мікрогелеві каталізатори з 3D полімерною структурою дозволяють забезпечити вихід бензойної кислоти 87.0 % (при селективності 89.4 %) в процесі гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню при співвідношенні бензол : вода = 1 : 1 та температурі реакції 50 °С. Досліджено процеси каталітичного окиснення низки ароматичних альдегідів: бензальдегід, коричний альдегід, анісовий альдегід, вератровий альдегід у двофазній системі органічний розчинник/вода. В результаті окиснення ароматичних альдегідів отримано цінні продукти фармацевтичної та косметичної промисловості, зокрема ароматичні кислоти, мехінол, гідрокумарин та 3,4-диметоксифенол. Синтезовані Se-вмісні мікрогелеві каталізатори дозволяють забезпечити м'які умови процесу, високі показники виходу і селективності, що дозволяє підвищити ефективність процесу, зменшити вплив на довкілля, а також підвищити якість кінцевого продукту.

**Ключові слова:** каталіз, процеси окиснення, гетерофазні системи, ароматичні альдегіди, мікрогелеві каталізатори

### Вступ

Процеси окиснення відіграють ключову роль як у багатотонній хімічній промисловості, так і у виробництві високочистих продуктів фармацевтичної та харчової галузі [1]. Низка важливих хімічних речовин отримується шляхом окиснення органічних сполук, зокрема такі ароматичні альдегіди як бензойний, коричний, анісовий та вератровий альдегіди використовують як вихідні сполуки для синтезу ароматичних кислот, спиртів, фармацевтичних препаратів, ароматизаторів і барвників. Окиснення також застосовується у виробництві адипінової кислоти, капролактаму, фенолу та терефталевої кислоти, які є основою для виробництва пластмас, волокон і плівок. Ці процеси забезпечують отримання сировини для створення широкого спектра кінцевих продуктів, від будівельних матеріалів до лікарських препаратів, що є критичним для багатьох галузей економіки [2,3].

Однак, на сьогодні в промисловості часто застосовують окисники (дихромат/сульфатна кислота, оксиди хрому, перманганат, оксиди осмію або хлору та важкі метали), використання яких спричиняє утворення великої кількості токсичних відходів, що має негативний екологічний вплив [4, 5]. Крім того, реакції окиснення в більшості випадків проводять за високих температур та, відповідно, з низькою селективністю цільового продукту, що створює труднощі у відділенні цільового продукту та, в результаті, зниження ефективності виробництва в цілому. Оскільки продукти тонкої хімії вирізняються термічною нестабільністю, більшість складних структурних реакцій необхідно проводитись в рідкій фазі за середніх температур, що вимагає використання спеціальних каталізаторів з високою активністю, хемо-, регіо- та стереоселективністю за м'яких

умов реакції. Основні завдання вдосконалення процесів окиснення сфокусовані на розробці нових типів каталізаторів, використанні екологічно безпечних окисників, таких як пероксид водню, та проведенні реакції в м'яких умовах з мінімальною кількістю побічних продуктів.

Гетерогенний каталіз може відігравати ключову роль у розробці екологічно чистих процесів хімічних реакцій у нафтовій та хімічній промисловості [6-8]. На сьогодні гетерогенні каталізатори використовуються частіше через численні переваги над гомогенними каталізаторами, такі як легкість розділення, регенерація та повторне використання. З іншого боку, гомогенні каталізатори забезпечують вищу доступність до каталітичних центрів і високу селективність продукту [9]. Альтернативним підходом для полегшення розділення та очищення продуктів є проведення реакції у двофазному середовищі («вода-олія»), коли вихідні реагенти знаходяться в одній фазі, а продукти – в іншій. Оскільки органічні речовини, що використовуються як вихідні матеріали, не розчиняються у воді, для інтенсифікації цього типу реакцій часто використовуються поверхнево-активні речовини. Проте недоліком цього підходу є проблема розділення поверхнево-активної речовини з продуктом і каталізатором, а також можливість її повторного використання для наступного циклу реакції [10-12].

Отже, важливим науковим і технічним завданням є розробка нового типу каталізатора, який міг би поєднати переваги гетерогенних і гомогенних каталізаторів. Зокрема, на сьогодні було зроблено кілька спроб функціоналізувати вуглецеві нанотрубки каталітично активними ділянками, такими як наночастинки Pt, Ru та Pd [13, 14]. Однак, незважаючи на те, що ці каталізатори демонструють обнадійливі результати, їх каталітичні характеристики залишаються незадовільними: конверсія, селективність і вихід продуктів реакції низькі. Серед недоліків таких каталітичних систем можна виділити їх низьку стабільність, зниження каталітичної активності після кількох циклів і складність регенерації без втрати ефективності.

Високі перспективи використання мають так звані мікрогелеві каталізатори. Мікрогелі є унікальними системами, що відрізняються від звичайних колоїдів, таких як жорсткі наночастинки, гнучкі макромолекули, міцели або везикули. Відкрита структура мікрогелів створює можливість для поглинання і вивільнення активних речовин, а також сприяє вибірковій інтеграції функціональних елементів, таких як реакційні групи, заряди або маркери, через постмодифікацію. Їх унікальна здатність зберігати колоїдну стабільність і набухати як у воді, так і в органічних розчинниках дозволяє використовувати різні хімічні речовини для модифікації мікрогелів. Здатність мікрогелів змінювати свою форму та об'єм у відповідь на зовнішні фактори, такі як температура, іонна сила, склад, рН, електрохімічні стимули, тиск чи світло, дозволяє гнучко та оборотно налаштовувати їх фізико-хімічні властивості [17, 18]. Завдяки своїй чутливості до різних стимулів, мікрогелі можуть, наприклад, регулювати стабільність емульсій, що є важливим в контексті гетерофазних систем. Раніше ми повідомляли про синтез і характеристику селен-модифікованих мікрогелів з 3D полімерною мережевою структурою мікрогелів PVCL (полі(N-вінілкапролактама)) з ензимоподібною активністю в процесі гомогенного окиснення акролеїну перекисом водню. В результаті ми отримали акрилову кислоту та метилакрилат з високим виходом і селективністю [19]. У даній роботі ми демонструємо каталітичну активність селен-модифікованих мікрогелів у процесах окиснення ароматичних альдегідів в двофазній системі органічний розчинник/вода для виробництва цінних продуктів фармацевтичної та харчової промисловості.

## Експеримент

### Матеріали та методи

У нашій попередній роботі ми повідомляли про синтез мікрогелю на основі полі-N-вінілкапролактаму (ПВХЛ) зі звичайним зшивачем N,N'-метилєнбіс(акриламід) (BIS), 1.5 % моль, та диселєнідним зшивачем, 2 % моль, що містить диселєнідні функціональні групи (Se2.0). Активація такої каталітичної системи відбувалася пероксидом водню та супроводжувалася розривом Se-Se селєнового зшивача з утворенням відповідних каталітично активних груп [20]. Процес супроводжувався певною зміною морфології каталізатора (мікрогелю). При подальшому вдосконаленні Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів було синтезовано ізоселєназольний мікрогелевий каталізатор (iSe), на основі полі(N-ізопропілакриламід) (pNIPAm) та ізоселєназольного мономеру з зшивачами BIS та  $\alpha$ -аміно-3-гідрокси-5-метил-4-ізоксазолпропіоновою кислотою (AMPA). Вміст Se аналогічний як і в попередніх каталізаторах.

Як реагенти використовували ароматичні альдегіди: бензальдегід, коричний альдегід, анісовий альдегід, вератровий альдегід (99.9 % ч.д.а.), Across; пероксид водню (60 % ч.д.а.), Across. Як розчинники використовували бензол, октанол, етилацетат, хлороформ (99 % ч.д.а.), Across. Випробовували мікрогелевий каталізатор з диселєнідним зшивачем та ізоселєназольний мікрогелевий каталізатор.

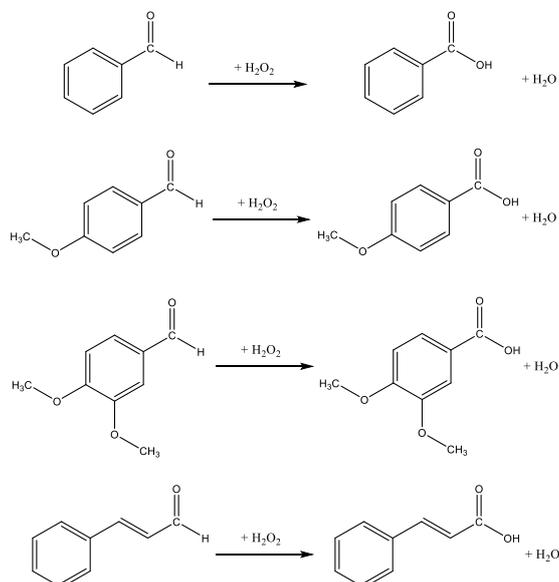
Для оцінки здатності Se-модифікованого мікрогелю стабілізувати емульсії було приготовано кілька емульсій бензолу (Б) та води (В) з різним об'ємним співвідношенням фаз, зокрема 4 : 1; 1 : 1 та 1 : 4 (умовні позначення Б4В1, Б1В1 Б1В4 відповідно).

Реакцію проводили в реакторі періодичної дії об'ємом 25 мл при постійному перемішуванні. Об'єм реакційної суміші становив 2 мл. Концентрація каталізатора,  $C = 4$  мг/мл. Реакційну суміш готували з додаванням органічного розчинника, ароматичного альдегіду,  $C = 2$  ммоль/мл, та окисника, водного розчину пероксиду водню,  $C = 2.6$  ммоль/мл.

Результати досліджень аналізували методом газової хроматографії на хроматографі Agilent 6890 з колонкою Restek Stabilwax-DA.

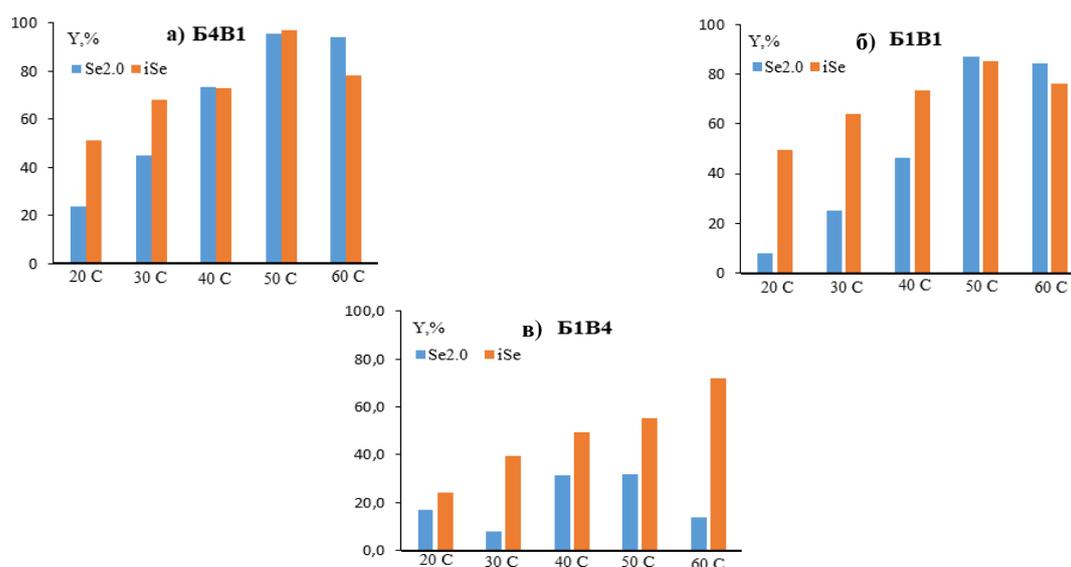
### Результати та їх обговорення

Досліджували гетерофазне окиснення бензальдегіду, анісальдегіду, вератральдегіду та коричного альдегіду до відповідних кислот:



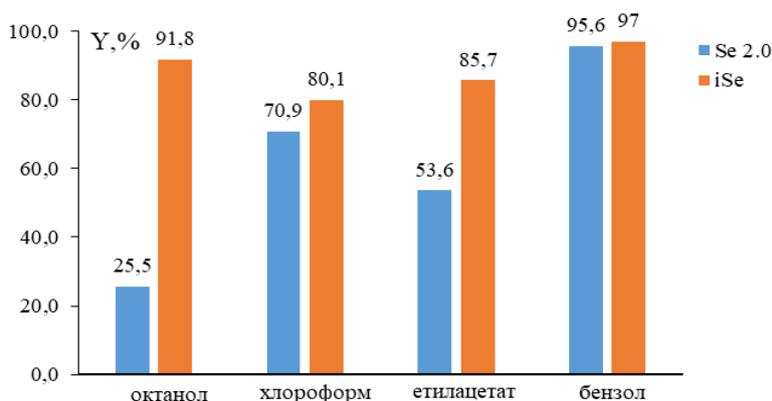
Процес гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів здійснювали на каталітичних системах Se-модифікованих мікрогелів.

Під час дослідження окиснення бензальдегіду було випробувано різні гетерофазні системи з об'ємним співвідношенням органічний розчинник : вода = 1 : 4, 1 : 1, 4 : 1. Реакції проводили в інтервалі температур від 20 °С до 60 °С (рис. 1). Каталітична активність мікрогелевих каталізаторів, модифікованих Se, зростає зі збільшенням температури реакції до 50 °С. Подальше підвищення температури призводить до зниження виходу бензойної кислоти. Це корелює з термочутливістю мікрогелю у воді, а саме при температурі вище 40 °С гідродинамічний радіус мікрогелю у воді в 2 рази менший (91 нм), ніж при 20 °С (178 нм), що може впливати на дифузію реагентів усередині частинок мікрогелю та нівелювати зростання кінетичної швидкості реакції з температурою. При здійсненні реакції в середовищі з великим надлишком води на каталізаторі Se2.0, вихід бензойної кислоти (рис. 2 а) був досить низьким. Це явище можна пояснити інгібуючим впливом води на реакції окиснення. Крім того, під час проведення реакції візуально спостерігалось зниження стабільності емульсії мікрогелю Se2.0 у воді, що може спричинити його обмежену доступність для реагентів. Результати окиснення бензальдегіду, отримані на каталізаторі iSe, виявились суттєво кращими у порівнянні з каталізатором Se2.0. Навіть в реакційних системах з надлишком води (Б1В1 та Б1В4), отримано високі показники виходу і селективності бензойної кислоти. Це свідчить про те, що каталізатор iSe сприяє покращенню стабільності емульсії у воді, що позитивно впливає на дифузію реагентів всередині частинок мікрогелю. Найвищі виходи було отримано при співвідношенні Б4В1 з великим надлишком органічного розчинника (95.6 % та 97.0 % при 50 °С на Se2.0 та iSe каталізаторах відповідно). При співвідношенні Б1В1 вихід бензойної кислоти є дещо нижчим (85.0 % при 50 °С на обох каталізаторах), однак, завдяки використанню суттєво меншої кількості органічного розчинника, це співвідношення може бути більш оптимальним з огляду на перспективи зниження екологічного впливу, полегшення розділення продуктів і підвищення безпечності реакційних умов.



**Рис. 1.** а) Вплив температури реакції на вихід бензойної кислоти (Y), при співвідношенні бензолу і води 4 : 1 (Б4В1). Каталізатор - Se2.0 та iSe; б) Вплив температури реакції на вихід бензойної кислоти (Y), при співвідношенні бензолу і води 1 : 1 (Б1В1). Каталізатор - Se2.0 та iSe; в) Вплив температури реакції на вихід бензойної кислоти (Y), при співвідношенні бензолу і води 1 : 4 (Б1В4). Каталізатор - Se2.0 та iSe

Ефективність мікрогелевих каталізаторів Se 2.0 та iSe також досліджено в інших розчинниках окрім бензолу: хлороформ, етилацетат та 1-октанол в емульсіях з водою зі співвідношенням органічний розчинник : вода 4 : 1 (рис. 2). В таких реакційних системах вихід бензойної кислоти є нижчий порівняно з системою бензол/вода: 70.9 % та 80.1 %, на Se 2.0 та iSe відповідно в системі хлороформ/вода; 53.6 % та 85.7 % – в системі етилацетат/вода; 25.5 % та 91.8 % – в системі 1-октанол/вода. Важливим є той факт, що мікрогелевий каталізатор iSe показує вищу ефективність в процесі окиснення бензальдегіду в усіх досліджених реакційних системах, у порівнянні з мікрогелевим каталізатором Se 2.0. Висока ефективність iSe каталізатора може свідчити про те, що структура мікрогелю, а саме наявність ізоселеназольної групи, суттєво впливає на перебіг досліджуваного процесу.



**Рис. 2.** Вплив природи розчинника на вихід бензойної кислоти (Y). Співвідношення органічний розчинник : вода = 4 : 1. Температура реакції - 50 °С. Час реакції – 8 год

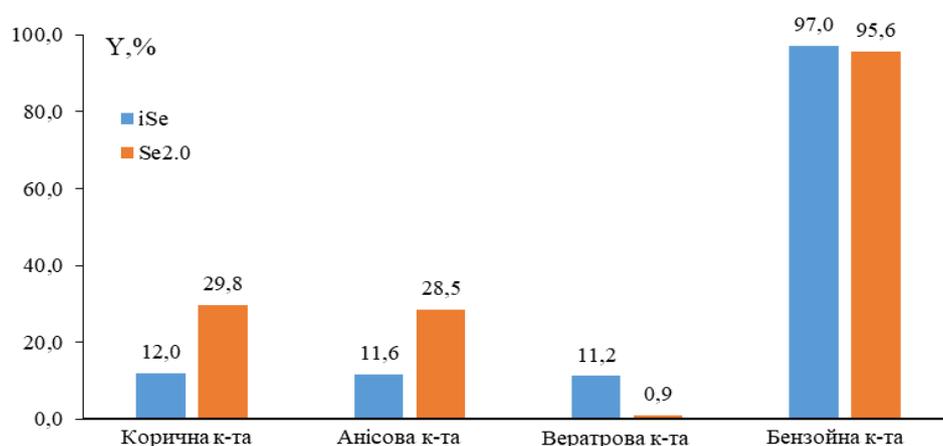
В роботі також досліджено окиснення ще кількох альдегідів — коричневого, анісальдегіду та вератральдегіду в реакційній системі бензол/вода (4 : 1), продукти окиснення яких мають високу цінність в хімічній промисловості (рис. 3). Se-мікрогелеві каталізатори є активними в окисненні коричневого, анісальдегіду та вератральдегіду, але на відміну від окиснення бензальдегіду, забезпечують дещо нижчу селективність утворення відповідних кислот, проте сприяють утворенню інших цінних продуктів тонкого органічного синтезу (табл. 1).

**Таблиця 1.** Продукти окиснення ароматичних альдегідів на каталітичних системах Se-модифікованих мікрогелів

Альдегід	Продукт 1	Y, %		Продукт 2	Y, %	
		Se2.0	iSe		Se2.0	iSe
Коричний альдегід	Корична кислота	29.8	12.0	Гідрокумарин	9.8	6.7
Анісальдегід	Анісова кислота	28.5	11.6	Мехінол	35.2	5.6
Вератральдегід	Вератрова кислота	0.9	11.2	3,4-диметоксифенол	39.0	26.5

Окиснення коричневого альдегіду забезпечує вихід коричневої кислоти 29.8 % на каталізаторі Se2.0 та 12.0 % на каталізаторі iSe. Крім того, одержано побічний продукт гідрокумарин, цінний своїми антиоксидантними, протизапальними та антимікробними властивостями, що робить його корисним у фармакології та косметичній галузі. Окиснення коричневого альдегіду забезпечує вихід гідрокумарину 9.8 % на каталізаторі Se2.0 та 6.7 % на каталізаторі iSe. В процесі окиснення анісальдегіду одержано 28.5 % та 11.6 % анісової кислоти на мікрогелевих каталізаторах Se2.0 та

iSe відповідно. Крім того, одержано мехінол, цінний продукт косметичної галузі, 35.2 % на каталізаторі Se2.0 та 5.6 % на каталізаторі iSe. Окиснення вератральдегіду, з іншого боку, майже не дало вератрової кислоти на мікрогелевому каталізаторі Se2.0 (вихід 0.9 %). Основним продуктом був 3,4-диметоксифенол, відомий своїми антиоксидантними та антисептичними властивостями, цінний у фармацевтиці та косметичній галузі (вихід 39.0 %). На каталізаторі iSe отримано вихід вератрової кислоти 11.2 % та 26.5 % 3,4-диметоксифенолу. Загалом, ми можемо спостерігати, зниження селективності кислотоутворення із ростом кількості замісників в ароматичних альдегідах. Крім того, окиснення вератрового альдегіду до вератрової кислоти є складним і протікає з утворенням великої кількості побічних продуктів. Це можна пояснити особливостями його молекулярної структури, зокрема наявністю двох замісників першого роду (метокси-груп), розташованих у пара- та метаположеннях. Завдяки цим замісникам відбувається зростання електронної щільності в молекулі, що призводить до підвищення її реакційної здатності. Як наслідок, збільшується швидкість перебігу реакцій, однак це також впливає на розширення варіативності її перебігу.



**Рис. 3.** Вплив активності мікрогелевих каталізаторів на вихід ароматичних кислот. Співвідношення бензол : вода = 4 : 1. Температура реакції – 50 °С. Час реакції - 8 год

### Висновки

В результаті дослідження каталітичних систем Se-модифікованих мікрогелів, було зроблено висновок про те, що синтезовані Se-вмісні мікрогелі являються ефективними каталізаторами гетерофазного окиснення низки ароматичних альдегідів, а саме бензальдегіду, коричневого альдегіду, анісальдегіду та вератральдегіду. Застосування Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів забезпечує високих показників виходу і селективності ароматичних кислот та цінних продуктів тонкого органічного синтезу (в результаті досліджень одержано такі сполуки як гідрокумарин, мехінол, 3,4-дметоксифенол) за м'яких умов реакції, з використанням водного розчину пероксиду водню як екологічно безпечного окисника. В ході досліджень випробувано різні гетерофазні системи з об'ємним співвідношенням органічний розчинник : вода = 1 : 4, 1 : 1, 4 : 1. Встановлено, що Se-вмісні мікрогелеві каталізатори демонструють відмінні властивості регулювати стабільність емульсій органічний розчинник/вода, що є важливим в контексті гетерофазних систем. Зокрема мікрогелевий каталізатор iSe дозволяє отримати вихід бензойної кислоти 87.0 % (при селективності 89.4 %) в процесі гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню в реакційній системі бензол/вода у співвідношенні 1 : 1 при температурі 50 °С.

*Література*

1. Beller M., Bolm C. Transition Metals for Organic Synthesis. *Wiley-VCH*, 2004, 437–439.
2. Szmant H.H. Organic Building Blocks of the Chemical Industry. *Wiley*, 1989, 347–349.
3. Leung T., James B.R., Dolphin D. Catalytic oxidation of hydrocarbons using iodosylbenzene in the presence of a ruthenium(III) porphyrin complex. *Inorg. Chim. Acta*, 1983, **79**, 180–181.
4. Pocklanova R., Rathi A.K., Gawande M.B., Datta K.K.R., Ranc V., Cepe K., Petr M., Varma R.S., Kvittek L., Zboril R. Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: Synthesis and Application in oxidation reactions under benign conditions. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2016, **424**, 121–127.
5. Sheldon R.A., Kochi J.K. Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds. *Academic Press*, 1981, **1**, 350.
6. Rathi A.K., Gawande M.B., Pechousek J., Tucek J., Aparicio C., Petr M., Tomanec O., Krikavova R., Travniecek Z., Varma R.S., Zboril R. Maghemite decorated with ultra-small palladium nanoparticles ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Pd}$ ): applications in Heck-Mizoroki olefination, Suzuki reaction and allylic oxidation of alkenes. *Green Chem.*, 2016, **18**, 2363–2373.
7. Yokoi T., Yoshioka M., Ima H., Tatsumi T. Diversification of RTH-Type Zeolite and Its Catalytic Application. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 9884–9887.
8. Pal N., Bhaumik A. Mesoporous materials: versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations. *RSC Adv.*, 2015, **5**(31), 24363–24391.
9. Samanta S., Mal N.K., Bhaumik A. Mesoporous Cr-MCM-41: An efficient catalyst for selective oxidation of cycloalkanes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **236**(1–2), 7–11.
10. Binks B.P. Particles as surfactants—similarities and differences. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, **7**(1–2), 21–41.
11. Crossley S., Faria J., Shen M., Resasco D.E. Solid Nanoparticles that Catalyze Biofuel Upgrade Reactions at the Water/Oil Interface. *Science*, 2010, **327**, 68–72.
12. Tan H., Zhang P., Wang L., Yang D., Zhou K. Multifunctional amphiphilic carbonaceous microcapsules catalyze water/oil biphasic reactions. *Chem. Commun.*, 2011, **47**(43), 11903–11905.
13. Li G.Y., Li N., Wang Z.Q., Li C.Z., Wang A.Q., Wang X.D., Cong Y., Zhang T. Synthesis of high-quality diesel with furfural and 2-methylfuran from hemicellulose. *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1958–1966.
14. Huang F., Li W., Lu Q., Zhu X. Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Bio-Oil and Related Model Aldehydes with  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ . *Chem. Eng. Technol.*, 2010, **33**(12), 2082–2088.
15. Thaiboonrod S., Milani A.H., Saunders B.R. Doubly crosslinked poly(vinyl amine) microgels: hydrogels of covalently inter-linked cationic microgel particles. *J. Mater. Chem. B*, 2014, **2**(1), 110–119.
16. Pinschmidt R.K. Polyvinylamine at Last. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2010, **48**, 2257–2283.
17. Wiese S., Spiess A.C., Richtering W. Microgel-Stabilized Smart Emulsions for Biocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 576–579.
18. Lyon L.A., Meng Z.Y., Singh N., Sorrell C.D., John A.S. Thermoresponsive microgel-based materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 865–874.
19. Tan K.H., Xu W., Stefka S., Demco D.E., Kharandiuk T., Ivasiv V., Nebesnyi R., Petrovskii V.S., Potemkin I.I., Pich A. Selenium-Modified Microgels as Bio-Inspired Oxidation Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**(29), 9791–9796.
20. Nebesnyi R., Ivasiv V., Pikh Z., Kharandiuk T., Shpyrka I., Voronchak T., Shatan A.B. Low Temperature Acrolein to Acrylic Acid Oxidation with Hydrogen Peroxide on Se-Organic Catalysts. *Chem. Chem. Technol.*, 2019, **13**(1), 38–45.

*References*

1. Beller M., Bolm C. Transition Metals for Organic Synthesis. *Wiley-VCH*, 2004, 437–439.
2. Szmant H.H. Organic Building Blocks of the Chemical Industry. *Wiley*, 1989, 347–349.

3. Leung T., James B.R., Dolphin D. Catalytic oxidation of hydrocarbons using iodosylbenzene in the presence of a ruthenium(III) porphyrin complex. *Inorg. Chim. Acta*, 1983, **79**, 180–181.
4. Pocklanova R., Rathi A.K., Gawande M.B., Datta K.K.R., Ranc V., Cepe K., Petr M., Varma R.S., Kvittek L., Zboril R. Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: Synthesis and Application in oxidation reactions under benign conditions. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2016, **424**, 121–127.
5. Sheldon R.A., Kochi J.K. Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds. *Academic Press*, 1981, **1**, 350.
6. Rathi A.K., Gawande M.B., Pechousek J., Tucek J., Aparicio C., Petr M., Tomanec O., Krikavova R., Travnicek Z., Varma R.S., Zboril R. Maghemite decorated with ultra-small palladium nanoparticles ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Pd}$ ): applications in Heck-Mizoroki olefination, Suzuki reaction and allylic oxidation of alkenes. *Green Chem.*, 2016, **18**, 2363–2373.
7. Yokoi T., Yoshioka M., Ima H., Tatsumi T. Diversification of RTH-Type Zeolite and Its Catalytic Application. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 9884–9887.
8. Pal N., Bhaumik A. Mesoporous materials: versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations. *RSC Adv.*, 2015, **5**(31), 24363–24391.
9. Samanta S., Mal N.K., Bhaumik A. Mesoporous Cr-MCM-41: An efficient catalyst for selective oxidation of cycloalkanes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **236**(1–2), 7–11.
10. Binks B.P. Particles as surfactants—similarities and differences. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, **7**(1–2), 21–41.
11. Crossley S., Faria J., Shen M., Resasco D.E. Solid Nanoparticles that Catalyze Biofuel Upgrade Reactions at the Water/Oil Interface. *Science*, 2010, **327**, 68–72.
12. Tan H., Zhang P., Wang L., Yang D., Zhou K. Multifunctional amphiphilic carbonaceous microcapsules catalyze water/oil biphasic reactions. *Chem. Commun.*, 2011, **47**(43), 11903–11905.
13. Li G.Y., Li N., Wang Z.Q., Li C.Z., Wang A.Q., Wang X.D., Cong Y., Zhang T. Synthesis of high-quality diesel with furfural and 2-methylfuran from hemicellulose. *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1958–1966.
14. Huang F., Li W., Lu Q., Zhu X. Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Bio-Oil and Related Model Aldehydes with  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ . *Chem. Eng. Technol.*, 2010, **33**(12), 2082–2088.
15. Thaiboonrod S., Milani A.H., Saunders B.R. Doubly crosslinked poly(vinyl amine) microgels: hydrogels of covalently inter-linked cationic microgel particles. *J. Mater. Chem. B*, 2014, **2**(1), 110–119.
16. Pinschmidt R.K. Polyvinylamine at Last. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2010, **48**, 2257–2283.
17. Wiese S., Spiess A.C., Richtering W. Microgel-Stabilized Smart Emulsions for Biocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 576–579.
18. Lyon L.A., Meng Z.Y., Singh N., Sorrell C.D., John A.S. Thermoresponsive microgel-based materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 865–874.
19. Tan K.H., Xu W., Stefka S., Demco D.E., Kharandiuk T., Ivasiv V., Nebesnyi R., Petrovskii V.S., Potemkin I.I., Pich A. Selenium-Modified Microgels as Bio-Inspired Oxidation Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**(29), 9791–9796.
20. Nebesnyi R., Ivasiv V., Pikh Z., Kharandiuk T., Shpyrka I., Voronchak T., Shatan A.B. Low Temperature Acrolein to Acrylic Acid Oxidation with Hydrogen Peroxide on Se-Organic Catalysts. *Chem. Chem. Technol.*, 2019, **13**(1), 38–45.

Надійшла до редакції 07.11.2024

## Catalytic Oxidation of Aromatic Aldehydes on Se-Modified Microgels

Anastasiia S. Pavliuk, Volodymyr V. Ivasiv, Roman V. Nebesnyi

*Lviv Polytechnic National University*

*12 S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine, e-mail: anastasiia.s.pavliuk@lpnu.ua*

The aim of this work is to investigate the catalytic activity of Se-modified microgels in the heterogeneous oxidation of aromatic aldehydes. The study tested heterogeneous systems with organic solvent-to-water volume ratios of 1 : 4, 1 : 1, and 4 : 1. The dependence of benzoic acid yield on reaction temperature was examined across a range from 20 °C to 60 °C. It was established that the synthesized selenium-modified microgel catalysts with a 3D polymer structure enable a benzoic acid yield of 87.0 % (with selectivity of 89.4 %) in the heterogeneous oxidation of benzaldehyde with hydrogen peroxide, at a benzene-to-water ratio of 1 : 1 and a reaction temperature of 50 °C. The catalytic oxidation processes of several aromatic aldehydes – benzaldehyde, cinnamaldehyde, anisaldehyde, and veratraldehyde – were studied in a biphasic organic solvent/water system. The oxidation of aromatic aldehydes resulted in valuable products for the pharmaceutical and cosmetic industries, including aromatic acids, mequinol, hydrocoumarin, and 3,4-dimethoxyphenol. The synthesized Se-containing microgel catalysts enable mild process conditions, high yields, and high selectivity, which enhance process efficiency, reduce environmental impact, and improve the quality of the final product.

**Keywords:** catalysis, oxidation processes, heterogeneous systems, aromatic aldehydes, microgel catalysts

УДК 544.022, 541.145

<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.041>

## Доповані неметалами наноструктури TiO<sub>2</sub>: одержання, стан допантів, властивості

Наталія І. Романовська, Петро А. Манорик

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України  
просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна, e-mail: nat.romanovska@gmail.com*

В даній роботі використано плавикову кислоту та гідрофторид амонію, як прекурсори фтору, та тиосечовину і сірчану кислоту, як прекурсори сірки та проведено порівняння фазового складу, морфології, текстури, електронної будови допованих неметалами наноструктур TiO<sub>2</sub>, розглянуто хімічний стан допантів в одержаних матеріалах та досліджено вплив зазначених факторів на фотокаталітичну активність в процесах фотодеградації складних органічних сполук на прикладі антибіотика тетрациклінового ряду - доксицикліну. Показано, що плавикова кислота та тиосечовина зумовлюють формування кристалічної фази анатазу, тоді як при низьких співвідношеннях гідрофториду амонію до бутоксида титану формується гетероструктури анатазу з брукітом, а при високих співвідношеннях сірчаної кислоти до бутоксида титану спостерігається формування кристалічної фази титаніл сульфату. Встановлено, що плавикова кислота зумовлює формування частинок пластинчастої морфології, а наявність сірчаної кислоти в золь-гель реакційній суміші приводить до формування частинок сфероїдальної морфології, які при невеликих співвідношеннях сірчаної кислоти до бутоксида титану формують нещільноагломеровані частинки сфероїдальної морфології, які сформовані з кристалітів анатазу. Досліджено фотокаталітичну активність кодованих наноструктур TiO<sub>2</sub> в процесі фотодеградації доксицикліну при опроміненні світлом УФ- та видимого діапазону та встановлено, що при опроміненні світлом УФ-діапазону активність, в основному, залежить від фазового складу і розмірів кристалітів, тоді як при опроміненні світлом видимого діапазону активність залежить від вмісту міжвузлових допантів, які підвищують чутливість матеріалів до видимого світла. Встановлено, що отримані в присутності гідрофториду амонію кодовані азотом, вуглецем і фтором наноструктури TiO<sub>2</sub> характеризуються наявністю поверхневих Ti-F груп та міжвузлового вуглецю і поверхневого карбонату, тоді як отримані в присутності тиосечовини кодовані вуглецем і сіркою TiO<sub>2</sub> наноструктури після гідротермальної обробки містять Ti-SH групи, які в результаті кальцинування при 450 °С окиснюються з утворенням міжвузлової сірки (S<sup>6+</sup>) та поверхневого сульфату.

**Ключові слова:** діоксид титану, допування, сірка, фтор, фотокаталіз, доксициклін

Матеріали на основі діоксида титану (TiO<sub>2</sub>) є одними з найбільш широко використовуваних фотокаталізаторів [1-3], завдяки поєднанню притаманних їм важливих властивостей, таких як здатність під дією квантів УФ-світла генерувати розділені заряди електрон/дірка (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>), реакційна здатність та хімічна стабільність, нетоксичність, біосумісність [1-3]. Фотокаталізатори на основі TiO<sub>2</sub> використовують для різних практичних застосувань, таких як фотокаталітичне очищення від забруднюючих речовин повітря та води [1-3], каталіз [1-2], фотоелектрокаталіз [1-2], фотокаталітичне одержання водню [2-5], та іншого «сонячного» палива [2-4], сонячні [2-4], та паливні [2] комірки, хімічні джерела струму [2, 4], фотовольтаїка [2, 5], суперконденсатори [2-4], поверхні, що мають антисептичні [4, 6, 7], протитуманні властивості [6] та здатні самоочищуватись [5, 6]. Незважаючи на те, що у TiO<sub>2</sub> є багато переваг, порівняно з іншими напівпровідниковими фотокаталізаторами, його широка заборонена зона (3.2 eV для анатазу) обмежує застосування TiO<sub>2</sub> УФ-областю електромагнітного спектру ( $\lambda \leq 387.5$  нм) [1-3], що негативно впливає на комерціалізацію TiO<sub>2</sub> фотокаталізаторів [2, 5]. Крім того, для TiO<sub>2</sub> є характерною швидка рекомбінація фотогенерованих носіїв заряду, яка знижує квантову ефективність фотокаталітичного процесу [1-3]. Найбільш фотокаталітично активна фаза анатазу є

термостабільною при температурах  $< 600\text{ }^\circ\text{C}$  і трансформується в рутил, що також обмежує його застосування [5, 6], тому основні зусилля щодо покращення властивостей  $\text{TiO}_2$  як фотокаталізатора спрямовані, перш за все, на зміни його оптичних властивостей в сенсі розширення діапазону його спектральної чутливості у видиму область для забезпечення його здатності генерувати пари електрон/дірка при опроміненні світлом видимого діапазону ( $\lambda > 400\text{ nm}$ ) [2, 5]. Не менш важливим є також забезпечення ефективного розділення фотогенерованих зарядів для уповільнення їх рекомбінації, яка істотно зменшує квантову ефективність використання світла і є однією з головних вад  $\text{TiO}_2$  як фотокаталізатора [2, 5]. Для підвищення квантової ефективності важливим також є забезпечення максимального поглинання падаючих на поверхню фотокаталізатора  $\text{TiO}_2$  квантів світла, що досягається варіюванням морфології частинок [2, 5]. На сьогодні, для усунення цих недоліків і розширення сфер практичного застосування  $\text{TiO}_2$  запропоновано ряд підходів, у кожного з яких є свої переваги та недоліки [1-6]. Зокрема, запропоновано сенсibilізацію барвниками, допування катіонами металів, неметалами, формування гетероструктур (гетеропереходів), що складаються з двох і більше напівпровідників (оксидів та/або сульфідів) з різною шириною забороненої зони, формування композитів  $\text{TiO}_2$  з наночастинками благородних металів й напівпровідників, з вуглецевими матеріалами різної морфології (нанотрубками, графеном тощо), з квантовими точками, а також різні варіанти поєднання цих методів [1-6]. Серед існуючих підходів допування та кодопування  $\text{TiO}_2$  неметалами, такими як C, N, S, F, є набагато ефективнішим порівняно з іншими методами, оскільки допування неметалами не тільки забезпечує зміщення краю смуги поглинання у видиму область, але й зменшує рекомбінацію  $e^-$  та  $h^+$  [3-5, 8-9], тому цей підхід розглядається як один із самих перспективних [3-5, 8-9]. Основна ідея допування  $\text{TiO}_2$  неметалами полягає у зміщенні його оптичного поглинання з ультрафіолетової (290-400 nm) у видиму область (400-700 nm), а також у створенні в  $\text{TiO}_2$  центрів захоплення  $e^-$  та  $h^+$  або поверхонь, на яких відбувається їх розділення [2-5]. Кодопування  $\text{TiO}_2$  неметалами надає додаткові переваги у цій царині завдяки можливості одночасного модифікування валентної зони та зони провідності [5].

Згідно сучасних уявлень, допування неметалами може бути замісним (заміщення кисню або титану в ґратці), міжвузловим (атом допанту зв'язаний з атомом титану через атом (або атоми) кисню в ґратці, змішаним (замісне з міжвузловим), а також поверневим (карбонат та сульфат йони на поверхні).

В даній роботі представлені результати синтезу кодопованих неметалам наноструктур  $\text{TiO}_2$  (НМ- $\text{TiO}_2$ ) та їх основні характеристики, а саме фазовий склад, морфологія, адсорбційні та спектральні характеристики та їх фотокаталітична активність в процесах деградації складних органічних сполук при опроміненні світлом видимого, а також ультрафіолетового діапазону. Окремо розглянуто хімічний стан допантів в синтезованих матеріалах та перетворення в процесі синтезу та постсинтетичної обробки.

### **Експеримент**

Синтез кодопованих наноструктур  $\text{TiO}_2$  проводили гідротермальним золь-гель методом з наступним кальцинуванням. Як джерело фтору використовували  $\text{HF}$  [10],  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  [11], а як джерело сірки використовували тиосечовину [12] та сірчану кислоту [13]. Зразки маркували (X)  $\text{C}, \text{F}_{\text{HF}}-\text{TiO}_2$  ( $\text{T}_1/\text{T}_2$ ), (X)  $\text{C}, \text{N}, \text{F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}-\text{TiO}_2$  ( $\text{T}_1/\text{T}_2$ ), (X)  $\text{C}, \text{S}_{\text{TU}}-\text{TiO}_2$  ( $\text{T}_1/\text{T}_2$ ), (X)  $\text{C}, \text{S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}-\text{TiO}_2$  ( $\text{T}_1/\text{T}_2$ ), де X – мольне

співвідношення прекурсорів допантів (HF, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)/Ti(OBu)<sub>4</sub>, а T<sub>1</sub> - температура гідротермальної обробки, T<sub>2</sub> - температура кальцинування.

Фазовий склад синтезованих матеріалів досліджували на рентгенівському дифрактометрі «D8 ADVANCE» («Bruker») з CuK<sub>α</sub>-випромінюванням ( $\lambda = 1.54184$  нм) в діапазоні кутів  $2\theta = 10-80^\circ$  з кроком  $2\theta = 0.05^\circ$  та накопиченням сигналу протягом 3 сек/крок. Положення піків визначали з точністю  $2\theta = 0.03^\circ$  з врахуванням неточності юстування приладу, що визначалось за положенням внутрішнього еталону (кремній з періодом ґратки  $a = 0.54307$  нм). Розмір кристалітів анатазу розраховували за рівнянням Дебая-Шеррера. Вміст кристалічної фази анатазу розраховували методом порівняння площі рефлексу зразка з відомим вмістом кристалічної фази з площею рефлексу досліджуваного зразка. Вміст рутилу розраховували за методикою, описаною в [11-13].

Для дослідження морфології синтезованих матеріалів методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) готували суспензію порошку в етанолі, яку дозатором наносили на латунні столики, висушували на повітрі і напиляли на поверхню зразків золото. Електронні мікрофотографії реєстрували на скануючому електронному мікроскопі JSM-6060 LA («JEOL») при прискорюючій напрузі 30 кВ.

Для дослідження морфології синтезованих матеріалів методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) суспензію зразка в етанолі піддавали УЗ-обробці протягом 30 хв, потім мікродозатором наносили на мідні сіточки, покриті аморфною вуглецевою плівкою, і висушували на повітрі. Мікрофотографії ПЕМ отримували на мікроскопі JEM 1230 («JEOL») при прискорюючій напрузі 100 кВ.

Структурні властивості одержаних зразків досліджували об'єметричним методом адсорбції азоту при 77 К, використовуючи аналізатор пористих матеріалів «Sorptomatic-1990». В роботі ізотерми адсорбції/десорбції азоту представлені як залежності об'єму адсорбату ( $V_{\text{адс}}$ ), який поглинуто зразком, від відносного тиску його парів ( $p/p_s$ ). Адсорбційні параметри синтезованих матеріалів визначали порівняльним методом *t-plot* з використанням стандартних ізотерм для непористих речовин (об'єм мікропор  $V_{\text{мікро}}$  та мезопор  $V_{\text{мезо}}$ , питома поверхня мезопор  $S_{\text{мезо}}$ ). Загальну питому поверхню  $S_{\text{БЕТ}}$  оцінювали за рівнянням БЕТ. Розмір мезопор визначали методом Барнетта-Джонейра-Халенди (ВЈН). Перед вимірюванням зразки дегазували протягом тривалого часу при заданій температурі (120, 180, 320, 450 °С).

ІЧ-спектри реєстрували на спектрометрі SPECTRUM ONE (Perkin Elmer), в таблетках KBr зі співвідношенням зразок / KBr  $\sim 1 / 100$ .

Спектри дифузного відбиття реєстрували на спектрофотометрі Evolution 600 («Thermoscientific») в діапазоні 200-900 нм. Спектри поглинання розчинів реєстрували на спектрофотометрі Specord 210 («Analytic Jena») в діапазоні 200-1100 нм.

Термограми зразків одержували на дериватографі Shimadzu DTG-60H. Досліджуваний зразок змішували з  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  і нагрівали на повітрі зі швидкістю 10 °С/хв від кімнатної до 800 °С.

Аналіз летких продуктів десорбції проводили шляхом нагріванні кварцової ампули, з'єднаної з квадрупольним мас-спектрометром (MX7304A («SELMi»)) з йонізацією електронів 70 еВ. Зразок нагрівали рівномірно зі швидкістю 14 °С/хв від 14 до 800 °С і реєстрували мас-спектри газової фази. Результати дослідження представлені у вигляді ТПД-МС профілів в координатах «інтенсивність сигналу в мас-спектрі – температура» при заданому співвідношенні маса / заряд ( $m/z$ ).

Спектри рентгенфотоелектронної спектроскопії реєстрували на спектрометрі ESCALAB 250Xi («Thermo Scientific»), обладнаному монохроматичним  $AlK_{\alpha}$  рентгенівським джерелом ( $h\nu = 1486.68$  eV). Зразки попередньо відкачували у вакуумі протягом доби до досягнення в камері тиску  $5\text{-}8 \cdot 10^{-10}$  мбар. Спектри високого розділення реєстрували при енергії пропускання аналізатора 20 eV, який забезпечує спектральне розділення 0.5 eV.

Спектри ЯМР на ядрах  $^{19}F$  реєстрували на спектрометрі Bruker Avance II MAS II 400MHz (Bruker, Germany) при частоті 100 МГц. Для отримання  $^{19}F$  ЯМР спектрів суспензії порошків зразків в розчині КОН змішували з дейтерованим диметилсульфоксидом в об'ємному співвідношенні 1÷5.

Вміст вуглецю, водню, азоту визначали на елементному C,H,N-аналізаторі Carlo Erba 1106.

### *Дослідження фотокаталітичної активності зразків*

0.010 г зразка суспендували в 10 мл водного розчину доксицикліну ( $5.0 \cdot 10^{-5}$  М), і залишали на ніч для встановлення сорбційної рівноваги. Суспензії зразків опромінювали світлом ультрафіолетового діапазону ( $\lambda = 365$  нм) люмінесцентною лампою Delux 26W та видимого діапазону LED лампою Maxus 8 W, обладнаною світлофільтром, який пропускає світло з  $\lambda > 400$  нм, з інтенсивністю випромінювання біля поверхні суспензії відповідно  $0.05$  мВт/см<sup>2</sup> і  $2$  мВт/см<sup>2</sup>, яку визначали за допомогою 91150V Reference Cell and Meter (Newport) на відстані 40 см, що відповідає відстані від лампи до поверхні суспензії. Через визначені проміжки часу після опромінювання відбирали аліквоту суспензії, центрифугували протягом 20 хв, і реєстрували спектри поглинання розчинів в діапазоні 200-1100 нм.

### *Результати та їх обговорення*

#### *Фазовий склад, морфологія та текстура кодованих неметалами наноструктур $TiO_2$*

Використання різних прекурсорів допанів при синтезі наноструктур НМ- $TiO_2$ , як правило, призводить до формування кристалічної фази анатазу, але вміст фази та розміри кристалітів залежать від прекурсорів неметалів та умов синтетичної та постсинтетичної обробки.

Показано, що в присутності HF золь-гель реакційній суміші (ЗГРС) формується кристалічна фаза анатазу (рис. 1 а), але характеристичний рефлекс (200) звужується, а характеристичний рефлекс (004) уширюється, відносно недопованого анатазу, що свідчить про формування в присутності HF наноструктур  $TiO_2$  у вигляді пластинок з високим вмістом високоенергетичних граней (001) [14]. Після кальцинування при  $450$  °C (рис. 1 б) зменшується ширина рефлексу (004) і зростає інтенсивність інших характеристичних рефлексів анатазу. Крім того, в некальцинованих зразках зафіксовано утворення невеликої кількості  $TiOF_2$  (JCPDS 08-0060) (рис. 1 в), який руйнується в процесі кальцинування (рис. 1 г). Розміри кристалітів анатазу практично не змінюються. Виходячи з викладеного можна вважати, що використання плавикової кислоти при синтезі  $TiO_2$  дозволяє отримувати наноструктури пластинчастої морфології, яка формується завдяки блокуванню росту кристалу уздовж осі (001) фторид-іоном [15] Разом з тим, висока токсичність і леткість HF зумовлює пошук нових підходів до одержання подібних наноструктур  $TiO_2$ , але використовуючи фториди, наприклад фториди та гідрофториди амонію.

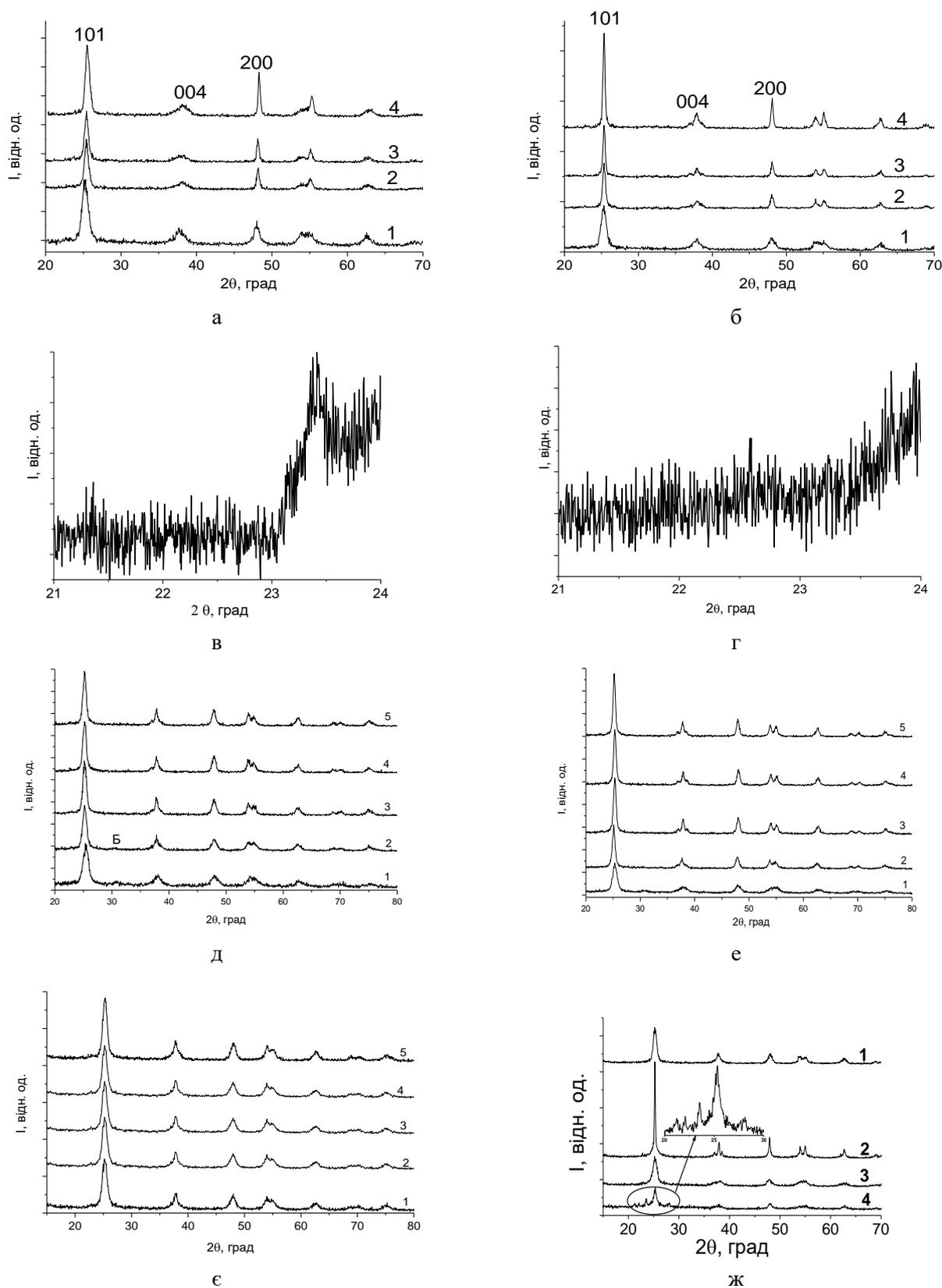
В дифрактограмах зразків, отриманих з ЗГРС в присутності  $NH_4F \cdot HF$ , спостерігається набір характеристичних рефлексів, які можна віднести до кристалічної фази анатазу (JCPDS 21-1272), але в дифрактограмах зразків (0)C- $TiO_2(180/0)$  (рис. 1 д, крива 1) та (0.05) C,N, $F_{NH_4F \cdot HF}$ - $TiO_2(180/0)$

(рис. 1 д, крива 2) спостерігається поява рефлексу при  $30.6^\circ$ , який можна віднести до кристалічної фази брукіту (JCPDS29-1360). Ширина характеристичних рефлексів при збільшенні  $X$  зменшується, тоді як інтенсивність зростає. Розраховані за рівнянням Дебая-Шеррера розміри кристалітів зростають від 8 до 12 нм, тоді як вміст кристалічної фази анатазу досягає близько 55 % (табл. 1). Після кальцинування зразків при  $450^\circ\text{C}$  спостерігається зменшення ширини та зростання інтенсивності характеристичних рефлексів (рис. 1 е). Розміри кристалітів зростають від 10 до 17 нм, а вміст анатазу досягає 90-95 % (табл. 1). В той же час, в  $(0)\text{C-TiO}_2(180/450)$  (рис. 1 е, крива 1) зберігається 15 % брукіту, а вміст анатазу зростає до 80 % і зростають розміри кристалітів (табл. 1), а в  $(0.05)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/450)$  (рис. 1 е, крива 2) зростає вміст анатазу до 95 % і розміри кристалітів до 16 нм, а брукіт не ідентифікується (табл. 1). Як видно з табл. 1, в  $(X)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/T_k)$  із зростанням  $X$ , як і в результаті кальцинування, вміст анатазу і розміри кристалітів практично не змінюються, а фаза брукіту утворюється лише за відсутності фториду в РС або при  $X \leq 0.05$ . Це можна пояснити впливом фторид-іонів, оскільки, як відомо, фторид-йони стримують формування кристалічної фази брукіту [16], [17], каталізують перетворення брукіту в анатаз і зумовлюють посилення росту кристалітів анатазу шляхом адсорбції на поверхні  $\text{TiO}_2$  [18]. Звідси видно, що використання невеликих концентрацій фториду в РС все ж дозволяє отримати доповані фтором гетеронаноструктури (A/B)  $\text{TiO}_2$ .

Введення тіосечовину в ЗГРС при синтезі наноструктур  $\text{TiO}_2$  зумовлює формування кристалічної фази анатазу (рис. 1 є) з розміром кристалітів 9-11 нм, що може бути зумовлено зменшенням кількості місткових ацетатних груп, які, як відомо [19], [20], блокують процес кристалізації анатазу і утворення нових сірку- і вуглецьвмістних містків. Вміст кристалічної фази анатазу (A, %) в зразку  $(0)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ , становить 85 %, а при зростанні  $X$  вміст анатазу зменшується з 95 % ( $X = 0.17$ ) до 65 % в ( $X = 0.67$ ) (табл. 1). Зменшення A, % в  $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$  зі зростанням  $X$  можна пояснити збільшенням в кількості допантів (C, S), які формують структуру модифікованого ацетатом аморфного титан оксидного полімеру (МААТП) в складі, наприклад, ацетатних, ольних або сульфатних (чи інших) груп на стадії золь-гель і ГТО. Частковий розклад МААТП в процесі кальцинування призводить до утворення ниток аморфного титаноксидного полімеру, з якого в результаті конденсації і кристалізації утворюється анатаз.

В присутності сірчаної кислоти спостерігається утворення кристалічної фази анатазу (JCPDS № 21-1272) (рис. 1 ж, крива 1-3), а при  $X = 0.96$  крім того, для зразка  $(0.96)\text{C,S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2(120/370)$  (рис. 1 ж, крива 4 (врізка)) в дифрактограмі наявні рефлекси, які можна віднести кристалічної фази титаніл сульфату ((JCPDS № 14-0503), яка, ймовірно, утворена в результаті взаємодії надлишку сірчаної кислоти з  $\text{Ti-OH}$  групами [13], які утворюються в процесі гідролізу прекурсора титану, з утворення в процесі ГТО та кальцинування  $\text{TiOSO}_4$ . Утворення титаніл сульфату в зразках з меншим  $X$  також можливе, але в дифрактограмах він погано детектується через невеликий вміст кристалічної складової.

Таким чином, використання фтор- та сірчувмісних сполук в золь-гель синтезі допованих неметалами наноструктур  $\text{TiO}_2$  зумовлює формування кристалічної фази анатазу з розмірами кристалітів близько 10 нм, але в присутності гідрофториду амонію можливе утворення гетероструктур складу анатаз/брукіт, а перевищення оптимального співвідношення прекурсорів  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ti}(\text{OBu})_4$  призводить до утворення кристалічної фази титаніл сульфату.



**Рис. 1.** Дифрактограми зразків  $(X)C,F_{HF}-TiO_2(180/0)$  (а) та  $(X)C,F_{HF}-TiO_2(180/450)$  (б), де  $X = 0$  (1); 0.62 (2); 0.92 (3); 1.54 (4), та свіжесинтезованого зразка (1.54)  $C,F_{HF}-TiO_2(180/0)$  (в) і після кальцинування (1.54)  $C,F_{HF}-TiO_2(180/450)$  (г), записані при малій швидкості сканування; зразків  $(0)C-TiO_2(180/0)$  (д) (1) та  $(X)C,N,F_{NH_4F}-HF-TiO_2(180/0)$  (д) при  $X$ : 0.05 (2); 0.11 (3); 0.16 (4); 0.21 (5) та зразків  $(0)C-TiO_2(180/450)$  (е) (1) та  $(X)C,N,F_{NH_4F}-HF-TiO_2(180/450)$  (е) при  $X$ : 0.05 (2); 0.11 (3); 0.16 (4); 0.21 (5); зразків  $(X)C,S_{TU}-TiO_2(120/450)$  (е) при  $X = 0$  (1); 0.17(2); 0.33(3); 0.50(4); 0.67(5); зразків  $(X)C,S_{H_2SO_4}-TiO_2(120/370)$  (ж) при  $X = 0$  (1); 0.32 (2); 0.64 (3); 0.96 (4)

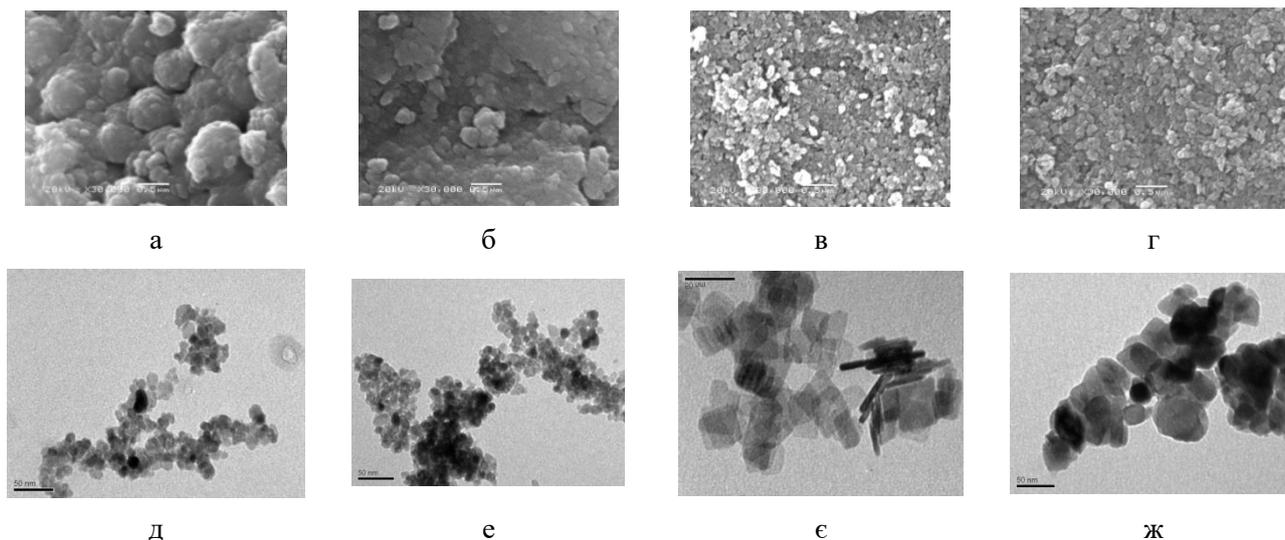
Таблиця 1. Фазовий склад та розміри кристалітів NM-TiO<sub>2</sub> до та після кальцинування

	180/0		180/450	
	A, %	d, нм	A, %	d, нм
$X=HF/ Ti(BuO)_4$				
(0)C,F <sub>HF</sub> -TiO <sub>2</sub>	61	10	48	14
(0.62)C,F <sub>HF</sub> -TiO <sub>2</sub>	48	15	50	20
(0.92)C,F <sub>HF</sub> -TiO <sub>2</sub>	50	14	57	24
(1.23)C,F <sub>HF</sub> -TiO <sub>2</sub>	65	13	64	23
(1.54)C,F <sub>HF</sub> -TiO <sub>2</sub>	68	13	70	23
$X=NH_4F \cdot HF/ Ti(BuO)_4$				
(0)C -TiO <sub>2</sub> (180/0)	65 (15 Б)	8	80 (15 Б)	10
(0.05) C,N,F <sub>NH4F·HF</sub> -TiO <sub>2</sub>	52 (5 Б)	10	95	16
(0.11) C,N,F <sub>NH4F·HF</sub> -TiO <sub>2</sub>	55	12	92	15
(0.16) C,N,F <sub>NH4F·HF</sub> -TiO <sub>2</sub>	55	12	90	16
(0.21) C,N,F <sub>NH4F·HF</sub> -TiO <sub>2</sub>	55	12	90	17
$X=TU/ Ti(BuO)_4$				
(0) C,S <sub>TU</sub> -TiO <sub>2</sub> (120/450)			85	9
(0.17) C,S <sub>TU</sub> -TiO <sub>2</sub> (120/450)			95	10
(0.33) C,S <sub>TU</sub> -TiO <sub>2</sub> (120/450)			90	10
(0.50) C,S <sub>TU</sub> -TiO <sub>2</sub> (120/450)			75	11
(0.67) C,S <sub>TU</sub> -TiO <sub>2</sub> (120/450)			65	11
$X=H_2SO_4/ Ti(BuO)_4$				
(0) C,S <sub>H2SO4</sub> -TiO <sub>2</sub> (120/370)			50	11
(0.32) C,S <sub>H2SO4</sub> -TiO <sub>2</sub> (120/370)			95	40
(0.48) C,S <sub>H2SO4</sub> -TiO <sub>2</sub> (120/370)			30	10
(0.64) C,S <sub>H2SO4</sub> -TiO <sub>2</sub> (120/370)			30	10
(0.80) C,S <sub>H2SO4</sub> -TiO <sub>2</sub> (120/370)			20	8
(0.96) C,S <sub>H2SO4</sub> -TiO <sub>2</sub> (120/370)			20	8

Морфологія NM-TiO<sub>2</sub> залежить від прекурсорів допантів, його концентрації та умов синтезу і постсинтетичної обробки.

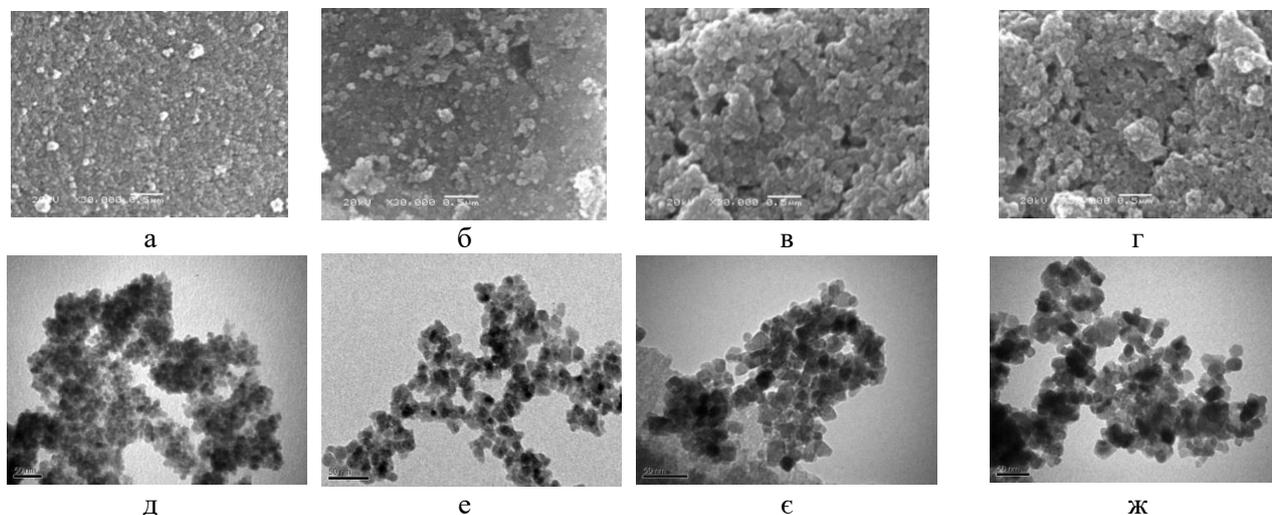
Показано, що в процесі ГТО без прекурсора фтору утворюються частинки сфероїдальної морфології з середнім діаметром близько 650 нм (рис. 2 а, б), тоді як в присутності HF в РС формуються сферичні частинки з розміром зерен 25-30 нм, які формують неоднорідні агрегати (рис. 2 в, г). Згідно даних ПЕМ (рис. 2 д, е) за відсутності HF в РС формуються сферичні частинки з середнім діаметром 10 нм, тоді як в присутності HF (рис. 2 є, ж) утворюються однорідні пластинки розміром ~ 30×30 нм квадратної форми, які, ймовірно, є фасетними наноструктурами діоксиду титану з відкритими (001) гранями, а після кальцинування їх форма змінюється до сфероподібної.

В ПЕМ зображенні синтезованих зразків спостерігається наявність сферичних частинок з середнім діаметром 8 нм в зразку (0)C-TiO<sub>2</sub>(180/0) (рис. 3 д), а після кальцинування їх розміри в (0)C-TiO<sub>2</sub>(180/450) збільшуються до 9 нм і з'являються квадратні частинки з розмірами 12×12 нм (рис. 3 е). Додавання в РС NH<sub>4</sub>F·HF і збільшення X в поєднанні з ГТО зумовлює невелике зростання в зразках (X)C,N,F<sub>NH4F·HF</sub>-TiO<sub>2</sub>(180/0) для X=0.05 (рис. 3 є) розмірів частинок TiO<sub>2</sub> як сфероїдальних (14-16 нм), так і квадратних (14×14-15×14 нм). Після кальцинування цих зразків (рис. 3 ж) в (X)C,N,F<sub>NH4F·HF</sub>-TiO<sub>2</sub>(180/450) зростають розміри частинок прямокутної форми з оплавленими краями.



**Рис. 2.** Мікрофотографії SEM (а-г) та TEM (д-ж) свіжосинтезованих (0) C-TiO<sub>2</sub> (180/0) (а, д), (1.54)C,FHF-TiO<sub>2</sub>(180/0) (в, е) і кальцинованих зразків (0)C-TiO<sub>2</sub> (180/450) (б, е), (1.54) C,FHF-TiO<sub>2</sub> (180/450) (г, ж)

Розміри частинок сфероїдальної морфології (рис. 3 в) також зростають для  $X = 0.05-0.21$  від 14 до 22 нм. З одержаних SEM та ПЕМ результатів (рис. 3) видно, що додавання NH<sub>4</sub>F·HF в ЗГРС при синтезі наноструктур TiO<sub>2</sub> дозволяє регулювати розміри і форму частинок з розмірами менше 100 нм шляхом зміни концентрації фтормісних сполук та наступної постсинтетичної обробки і кальцинування.



**Рис. 3.** SEM (а-г) та TEM (д-ж) зображення зразків ( $X$ ) C,N,F<sub>NH<sub>4</sub>F·HF</sub>-TiO<sub>2</sub> (180/T<sub>к</sub>) після ГТО (а, в, д, е) та кальцинування при 450 °С (б, г, е, ж): (0)C-TiO<sub>2</sub> (180/T<sub>к</sub>) (а, б, д, е);  $X = 0.05$  (в, г, е, ж)

У ПЕМ зображеннях зразка (0) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/450) (рис. 4 а) спостерігаються сферичні частинки із середнім діаметром 9 нм, що узгоджується з результатами, розрахованими з рівняння Дебая-Шеррера (табл. 1). Присутність TU в РС обумовлює формування частинок кубичної і еліпсоїдної форми із середнім розміром 9 нм ( $X = 0.17; 0.33; 0.67$ , рис. 4 б, в, г), що дещо відрізняється від даних РФА (табл. 1), а відмінності обумовлені тим, що рівняння Дебая-Шеррера точніше описує сферичні частинки.

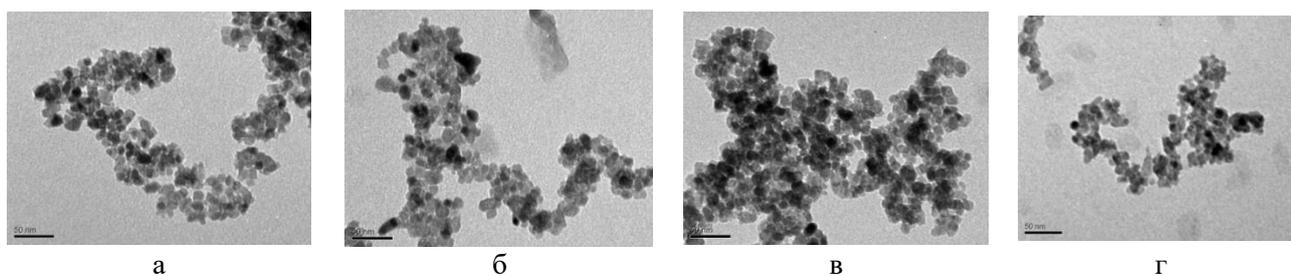


Рис. 4. ПЕМ зображення зразків ( $X$ )  $C,S_{TU}-TiO_2$  (120/450) при  $X = : 0$  (а); 0.17 (б); 0.33 (в); 0.67 (г)

З мікрофотографій СЕМ видно, що в РС без сірчаної кислоти утворюються сферичні частинки (рис. 5 а) з середнім розміром 60 нм. Додавання  $H_2SO_4$  в РС зумовлює збільшення середнього розміру сферичних частинок в  $(X)C,S_{H_2SO_4}-TiO_2(120/370)$  до 105 нм при  $X = 0.32$  (рис. 5 б), до 580 нм при  $X = 0.64$  (рис. 5 в), а при підвищенні  $X \geq 0.80$  утворюються склоподібні частинки, розміри яких знаходяться в мікрометровому діапазоні ( $X = 0.96$ , рис. 5 г). Згідно даних ПЕМ (рис. 5 д), середній розмір кристалітів при  $X = 0$  досягає 11 нм. Наявність сірчаної кислоти в ЗГРС зумовлює формування частинок сфероїдальної форми з середнім діаметром близько 96 нм, утворених з дрібних нещільно агрегованих кристалітів з середнім діаметром близько 10 нм в зразку (0.32)  $C,S_{H_2SO_4}-TiO_2$  (120/370) (рис. 5 е). Збільшення  $X$  в ЗГРС до 0.48 призводить до зростання діаметру сферичних утворень до 170 нм і зменшення діаметра кристалітів до 8 нм (рис. 5 е), що, ймовірно, обумовлено наявністю сульфатних груп в аморфному титаноксидному гелі, які сповільнюють процес росту кристалітів [21]. Підвищення  $X$  в ЗГРС до 0.64 зумовлює формування сферичних частинок з середнім діаметром 470 нм, які покриті шаром аморфного матеріалу (рис. 5 е), а подальше збільшення  $X$  призводить до руйнування сферичних частинок і формування дрібних безформених частинок які покриті шаром аморфної фази, ймовірно, сумішшю аморфної і кристалічної фаз титанілсульфату (при  $X = 0.96$ , рис. 5 ж).

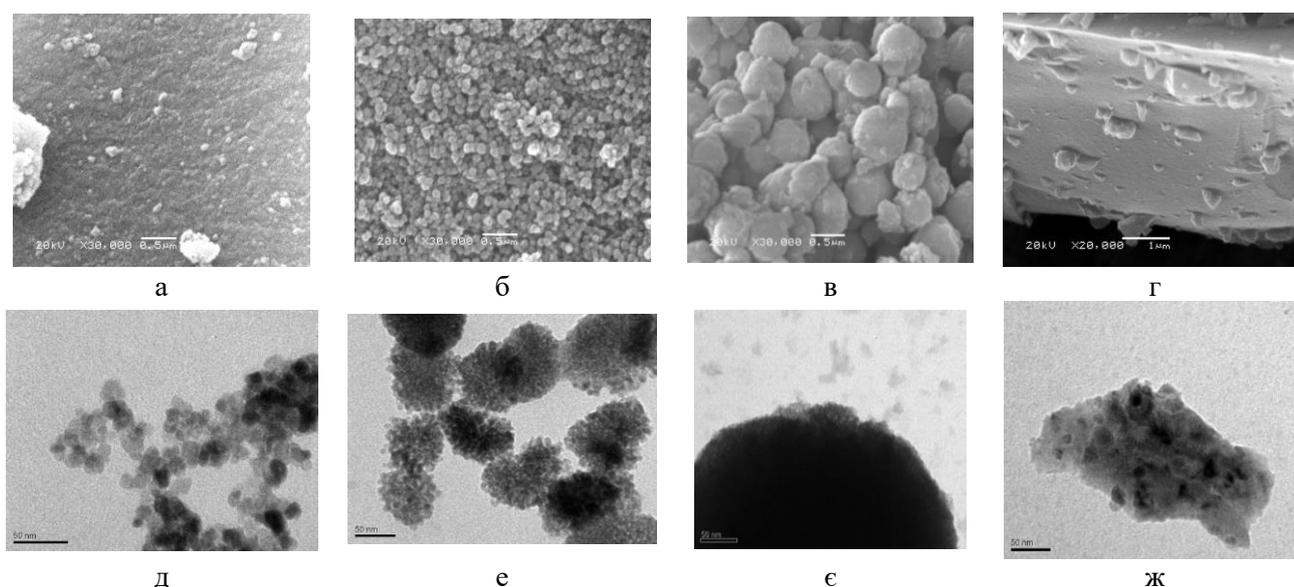
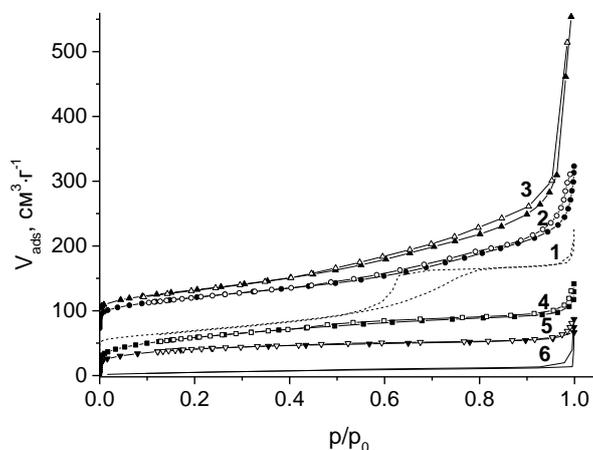


Рис. 5. СЕМ (а-г) і ПЕМ (д-ж) зображення зразків ( $X$ )  $C,S_{H_2SO_4}-TiO_2$  (120/370) при  $X = : 0$  (а, д); 0.32 (б, е); 0.64 (в, є); 0.96 (г, ж)

Показано, що додавання  $NH_4F \cdot HF$  в ЗГРС при зростанні  $X$ , як і кальцинування, зумовлюють зменшення  $S_{BET}$  і  $S_{mezo}$  і збільшення  $d_{mezo}$ , порівняно зі зразком, синтезованим в тих же умовах, але без додавання сполук фтору (табл. 2).

Варіювання співвідношення  $X$  в РС з наступною ГТО та кальцинуванням при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  призводить до істотних змін параметрів пористої структури синтезованих в присутності тіосечовини матеріалів  $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$  (табл. 2). Додавання TU в РС призводить до збільшення  $S_{\text{мезо}}$ ,  $S_{\text{БЕТ}}$  та  $d_{\text{мезо}}$  без зміни  $V_{\text{адс}}$  в  $(0.17)\text{ C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ , тоді як збільшення  $X$  в РС до  $0.33$  призводить до збільшення  $d_{\text{мезо}}$ ,  $V_{\text{адс}}$  і  $S_{\text{БЕТ}}$  в  $(0.33)\text{ C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$  (табл. 2). Збільшення співвідношення  $X$  в ЗГРС до  $0.67$  призводить до зменшення  $d_{\text{мезо}}$  і  $V_{\text{адс}}$  в  $(0,67)\text{ C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ , порівнянно з  $(0.33)\text{ C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ , хоча  $S_{\text{БЕТ}}$  не змінюється, однак, величина  $S_{\text{мезо}}$  стає значно більшою, ніж відповідні величини для  $(0.33)\text{ C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$  (табл. 2).

Аналіз текстурних характеристик зразків  $(X)\text{C,S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2(120/370)$  (табл. 2) показує, що в процесі ГТО золю і кальцинування гелю, модифікованого ацетатом (карбонатом) і сульфатом титаноксидного полімеру, утворюється мікро-мезопористий матеріал. Ізотерму зразка  $(0)\text{ C,S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2(120/370)$  (рис. 6, крива 1), отриманого з ЗГРС без  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , можна віднести до IV типу (табл. 2), в якому пори утворені пустотами між кристалітами анатазу (рис. 5 д). Ізотерму зразка  $(0.32)\text{C,S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2(120/370)$  (рис. 6, крива 2), отриманого в присутності сірчаної кислоти, можна також віднести до IV типу, проте,  $d_{\text{мезо}}$  суттєво зменшується, порівнянно зі зразком, отриманим при  $X = 0$ . Величини текстурних характеристик для зразка істотно змінюються (табл. 2), а саме збільшується  $S_{\text{зовн}}$ ,  $S_{\text{БЕТ}}$ ,  $S_{\text{мезо}}$  і  $V_{\text{адс}}$ , зменшується  $d_{\text{мезо}}$ , а мезопори меншого діаметру утворені нещільно агломерованими кристалітами анатазу, які утворюють сфероїдальні частки, тоді як мезопори (порожнини) більшого розміру сформовані такими частинками (рис. 5 е). Збільшення  $X$  в ЗГРС до  $0.48$  приводить до збільшення  $S_{\text{зовн}}$ ,  $S_{\text{БЕТ}}$ ,  $V_{\text{адс}}$  та зменшення  $d_{\text{мезо}}$ , а пори в зразку утворюються з сфероїдальних частинок, сформованих з агрегованих кристалітів, що може бути зумовлено частковим заміщенням частини ацетатних груп на сульфатні і формування титаноксидного полімеру, модифікованого сульфатом. При підвищенні  $X$  в ЗГРС до  $0.64$  формується зразок, ізотерму якого можна віднести до I типу, характерного для мікропористих матеріалів (рис. 6, крива 3), та збільшується  $S_{\text{БЕТ}}$ , а  $S_{\text{зовн}}$  та  $V_{\text{адс}}$  зменшується (табл. 2). Подальше збільшення  $X$  в ЗГРС до  $0.96$  призводить до формування непористого зразка, ізотерму якого можна віднести до II типу (рис. 6, крива 4), та зменшення  $S_{\text{БЕТ}}$ , можливо, внаслідок зміни рН в ЗГРС до величин, при яких утворюється переважно титаніл сульфату.



**Рис. 6.** Ізотерми ад/десорбції зразків  $(X)\text{C,S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2(120/370)$  при  $X = : 0$  (1);  $0.32$  (2);  $0.48$  (3);  $0.64$  (4);  $0.80$  (5);  $0.96$  (6)

Таблиця 2. Текстурні характеристики синтезованих зразків НМ- $\text{TiO}_2$ 

Зразок	$V_{\text{mi}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$d_{\text{meso}}$ , нм	$S_{\text{meso}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$S_{\text{ext}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{tot}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$
(0)C- $\text{TiO}_2$ (180/0)	0.003	6.7	125	20	165	0.2581
(0)C- $\text{TiO}_2$ (180/450)	0.008	7.6	65	20	110	0.2163
(0,05)C,N,F <sub>NH4F</sub> ·HF- $\text{TiO}_2$ (180/0)	0.001	6.8	90	20	130	0.2183
(0,05)C,N,F <sub>NH4F</sub> ·HF- $\text{TiO}_2$	0.005	9.7	30	30	85	0.2224
(0,11)C,N,F <sub>NH4F</sub> ·HF- $\text{TiO}_2$	0.004	14.6	10	35	65	0.2222
(0) C, <sub>STU</sub> - $\text{TiO}_2$ (120/450)	-	5.5	55		115	0.19
(0,17) C, <sub>STU</sub> - $\text{TiO}_2$ (120/450)	-	6.0	90		120	0.19
(0,33) C, <sub>STU</sub> - $\text{TiO}_2$ (120/450)	-	6.4	70		130	0.22
(0,67) C, <sub>STU</sub> - $\text{TiO}_2$ (120/450)	-	5.7	110		130	0.20
(0) C, <sub>S<sub>H2SO4</sub></sub> - $\text{TiO}_2$ (120/370)	-	5.5	90	10	140	0.21
(0,32) C, <sub>S<sub>H2SO4</sub></sub> - $\text{TiO}_2$ (120/370)	-	4.4	65	95	190	0.35
(0,48) C, <sub>S<sub>H2SO4</sub></sub> - $\text{TiO}_2$ (120/370)	-	3.4	70	100	200	0.74
(0,64) C, <sub>S<sub>H2SO4</sub></sub> - $\text{TiO}_2$ (120/370)	-	- (1.6)	-	20	215	0.15
(0,80) C, <sub>S<sub>H2SO4</sub></sub> - $\text{TiO}_2$ (120/370)	-	-	-	10	150	0.09
(0,96) C, <sub>S<sub>H2SO4</sub></sub> - $\text{TiO}_2$ (120/370)	-	-	-	20	25	0.02

Таким чином, без  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в ЗГРС в процесі ГТО золю та кальцинування гелю утворюється мікрomezопористий матеріал. Зі збільшенням  $X$  спостерігається поступове перетворення мікрomezопористого матеріалу ( $X = 0$ ) в переважно мезопористий ( $X = 0.32; 0.48$ ), потім мікропористий ( $X = 0.64; 0.80$ ), що можна пояснити формуванням аморфної оболонки, ймовірно, з титаніл сульфату, на поверхні сферичних структур, тоді як при високих  $X$  ( $X = 0.96$ ) формується непористий матеріал, який утворений з титаніл сульфату.

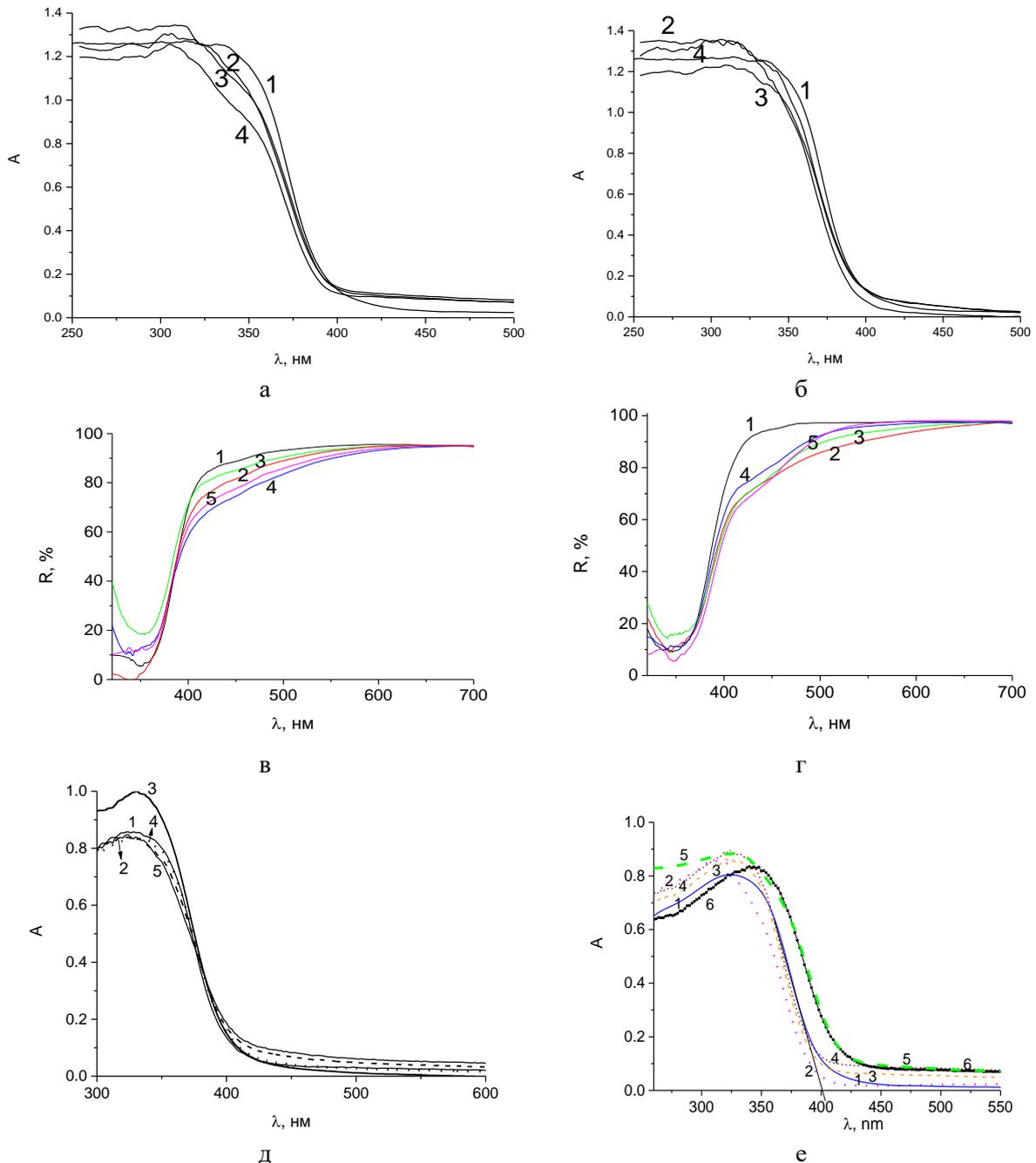
Як правило, гідротермальний золь-гель синтез в присутності різних прекурсорів допанів неметалів дозволяє отримувати мікро-мезопористі матеріали з розвинутою поверхнею. В процесі кальцинування із зростанням температури відбуваються зміни величин параметрів пористої структури, зокрема зменшення питомої площі поверхні, що пов'язано, в першу чергу, зі збільшенням розмірів частинок. Як правило, питома площа поверхні змінюється екстремально зі зміною співвідношення прекурсор неметалу / прекурсор титану. Зазвичай, в процесі гідротермального золь-гель синтезу формуються мікро-мезопористі матеріали з розвинутою поверхнею.

#### *Електронна будова та фотокаталітична активність кодопованих неметалами наноструктур $\text{TiO}_2$*

Так, в електронних спектрах допованих вуглецем і фтором наноструктур  $\text{TiO}_2$  в області  $\lambda \geq 400$  нм спостерігається (рис. 7 а) додаткове поглинання, яке обумовлено, ймовірно, міжвузловим С, який, як відомо [1] може утворювати локалізовані стани між VB та CB без змін ширини забороненої зони [22]. В результаті кальцинування (рис. 7 б) це поглинання істотно зменшується, ймовірно, внаслідок видалення частини міжвузлового вуглецю в результаті кальцинування.

В електронних спектрах дифузного відбиття некальцинованих зразків (X)C,N,F<sub>NH4F</sub>·HF- $\text{TiO}_2$ (180/0) (рис. 7 в) спостерігається поглинання у видимій області спектра (400-700 нм), що можна пояснити наявністю в них міжвузлового С у складі Ti-O-C груп [22]. Ймовірно, смуга переносу заряду (з кисню на титан) [23] забезпечує жовтувате забарвлення цих зразків. Після

кальцинування таких зразків при 450 °С в спектрах  $(X)C,N,F_{NH_4F}\cdot HF-TiO_2(180/450)$  (рис. 7 г, криві 2-5) поглинання у видимій області в діазоні 400-550 нм стає більшим, а для  $X = 0.21$  та 0.27 (рис. 7 г, криві 4, 5) більш чітко виявляється додаткова смуга (з  $\lambda_{\max} \sim 440$  нм), появу якої можна пояснити додатковим допуванням міжвузловим азотом [22, 24].



**Рис. 7.** Спектри: а) поглинання порошку  $(X)C,N,F_{HF}\cdot TiO_2(180/0)$  (а) і  $(X)C,N,F_{HF}\cdot TiO_2(180/450)$  (б); Спектри дифузного відбиття зразків після ГТО (в)  $(0)C,N,F_{HF}\cdot TiO_2(180/0)$  (крива 1) і  $(X)C,N,F_{NH_4F}\cdot HF\cdot TiO_2(180/450)$  (криві 2-5) та кальцинування при 450 °С (г)  $(0)C,N,F_{HF}\cdot TiO_2(180/450)$  (крива 1) та  $(X)C,N,F_{NH_4F}\cdot HF\cdot TiO_2(180/450)$  (криві 2-5) при  $X = : 0.05$  (2); 0.11 (3); 0.16 (4); 0.21 (5); спектри зразків  $(X)C,S_{TU}\cdot TiO_2(120/450)$  (д) при  $X = : 0$  (1); 0.17 (2); 0.33 (3); 0.50 (4); 0.67 (5); спектри зразків  $(X)C,S,H_2SO_4\cdot TiO_2(120/370)$  (е) при  $X = : 0$  (1); 0.32 (2); 0.48 (3); 0.64 (4); 0.80 (5); 0.96 (6)

В електронних спектрах синтезованих зразків  $(X)C,S_{TU}\cdot TiO_2(120/450)$  (рис. 7 д) спостерігається невеликий батохромний зсув краю смуги поглинання, порівняно з недопованим

анатазом. Додаткове поглинання в області 400-600 нм в електронному спектрі зразка (0) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/450) (рис. 7 д, крива 1) може бути обумовлено наявністю в ньому міжвузлових Ti-O-C груп, що призводить, як відомо [5, 22, 25], до перекривання O2p і C1s станів біля краю ВЗ анатазу і її батохромний зсув в C-TiO<sub>2</sub>. E<sub>g</sub> зразка (0) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/450) складає 3.09 еВ і дещо знижується до 3.07 еВ в зразках, отриманих з золь-гель систем, що містять TU. Незначне зменшення E<sub>g</sub> в (X) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/450), порівнянно з (0) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/450) можна пояснити формуванням домішкових станів сірки над ВЗ TiO<sub>2</sub> [5, 22, 25]. Наявність міжвузлових Ti-O-C груп або сульфатних груп в TiO<sub>2</sub>, як відомо [5, 22, 25], також може бути причиною появи локалізованих станів в зазорі між ВЗ і ЗП, що забезпечує підвищення чутливості зразків до світла видимого діапазону і ФКА<sup>VIS</sup>.

В електронних спектрах наноструктур C,S<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>-TiO<sub>2</sub> (рис. 7 е) батохромний зсув краю смуги поглинання зумовлений наявністю міжвузлового ацетату. В електронних спектрах зразка з X = 0.32 (рис. 7 е, крива 2), спостерігається гіпсохромний зсув краю смуги поглинання, порівняно з (0) C,S<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>-TiO<sub>2</sub> (120/370), але зберігається поглинання при λ > 400 нм, що можна пояснити заміщенням частини міжвузлових Ti-O-C груп на Ti-O-S (сульфатні). При збільшенні X в РС (0.48; 0.64; 0.80; 0.96) в електронних спектрах (рис. 7 е, криві 3-6) спостерігається додатковий зсув краю смуги і з'являється помітне поглинання у видимій області (λ > 400 нм), яке обумовлене, ймовірно, збільшенням вмісту TiOSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (забарвленого в жовтий колір) в цих зразках, який поглинає світло видимого діапазону. Крім цього, частина міжвузлових Ti-O-C груп зберігається також на фоні збільшення кількості міжвузлових Ti-O-S (рис. 7 е), що є додатковим фактором, який забезпечує здатність цих зразків поглинати світло видимого діапазону.

Фотокаталітична активність ФКА<sup>UV/VIS</sup> {DC} зразків (X) C,F<sub>HF</sub>-TiO<sub>2</sub> (180/0) в процесах фотоокиснення доксицикліну зростає (рис. 8 а) із збільшенням X в ЗГРС і досягає 46 та 60 %. Це обумовлено зростанням вмісту анатазу, кількості Ti-F зв'язків та Ti-OH груп і зменшенням розмірів кристалітів із збільшенням X, а у випадку ФКА<sup>VIS</sup> ще й зростанням вмісту міжвузлового вуглецю.

В результаті кальцинування ФКА<sup>UV/VIS</sup> {DC}, порівняно з ФКА<sup>UV/VIS</sup> {DC} некальцинованих зразків (рис. 8 б), зменшується відповідно до 5-10 % і 1-2 % (рис. 8 б), що можна пояснити спіканням частинок і трансформацією пластинчастих структур в сфероїдальні, зростанням розмірів кристалітів, руйнуванням ≡Ti-F зв'язків і утворення дефектів (кисневих вакансій), що слугують центрами рекомбінації пар e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, руйнуванням важливих для фотокаталізу Ti-OH груп та зменшенням поглинання світла у видимій області, а також частковою втратою міжвузлового C, який забезпечує поглинання у видимій області, і, ймовірно, погіршенням текстурних характеристик.

З наведених результатів по DC (рис. 8 б) видно, що із зростанням X їх ФКА<sup>UV/VIS</sup> {DC} зменшується як для T<sub>k</sub> = 0 °С, так і для T<sub>k</sub> = 450 °С, експоненційно. Висока ФКА<sup>VIS</sup> обумовлена наявністю міжвузлових C, N [26]. Серед досліджених (рис. 8 б) найвища ФКА<sup>UV/VIS</sup> {DC} спостерігається для наногетероструктур (0)C-TiO<sub>2</sub>(180/T<sub>k</sub>) і (0.05)C,N,F<sub>NH<sub>4</sub>F·HF</sub>-TiO<sub>2</sub>(180/0), які містять фазу брукіту (відповідно 15, 15 і 5 %, табл. 1), що можна пояснити поєднанням кристалічних фаз анатазу та брукіту, які, як відомо, зумовлюють швидке розділення фотогенерованих пар e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> завдяки різниці в енергіях ВЗ та ЗП для анатазу і брукіту [16], а також найменшими розмірами кристалітів та частинок (табл. 1), найбільшими S<sub>БЕТ</sub> та S<sub>Мезо</sub> (табл. 2). Звертає на себе увагу той факт, що ФКА<sup>UV</sup>{DC} зменшується експоненційно із зростанням

$X$  (0-0.21), як і  $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$  для  $(X)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/450)$ . В той же час,  $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$  для  $(0.05)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/0)$  є вищою, ніж для  $(0)\text{C-TiO}_2(180/0)$ , а для кальцинованих зразків, навпаки, є нижчою. Це можна пояснити відсутністю в  $(0.05)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/450)$  фази брукіту і зменшенням вмісту міжвузлового С в результаті кальцинування. Оскільки відомо, що формування  $\text{Ti-F}$  зв'язків, які завдяки сильній здатності відтягувати електрони зумовлюють зниження рекомбінації фотогенерованих електронів та дірок сприяють утворенню вільних  $\text{OH}^\cdot$  радикалів [18], можна було очікувати, що із зростанням  $X$  зростатиме  $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}\{\text{DC}\}$  принаймі для  $(X)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/0)$ . Однак, як видно з (рис. 8 б) спостерігається зменшення  $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}\{\text{DC}\}$  із зростанням  $X$  як для некальцинованих, так і кальцинованих зразків. Погіршення  $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$  із зростанням  $X$  обумовлено погіршенням текстурних характеристик і збільшенням розмірів кристалітів, а у випадку  $\text{ФКА}^{\text{VIS}}$  ще й зменшенням вмісту міжвузлового С. Після кальцинування при збереженні загальної тенденції змін (рис. 8 б)  $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$  відповідних зразків зменшується, що обумовлено руйнуванням поверхневих  $\text{Ti-F}$  зв'язків і  $\text{Ti-OH}$  груп, істотним зменшенням  $S_{\text{ВЕТ}}$  та  $S_{\text{Мезо}}$ , зростанням  $\langle d \rangle$  кристалітів вище 14 нм і розмірів наночастинок. На відміну від  $(X)\text{C,F}_{\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/450)$ , які практично повністю втрачають  $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$  внаслідок руйнування  $\text{Ti-F}$  зв'язків і формування кисневих вакансій в результаті кальцинування,  $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$  наноструктур  $(X)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}}\text{-TiO}_2(180/450)$  зберігається, хоча є нижчою, ніж для відповідних некальцинованих зразків, завдяки двохкратному зростанню  $A, \%$ , частковому збереженню  $\text{Ti-OH}$  груп і міжвузлових С, N, а також збереженню фази брукіту.

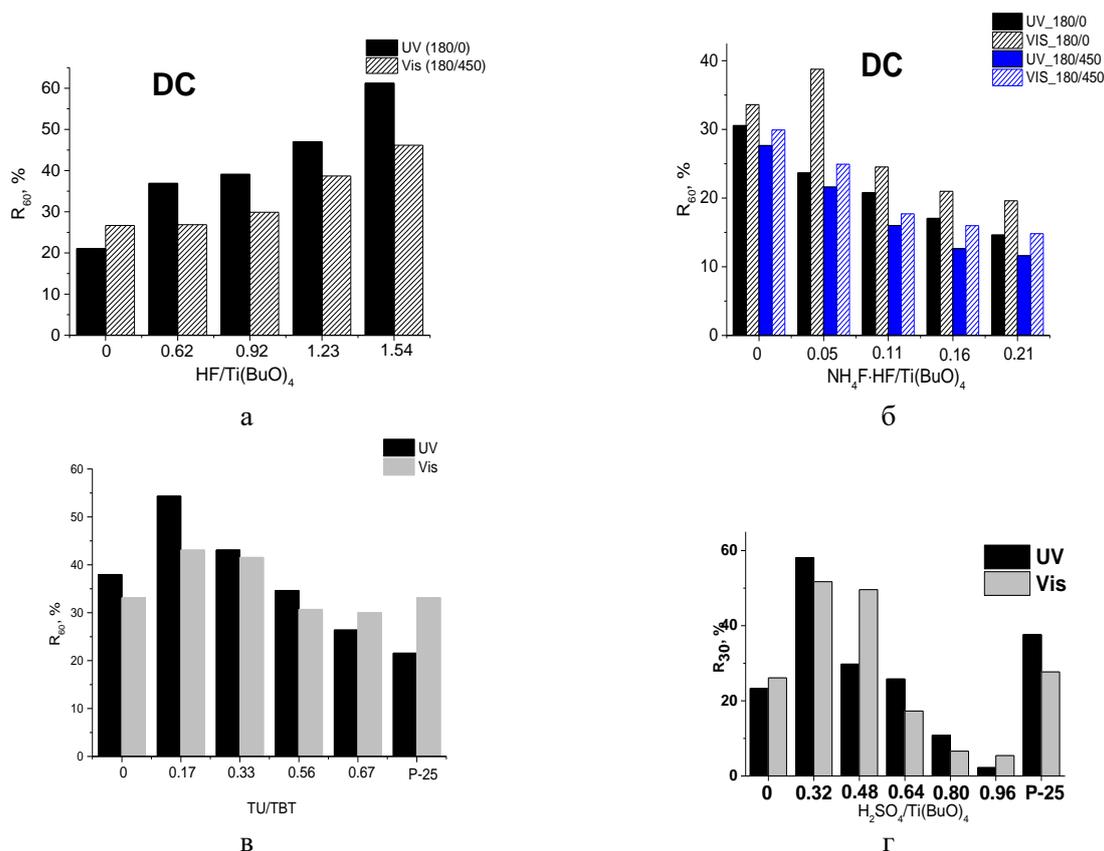
Залежність  $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}\{\text{DC}\}$  від  $X$  в РС на зразках  $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$  має екстремальний характер і досягає максимуму при  $X=0.17$  (рис. 8 в), для якого  $R_{60}^{\text{UV/VIS}}\{\text{DC}\}$  становлять, відповідно, 54.3 % і 43.1 %, що в 2.5 і 1.3 рази вище, ніж для стандартного зразка  $\text{TiO}_2$  Evonik P-25. Таку залежність можна пояснити зменшенням вмісту анатазу та зростанням вмісту аморфної фази (табл. 1), оскільки  $\text{ФКА}^{\text{UV}}\{\text{DC}\}$  зменшується симбатно зі зменшенням  $A, \%$  в зразку. На основі цього можна вважати, що відмінності в  $\text{ФКА}^{\text{UV}}\{\text{DC}\}$  обумовлені переважно різним вмістом анатазу, який залежить від  $X$ , оскільки, як видно з табл. 1, 2, більшість структурно-розмірних характеристик не зазнають істотних змін, за винятком розміру частинок, який збільшується із зростанням  $X > 0.33$  (табл. 1). При цьому,  $\text{ФКА}^{\text{UV}}\{\text{DC}\}$  для  $(0)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ , отриманого в тих же умовах, але без використання TU, вище, в порівнянні з  $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ , де  $X \geq 0.50$ , що, ймовірно, пов'язано з більш високим  $A, \%$  в  $(0)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$  в порівнянні з ними. Максимальна  $\text{ФКА}^{\text{UV}}\{\text{DC}\}$  спостерігається для зразка з  $X=0.17$ , що містить максимальну кількість анатазу. Зменшення  $X$  в РС призводить до зростання в зразках  $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$  вмісту сірку- і вуглецьвмістних груп (міжвузлових і на поверхні), які перешкоджають кристалізації анатазу. Істотний вплив на  $\text{ФКА}^{\text{UV}}$  справляє також  $S_{\text{Мезо}}$  (табл. 2), яка для  $X=0-0.33$  змінюється симбатно зі змінами вмісту анатазу, що, мабуть, обумовлено ефективнішою адсорбцією субстратів.

Як видно з рис. 8 в,  $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$ , як і  $\text{ФКА}^{\text{UV}}\{\text{DC}\}$ , екстремально змінюється симбатно зі змінами вмісту анатазу в  $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ . Однак характер змін  $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$  в залежності від  $X$  істотно відрізняється від  $\text{ФКА}^{\text{UV}}\{\text{DC}\}$ .  $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$  для  $X=0.17$  є вищою, порівнянно з  $(0)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ . При зростанні  $X$  до 0.33, коли вміст анатазу зменшується, а вміст міжвузлових допантів збільшується для  $X=0.33$   $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$  не змінюється. При подальшому зростанні  $X$  (0.50; 0.67), коли зростає вміст допанта в матеріалі, але зменшується вміст анатазу (табл. 1),  $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$  зменшується з 43 % ( $X=0.17, 0.33$ ) до  $\sim 30$  % ( $X=0.50; 0.67$ ) і стає

близькою до  $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$  для  $\text{TiO}_2$  Evonik P-25 (33 %). Той факт, що  $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$  для  $X = 0.50$ ; 0.67 така ж, як для  $\text{TiO}_2$  Evonik P-25, для якого ширина забороненої зони ( $E_g = 3.0$  eV) менша, можна пояснити сумарним ефектом міжвузлового C, S-допування, в результаті чого ширина забороненої зони цих зразків зменшується до  $\sim 3.07$  eV (наближається до  $E_g = 3.0$  eV рутилу), що узгоджується з результатами електронних спектрів, і появою в розриві між ВЗ і ЗП локалізованих станів, що підвищують чутливість до видимого світла і уповільнюють рекомбінацію розділених зарядів [5, 22, 25]. Очевидно, що фоточутливість до видимого світла, яка експериментально спостерігається у  $\text{TiO}_2$  Evonik P25 (як і рутилу) обумовлена наявністю в ньому рутилу, який діє як антена для розширення фотоактивності в видиму область [27]. Згідно [27] співіснування кристалітів анатаза ( $E_g = 3.2$  eV ( $\lambda < 385$  nm)) і рутилу ( $E_g = 3.0$  eV ( $\lambda < 415$  nm)) в  $\text{TiO}_2$  Evonik P-25, забезпечує його підвищену ФКА завдяки перенесенню електронів і дірок через границю розділу фаз, що покращує розділення зарядів і підвищує ефективність використання пар  $e^-/h^+$ .

З наведених на рис. 8 г гістограм видно, що залежність  $R_{30}^{\text{UV}}\{\text{TC}\}$  і  $R_{30}^{\text{VIS}}\{\text{TC}\}$  від  $X$  має екстремальний характер і досягає максимуму (відповідно 58 % і 52 %) на зразку (0.32) C, $\text{S}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{TiO}_2$  (120/370), що майже в 2 рази перевищує  $R_{30}^{\text{UV/VIS}}$  для  $\text{TiO}_2$  P-25 Evonik. ФКА<sup>UV</sup> зразків ( $X$ ) C, $\text{S}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{TiO}_2$  (120/370) змінюється в ряду  $X$ : (0.32)>(P-25 Evonik)>(0.48)>(0.64)>(0)>(0.80)>(0.96). Максимальну ФКА<sup>UV</sup> при  $X = 0.32$  можна пояснити великою  $S_{\text{ВЕТ}}$  та сферичними структурами, сформованими з нещільно агломерованих кристалітів, що зумовлює підвищення адсорбції субстрату та забезпечує ефективне багаторазове заломлення і розсіювання променів світла в об'ємі сфер [5]. Важливу роль у ФКА<sup>UV</sup> відіграє також вміст кристалічної фази анатазу, який є максимальним серед досліджених зразків, оскільки подібна морфологія та текстура спостерігається і в (0.48) C, $\text{S}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{TiO}_2$  (120/370), але  $R_{30}$  знижується на 30 % (рис. 8 г) разом зі зниженням вмісту анатазу. Важливим чинником, що впливає на ФКА<sup>UV</sup> досліджених зразків, є також текстура. Так, для  $X = 0.48$ ; 0.64 незважаючи на різке зменшення в зразках вмісту анатазу їх ФКА<sup>UV</sup> зберігається досить високою (рис. 8 г), ймовірно, завдяки таким текстурним характеристикам, як  $S_{\text{ВЕТ}}$  та  $V_{\text{адс}}$  (табл. 2). Найнижча ФКА<sup>UV</sup> для  $X = 0.80$ ; 0.96 обумовлена зменшенням вмісту анатазу, критичними змінами морфології (рис. 5), руйнуванням мезопористої структури (рис. 6) і погіршенням текстурних характеристик (табл. 2).

Послідовність змін  $\text{ФКА}^{\text{VIS}}$  зразків ( $X$ ) C, $\text{S}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{TiO}_2$  (120/370) в залежності від  $X$ : (0.32)~(0.48)>(P-25 Evonik)>(0)>(0.64)>(0.80)>(0.96) відрізняється від подібної залежності для ФКА<sup>UV</sup> (рис. 7 е). Близькість величин  $\text{ФКА}^{\text{VIS}}$  для зразків з  $X = 0.32$  і 0.48, незважаючи на велику різницю у вмісті в них анатазу і текстурних характеристиках і, перш за все, у величинах  $V_{\text{адс}}$  (табл. 2), ймовірно, обумовлена зростанням в  $X = 0.48$  вмісту міжвузлових Ті-О-S (при збереженні частини Ті-О-С) та титанілсульфату, які забезпечують поглинання світла видимого діапазону, і  $V_{\text{адс}}$ , який забезпечує більш ефективну адсорбцію субстрату. В даному випадку зразок з  $X = 0.48$  (як і зразок з  $X = 0.84$ ), ймовірно, можна також розглядати як гетероструктуру, що складається з анатазу і титанілсульфату, який забезпечує більш ефективне розділення фотогенерованих  $e^-/h^+$  подібно тому, як це відбувається, наприклад, в гетероструктурах анатаз/брукіт [18]. Слід зазначити, що  $\text{ФКА}^{\text{VIS}}$  (для  $X = 0.32$ ; 0.48) є майже вдвічі вищою, ніж для  $\text{TiO}_2$  Evonik P-25. Причинами істотного зменшення  $\text{ФКА}^{\text{VIS}}$  для  $X = 0.64$  і, особливо, для  $X = 0.80$ ; 0.96 (рис. 7 е), незважаючи на зростаючу здатність поглинати світло видимого діапазону, ймовірно, є істотне погіршення текстурних характеристик (табл. 2), зміни морфології (табл. 5), зростання розмірів наночастинок, зменшення вмісту анатазу (табл. 1).



**Рис. 8.** ФКА<sup>UV/VIS</sup>{DC} зразків (X)C,F<sub>HF</sub>-TiO<sub>2</sub>(180/0) (а); (X)C,N,F<sub>NH<sub>4</sub>F-HF</sub>-TiO<sub>2</sub>(180/0) (чорні стовпці) та (X)C,N,F<sub>NH<sub>4</sub>F-HF</sub>-TiO<sub>2</sub>(180/450) (сірі стовпці) (б); (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/450) (в); (X) C,S<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>-TiO<sub>2</sub>(120/370) (г)

### Хімічний стан допантів в кодованих наноструктурах TiO<sub>2</sub>

Згідно [5], кодопування TiO<sub>2</sub> кількома неметалами є ще однією ефективною стратегією щодо розширення спектрального діапазону поглинання світла діоксидом титану у видиму область [5]. Одночасне допування (кодопування) TiO<sub>2</sub> кількома неметалами є ще однією ефективною стратегією щодо збільшення чутливості TiO<sub>2</sub> до світла видимого діапазону [5]. Наприклад, кодовані C, N, S-TiO<sub>2</sub> наноструктури, які являють собою порожнисті сфери (<d> ~ 200 нм, з товщиною стінок ~ 20 нм), які одержано з використанням порожнистих вуглецевих сфер) демонстрували високу ФКА<sup>VIS</sup> в процесах фотодеградації барвника бриліантового червоного [28]. Автори пояснили це здатністю зразків поглинати видиме світло, яка обумовлена одночасною присутністю замісного азоту (O-Ti-N), замісного вуглецю (Ti-O-C), поверхневого S<sup>6+</sup> (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), а також невеликих кількостей замісної сірки S<sup>2-</sup>, що забезпечує звуження забороненої зони [28]. Максимальна ФКА<sup>VIS</sup> спостерігалась для зразка C,N,S-TiO<sub>2</sub>, який характеризується найбільшою S<sub>БЕТ</sub> (329.6 м<sup>2</sup>/г) і <d>кристалітів ~ 12 нм [28]. Ймовірно, в цьому зразку досягаються оптимальний вміст кодопантів та їх співвідношення. Кодований C, N, S-TiO<sub>2</sub>, що містила 12.56 ат %C (за виключенням стороннього вуглецю), 0.54 ат % азоту, 1.60 ат % сірки у вигляді замісного вуглецю (Ti-C), замісного і міжвузлового азоту (Ti-N-O, Ti-O-N і O-Ti-N) і замісного S<sup>6+</sup> (замість Ti<sup>4+</sup> в гратці) демонстрував високу ФКА<sup>VIS</sup> в процесі фотодеградації тетрацикліну [29], яку автори пояснили синергетичним ефектом сорбційної здатності до тетрацикліну, завдяки великій S<sub>БЕТ</sub>, та звуження забороненої зони внаслідок кодопування, присутності вуглецевих частинок, які слугують фотосенсибілізатором, та добре впорядкованою структурою анатазу [29].

Найвищу ФКА<sup>VIS</sup> серед кодопованих (X) N,S-TiO<sub>2</sub> наноструктур, які одержано при різних співвідношеннях  $X=Tu/Ti = 0-6$  в РС (з використанням HF), для зразка (2) N,S-TiO<sub>2</sub> в процесах фотодеградації 4-хлорфенолу автори [30] пояснили синергетичним ефектом двох факторів – інтенсивного поглинання у видимій області, обумовленого кодопантими, та наявних відкритих високоенергетичних {001} граней, які забезпечують адсорбцію субстрату на поверхні.

Кодопований N,S-TiO<sub>2</sub> (анатаз) демонстрував підвищену ФКА<sup>VIS</sup>, порівняно з S-TiO<sub>2</sub> та N-TiO<sub>2</sub> [31]. Згідно результатів РФЕС-дослідження, в N, S, -TiO<sub>2</sub> (анатаз) пік при 402 еВ обумовлений наявністю як NO, так і хемосорбованого йону амонію, а пік близько 169 еВ належить катіону S<sup>6+</sup> [32]. Було показано, що використання як прекурсорів сульфату амонію та тіосечовини для допування TiO<sub>2</sub> є перспективним для відповідно катіонного S та аніонного N-кодопування наночастинок TiO<sub>2</sub> [5], [32]. Вища ФКА<sup>VIS</sup> N,S-TiO<sub>2</sub> {001} нанопластинок анатазу була обумовлена ефективним звуженням забороненої зони за допомогою (S, N)-кодопування та опромінення високоенергетичних граней (001) [30]. Високу ФКА<sup>VIS</sup> N,S-TiO<sub>2</sub> наноструктур в процесах фотодеградації ібупрофену та напроксену автори [33] пояснили кращим розділенням фотогенерованих зарядів та більшим поглинанням видимого світла, які обумовлені синергетичним ефектом кодопантів азоту і сірки. Найвищу ФКА<sup>VIS</sup> серед кодопованих (X) N,S-TiO<sub>2</sub> (0.02) N,S-TiO<sub>2</sub> наноструктур, які одержано при різних співвідношеннях  $X=Tu/TiO_2 = 0.01-0.03$  в РС (з використанням HF), для зразка (0.02) N,S-TiO<sub>2</sub> в процесах фотодеградації родаміну В автори [33] пояснили синергетичним ефектом двох факторів – інтенсивного поглинання у видимій області, яке забезпечується наявністю замісного азоту (O-Ti-N), і замісного S<sup>6+</sup> (замість Ti<sup>4+</sup> в ґратці), а також невеликих кількостей замісної сірки S<sup>2-</sup>, та наявних відкритих високоенергетичних {001} граней, які слугують резервуаром для фотогенерованих зарядів і уповільнюють їх рекомбінацію.

Одержані золь-гель методом плівки C, N-TiO<sub>2</sub> виявляли високу ФКА<sup>VIS</sup> при фотодеградації стеаринової кислоти [30]. Мікропористі мікросфери C, F-TiO<sub>2</sub> демонстрували високу ФКА<sup>VIS</sup> в процесі деградації стиролу [34]. Мезопористі ієрархічні C, S-TiO<sub>2</sub> також демонстрували підвищення ФКА<sup>VIS</sup> {МБ} [35]. На основі результатів дослідження РФЕС C, N-кодопованих TiO<sub>2</sub> та теоретичних розрахунків виявлено, що одночасне допування вуглецем і азотом сприяє покращенню поглинання світла видимого діапазону аж до 700 нм [5].

Серед одержаних на сьогодні кодопованих неметалами наноструктур C, N, S-TiO<sub>2</sub> та N, S-, N, F-, C, S-, C, F-, S, F-TiO<sub>2</sub> найбільш дослідженими є N, S-TiO<sub>2</sub>, для яких основними прекурсорами допантів є тіосечовина [36] та сульфат амонію [32], які зумовлюють аніонне допування азотом з утворенням N-O зв'язків та катіонне допування сіркою у вигляді SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> груп на поверхні [32]. Показано, що такі метеріали демонструють підвищену ФКА<sup>VIS</sup> в процесах деградації родаміну бЖ [32] та МО [36].

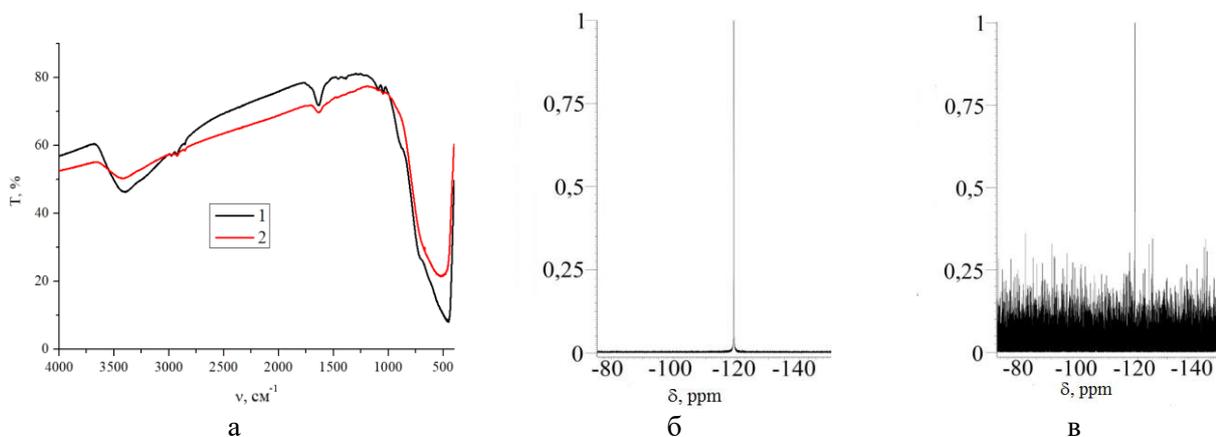
В кодопованих N, F-TiO<sub>2</sub> наноструктурах одночасне введення N і F в замісні положення зумовлює виграш енергії близько 2 еВ за рахунок перенесення електрона з високолежачих станів Ti<sup>3+</sup> (індукованих F-допуванням) на низьколежачі N 2p стани, обумовлені присутністю замісного N [5], [22]. Це дуже схоже на те, що відбувається між частинками N та Ti<sup>3+</sup>, які пов'язані з внутрішніми дефектами, такими як кисневі вакансії. Таким чином, у присутності F як допанту немає необхідності генерувати зайві електрони з кисневих вакансій або міжвузлів титану [22], що має вирішальне значення для зменшення утворення точкових дефектів під час допування TiO<sub>2</sub> азотом і позитивно впливає на швидкість рекомбінації (фотостабільність збудженого TiO<sub>2</sub>) і, отже, на фотокаталітичні властивості матеріалу [22]. Крім того, F-допування позитивно впливає на

зменшення енергетичних витрат на введення азоту в ґратку  $\text{TiO}_2$  (від 5 еВ до менше ніж 3 еВ), що також було доведено експериментально: за однакових синтетичних умов в присутності F вводять більшу кількість N в  $\text{TiO}_2$  [22]. Показано, що кодоповані N, F-, C, F-, S, F- $\text{TiO}_2$  наноструктури демонструють високу ФКА<sup>VIS</sup> в процесах деградації барвників за рахунок синергетичного ефекту, що пояснюється одночасною присутністю донора електронів (F) і акцептора електронів (N, C, S), які взаємодіють шляхом внутрішнього переносу заряду на великі відстані, подібно до того, що спостерігається при взаємодії неметалевих домішок з кисневими вакансіями [5], [37]. Таким чином, роль одного допantu (наприклад, N) полягає у збільшенні здатності до поглинання видимого світла, в той час як роль другого допantu (наприклад, F) полягає в компенсації загальної кількості електронів, що є ефективним способом уникнення утворення небажаних дефектів ґратки [5], що і зумовлює підвищення ФКА<sup>VIS</sup>, оскільки швидкість рекомбінації електрон/дірка прямо пропорційно залежить від наявності дефектів ґратки [5].

На сьогоднішній день залишається питання стосовно хімічного стану допantів в наноструктурах  $\text{TiO}_2$ , оскільки саме вони визначають хімічну природу поверхні таких матеріалів, і, відповідно, зумовлюють ті чи інші хімічні властивості цих матеріалів.

Як правило, синтези наноструктур  $\text{TiO}_2$  в присутності плавикової кислоти зумовлюють утворення Ti-F груп на поверхні, які в процесі кальцинування руйнуються з утворенням кисневих вакансій ( $\text{Ti}^{3+}$ ).

В області частот  $\nu \sim 1000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$  в ІЧ-спектрі свіжеодержаного зразка  $(1.54)\text{C}_{\text{FHF}}\text{-TiO}_2(180/0)$  (рис. 9 а, крива 1) присутні характерні смуги, які можна віднести до валентних коливань Ti-O каркасу [38], а також до деформаційних коливань Ti-OH та/ або води ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ) [38] і міжвузлового Ti-O-C ( $1045\text{ cm}^{-1}$ ) [19]. Смуги в області  $\nu \sim 3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  можна віднести до валентних коливань води [38], а плече близько  $\nu \sim 890\text{ cm}^{-1}$  може бути віднесено [39] до коливань Ti-F. В результаті кальцинування зменшується відносна інтенсивність смуг, що відносяться до валентних і деформаційних коливань води та /або Ti-OH, Ti-O-C (рис. 9 а, крива 2). Тобто внаслідок кальцинування зменшується ступінь гідроксилювання поверхні  $\text{TiO}_2$  і вміст міжвузлового C. Крім того, відсутність в ІЧ- спектрі кальцинованого зразка плеча близько  $890\text{ cm}^{-1}$  може бути зумовлена видаленням фторид-іонів внаслідок руйнуванням  $\equiv\text{Ti-F}$  зв'язків, що згідно [40] приводить до формування активних  $\text{Ti}^{3+}$ -центрів (кисневих вакансій).



**Рис. 9.** ІЧ- спектри вихідного  $(1.54)\text{C}_{\text{FHF}}\text{-TiO}_2(180/0)$  зразка (крива 1) і  $(1.54)\text{C}_{\text{FHF}}\text{-TiO}_2(180/450)$  (крива 2); б, в)  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектри лужних маточних розчинів  $(1.54)\text{C}_{\text{FHF}}\text{-TiO}_2(180/0)$  (б) і  $(1.54)\text{C}_{\text{FHF}}\text{-TiO}_2(180/450)$  (в)

Зразок (1.54)C<sub>2</sub>F<sub>HF</sub>-TiO<sub>2</sub>(180/0) обробляли гідроксидом калію і одержували розчин, в спектрі <sup>19</sup>F ЯМР (рис. 9 б) якого присутній типовий для лужного розчину KF [41] один синглетний пік (при величині хімічного зсуву -119 ppm). Тобто, в результаті обробки TiO<sub>2</sub> лугом в розчин переходять фторвмісні фрагменти, що містять фторид в еквівалентному хімічному оточенні, що може супроводжуватись гідроксилюванням поверхні діоксиду титану. В спектрах <sup>19</sup>F ЯМР (рис. 9 в) аналогічного розчину, одержаного з кальцинованого зразка, інтенсивність сигналу ядер атомів F значно зменшується. Це узгоджується з висновком, зробленим на основі результатів РФА та ІЧ- спектроскопії стосовно видалення іонів F<sup>-</sup> з (1.54) C<sub>2</sub>F<sub>HF</sub>-TiO<sub>2</sub> (180/0) при кальцинуванні.

Використання альтернативних джерел фтору зумовлює, як правило, кодопування іншими неметали (вуглецем або азотом).

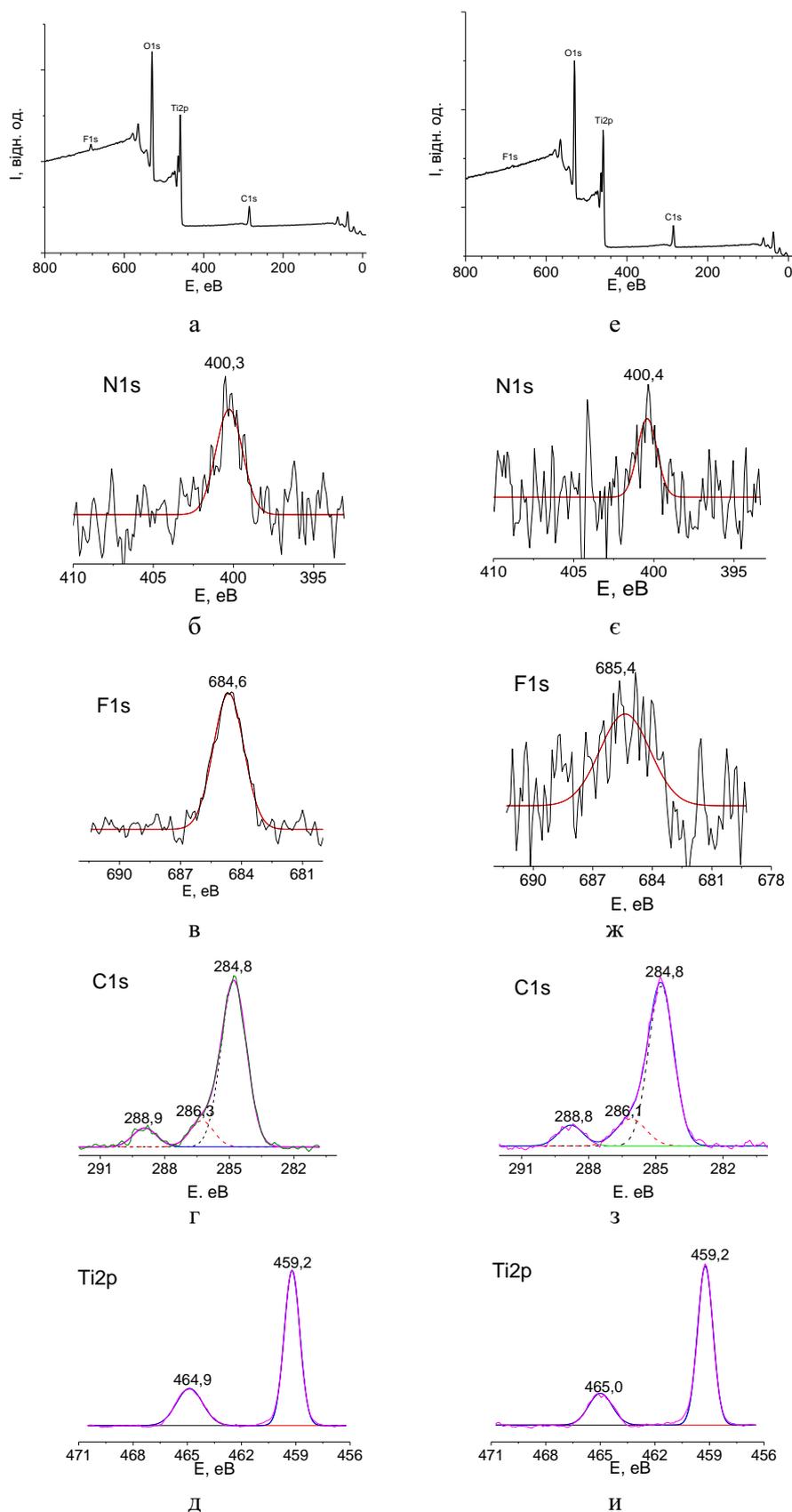
Для визначення хімічного складу та ідентифікації хімічного стану атомів C, N, F, O, Ti в одержаних TiO<sub>2</sub> наноструктурах були досліджені їх РФЕС на прикладі зразків (0.05)C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>F<sub>NH4F</sub>-HF-TiO<sub>2</sub>(180/0) (рис. 10 а) та (0.05)C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>F<sub>NH4F</sub>-HF-TiO<sub>2</sub>(180/450) (рис. 10 б). Як видно з фрагментів оглядових спектрів (рис. 10 а, е) в РФЕС обох зразків присутні чіткі лінії елементів Ti (460-465 eV) і O (~ 530 eV), а також сигнали меншої інтенсивності атомів елементів C, N, F (відповідно ~ 285 eV, ~ 400 eV, ~ 685 eV). Наявність піків в області енергій N1s, F1s, C1s, можна віднести до міжвузлового азоту [42] (рис. 10 б), ≡Ti-F зв'язків на поверхні (рис. 10 в) [43], стороннім (adventitious) вуглецем (типовий діапазон 284.5-285.0 eV), джерелом якого, як правило, є адсорбовані поверхнею з атмосфери домішкові органічні сполуки [44], [45] та міжвузлового карбонату або карбонату на поверхні зразка [44], [45]. Наявність в області енергій Ti2p двох інтенсивних піків при 459.2 та 464.9 eV (рис. 10 д), які є складовими дублету Ti2p<sub>3/2</sub> та Ti2p<sub>1/2</sub> [46] переконливо свідчить про те, що титан в зразку перебуває у стані Ti<sup>4+</sup>. Вміст фтору в зразку (0.05)C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>F<sub>NH4F</sub>-HF-TiO<sub>2</sub>(180/0) становить 1.89 %, тоді як після кальцинування спостерігається зниження вмісту F в (0.05)C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>F<sub>NH4F</sub>-HF-TiO<sub>2</sub>(180/450) до 0.49 %.

Варто зазначити, положення піків в спектрах практично не змінюється після кальцинування зразка. Таким чином, у фторвмісних наноструктурах фтор перебуває у вигляді Ti-F груп на поверхні.

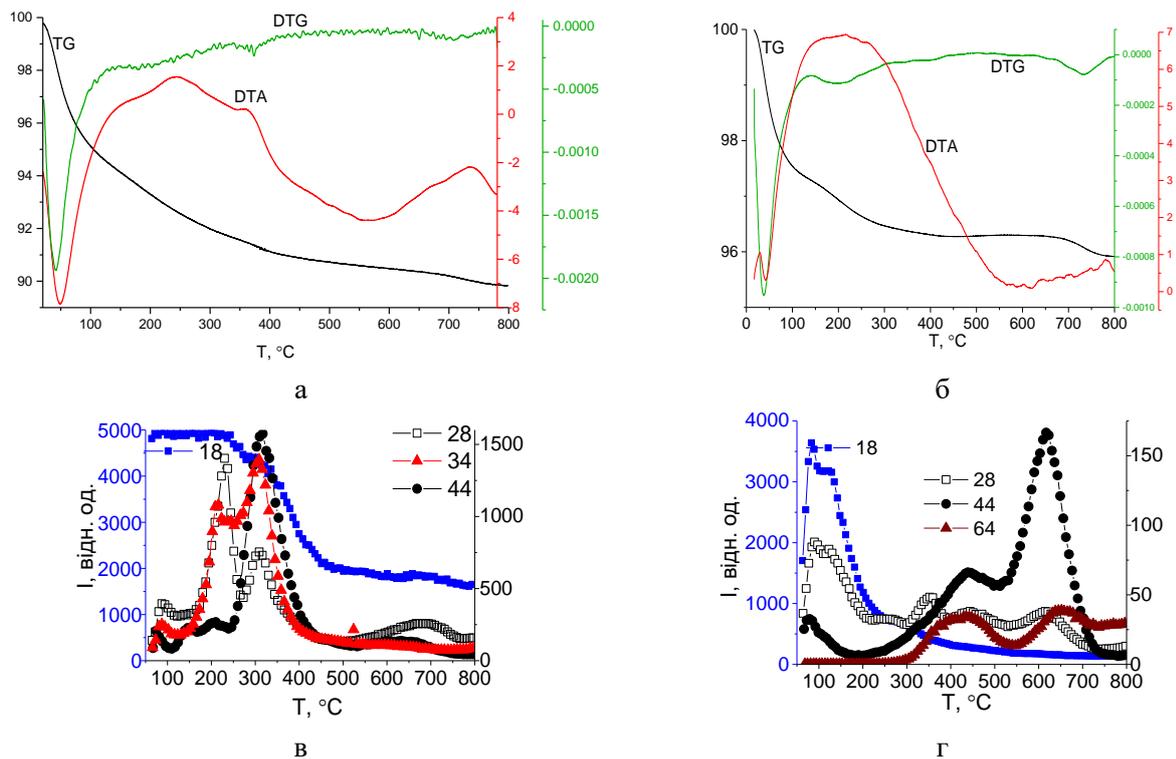
Дискусійним залишається питання стосовно стану допантів у допованих сіркою наноструктурах TiO<sub>2</sub>, оскільки одні автори вважають, що сірка вбудовується в кристалічну ґратку анатазу на кисневі або титанові вакансії. У зв'язку з цим варто розглянути трансформацію прекурсорів сірки в процесі гідротермального золь-гель синтезу з використанням методів термічного аналізу та термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричним контролем (ТПД-МС).

Як видно з рис. 11 а в термограмі (0.33) C<sub>2</sub>S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/0) на ДТА-кривій спостерігається три ендоефекти (T<sub>екстр.</sub> при 50, 110, 190 °C), яким відповідають екстремуми на кривій ДТГ і втрата маси на кривій ТГ, які можуть бути віднесені до втрати фізично та хімічно зв'язаної води (при 50 та 110 °C відповідно). Третій ефект (190 °C) може бути віднесений до втрати залишків органічних речовин (розчинників), що підтверджується відсутністю цього ефекту на термограмі кальцинованого зразка (рис. 11 б). На кривій ДТА також спостерігається екзоефект з T<sub>екстр.</sub> при 370 °C, якому відповідає екстремум на кривій ДТГ і втрата маси на кривій ТГ. Цей ефект може бути пов'язаний з горінням залишків оцтової кислоти та інших органічних сполук, які входять до складу МААТП. Наявність на кривій ДТА кількох екстремумів без відповідних їм екстремумів на кривій ДТГ в області 250-650 °C може свідчити про процеси плавлення зразка, які згідно ТГ супроводжуються незначною втратою маси в інтервалі температур 400-650 °C. Екстремум на

кривій ДТА (близько 580 °С) може бути віднесений до руйнування титанілсульфатних груп на поверхні.



**Рис. 10.** РФЕС зразків (0.05)C,N,F<sub>NH4F</sub>·HF-TiO<sub>2</sub>(180/0) (а-д) та (0.05)C,N,F<sub>NH4F</sub>·HF-TiO<sub>2</sub>(180/450) (е-и): оглядовий (а, е) та спектри високої роздільної здатності N1s (в, є); F1s (в, ж); C2р (г, з); Ti2р (д, и)



**Рис. 11.** Термограми (а, б) та ТПД МС (в, г) зразків: (а, в) (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/0); (б, г) (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/450)

В термограмі кальцинованого зразка (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/450) (рис. 11 б), як і для (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (рис. 11 а), на ДТА-кривій спостерігається два ендоефекти ( $T_{\text{екстр}}$  при 50, 110 °С), яким відповідають екстремуми на кривій ДТГ і втрата маси на кривій ТГ, які можуть бути віднесені до втрати фізично та хімічно зв'язаної води. При вищих же температурах в термограмі (рис. 11 б) відбуваються істотні зміни в порівнянні з (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/0) (рис. 11 а). Втраті маси на кривій ТГ в інтервалі 150-250 °С відповідають екстремум на кривій ДТГ (~ 200 °С) та екзоэффект ( $T_{\text{екстр}}$  ~ 215 °С), яка може бути віднесена до горіння залишків органічних сполук, які знаходяться в складі МААТП. В температурному інтервалі 300-700 °С згідно кривих ДТГ та ТГ відбувається ледь помітна монотонна втрата маси. При цьому хід кривої ДТА, на якій спостерігається ряд нечітких екстремумів свідчить про наявність декількох фазових переходів в інтервалі температур 300-700 °С. При  $T_{\text{екстр}}$  близько 730 °С на кривих ДТГ і ДТА спостерігаються екстремуми, яким відповідає суттєва втрата маси на кривій ТГ. Цей ефект, як і для зразка (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/0) при 710 °С (рис. 11 а), може бути пов'язаний з руйнуванням поверхневих Ti-O-SO<sub>3</sub>H груп [47], які утворюються внаслідок окиснення Ti-SH груп.

В ТПД-МС спектрах свіжеодержаного (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/0) (рис. 11 в) спостерігаються максимуми ТПД-МС профілів з  $m/z = 28$ ,  $m/z = 34$ ,  $m/z = 44$ , які можна віднести до десорбції відповідно CO<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>S<sup>+</sup> та CO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Тобто в (0.33) TiO<sub>2</sub> (120/0) в результаті золь-гель синтезу та СТО формується структура МААТП, в якому присутні сульфідні, карбонатні й, можливо, ацетатні групи, які стабілізують його структуру. Близькі величини температур, при яких спостерігаються максимуми в ТПД-МС профілях  $m/z = 28$ ,  $m/z = 34$ ,  $m/z = 44$  в діапазоні температур 150-500 °С вказують на те, що процеси десорбції та руйнування МАТНП розпочинаються з руйнування карбонатних містків (при  $T_{\text{екстр}}$  ~ 175 °С) і відбуваються в два етапи.

Спочатку спостерігається десорбція відповідно  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}^+$ ,  $\text{CO}^+$  (при  $T_{\text{екстр}}$  відповідно 203, 216, 230 °C), а потім десорбція відповідно  $\text{H}_2\text{S}^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{CO}_2^+$  (при  $T_{\text{екстр}}$  відповідно 309, 309, 317 °C). В інтервалі температур 500-800 °C спостерігаються екстремуми в ТПД-МС профілях з  $m/z = 44$ ,  $m/z = 34$ ,  $m/z = 28$  (при  $T_{\text{екстр}}$  639, 653, 688 °C) відповідно  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}^+$ ,  $\text{CO}^+$ . Слід зазначити, що в ТПД-МС профілі з  $m/z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) цим трьома групам екстремумів відповідають екстремуми при  $T_{\text{екстр}}$  200, 315, 680 °C, що свідчить про взаємопов'язаність процесів десорбції  $\text{CO}^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}^+$ ,  $\text{CO}_2^+$  та  $\text{H}_2\text{O}^+$ . Десорбція лівової частки продуктів в некальцинованому зразку (рис. 11 в) відбувається в області температур 150-500 °C в два етапи - при  $T_{\text{екстр}} \sim 203, 216, 230$  °C (відповідно  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}^+$ ,  $\text{CO}^+$ ) та при  $T_{\text{екстр}} \sim 309, 309, 317$  °C (відповідно  $\text{H}_2\text{S}^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{CO}_2^+$ ), що обумовлено, ймовірно, поступовим руйнуванням монодентатних та місткових ацетатних, карбонатних, а також сульфідних груп.

В ТПД-МС (0.33)  $\text{C}_{\text{,STU-TiO}_2}$  (120/450) (рис. 11 г), на відміну від (0.33)  $\text{C}_{\text{,STU-TiO}_2}$  (120/0) (рис. 11 в), не спостерігається профіль з  $m/z = 34$ , який відповідає десорбції  $\text{H}_2\text{S}^+$ . Натомість з'являється профіль з  $m/z = 64$ , який можна віднести до десорбції  $\text{SO}_2^+$ . З цього можна зробити висновок про те, що в процесі кальцинування на повітрі сульфідні групи окиснюються до сульфатних. В ТПД-МС (0.33)  $\text{C}_{\text{,STU-TiO}_2}$  (120/450) (рис. 11 г) також спостерігаються максимуми ТПД-МС профілів з  $m/z = 28$ ,  $m/z = 44$ ,  $m/z = 18$ , які можна віднести до десорбції відповідно  $\text{CO}^+$ ,  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ . Разом з тим інтенсивність цих піків є суттєво нижчою у порівнянні з рис. 11 в внаслідок того, що в процесі кальцинування при 450 °C значна частина відповідних груп видаляється із зразка як це видно із термограми зразка (0.33)  $\text{C}_{\text{,STU-TiO}_2}$  (120/0) (рис. 11 а), згідно якої  $\sim 90$  % маси втрачається при його нагріванні до 450 °C. Згідно ТПД-МС профілів з  $m/z = 18$  та  $m/z = 28$  десорбція  $\text{H}_2\text{O}^+$  та  $\text{CO}^+$  відбувається синхронно при  $T_{\text{екстр}}$  відповідно близько 120 °C та 110 °C. В ТПД-МС профілі з  $m/z = 28$  спостерігаються ще п'ять екстремумів при  $T_{\text{екстр}}$  близько 254, 352, 444, 471, 615 °C, з яких три останні співпадають з екстремумами в ТПД-МС профілі з  $m/z = 44$  при  $T_{\text{екстр}}$  близько 439, 472, 617 °C, який відповідає десорбції  $\text{CO}_2^+$ . До цих трьох екстремумів також близькі екстремуми в ТПД-МС профілі з  $m/z = 64$  при  $T_{\text{екстр}}$  близько 429, 461, 645 °C, який відповідає десорбції  $\text{SO}_2^+$ . З урахуванням того, що зразок (0.33)  $\text{C}_{\text{,STU-TiO}_2}$  (120/450) (рис. 11 г) згідно даних рентгенофазового аналізу містить 95 % анатазу десорбція  $\text{CO}^+$ ,  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{SO}_2^+$  може бути віднесена як до інтерстиціальних, так і до поверхневих допуючих карбонатних і сульфатних груп. Таким чином, результати термогравіметричного аналізу (рис. 11 а, б) та ТПД-МС (рис. 11 в, г) свідчать про наявність в одержаних зразках різних вуглець- та сіркувмістних груп. Раніше при дослідженні ТПД адсорбованих  $\text{H}_2\text{S}$  та  $\text{SO}_2$  на поверхні  $\text{TiO}_2$  [48] було показано, що  $\text{H}_2\text{S}$  та елементарна сірка можуть окиснюватись діоксидом титану і що десорбція  $\text{H}_2\text{S}$  відбувається при  $T_{\text{екстр}} \sim 150$  °C [48]. Враховуючи це, а також наявність в ТПД МС профілі з  $m/z = 34$  (рис. 11 в) для (0.33)  $\text{C}_{\text{,STU-TiO}_2}$  (120/0) екстремумів ( $T_{\text{екстр}} \sim 216$  °C та 309 °C) можна вважати, що сірка, яка є джерелом для  $\text{H}_2\text{S}^+$ , є не адсорбованою, а хімічно зв'язаною. Це підтверджується результатами РФЕС аналізу.

Для визначення хімічного складу та ідентифікації хімічного стану атомів С, N, S, O, Ti в одержаних  $\text{TiO}_2$  наноструктурах були досліджені їх РФЕС на прикладі зразків (0.33)  $\text{C}_{\text{,STU-TiO}_2}$  (120/0) (рис. 12 а) та (0.33)  $\text{C}_{\text{,STU-TiO}_2}$  (120/450) (рис. 12 б). Як видно з фрагментів оглядових спектрів (рис. 12 а, б) в РФЕС обох зразків присутні чіткі піки елементів Ti (460-465 eV) і O ( $\sim 530$  eV), а також сигнали меншої інтенсивності атомів елементів С, N, S (відповідно  $\sim 285$  eV,  $\sim 400$  eV,  $\sim 170$  eV), які можуть з'явитися в РФЕС гелю в результаті сольвотермальної обробки золю, який містить тіосечовину, етанол, бутанол внаслідок інкорпорації в  $\text{TiO}_2$  атомів С, N, S.

Оскільки в РФЕС (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/0) та (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/450) співвідношення атомних % Ti/O, розрахованих з урахуванням Ti-O граткової O1s компоненти відповідно при 531.7 eV (рис. 12 а, вставка) та 530.2 eV (рис. 12 б, вставка), згідно даних РФЕС становить не 1 : 2, а відповідно 1 : 1.74, в них спостерігається дефіцит кисню, що пояснюється входженням до складу його поверхні окрім атомів титану і кисню, для (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/0) (рис. 12 а), також атомів С (17.1 ат. %), S (0.36 ат. %), N (0.31 ат. %). В спектрах РФЕС високої роздільної здатності в області енергій зв'язку Ti2p присутні піки при 459.1 eV і 464.8 eV (рис. 12 а, вставка), що належать відповідно компонентам дуплету Ti2p<sub>3/2</sub> і Ti2p<sub>1/2</sub> (459.0 eV і 464.5 eV [36]). Знайдена енергія зв'язку Ti2p<sub>3/2</sub> дозволяє ідентифікувати титан в цих зразках в ступені окиснення Ti<sup>4+</sup>, а дуплет меншої інтенсивності при вищих енергіях зв'язку (472.3 і 478.4 eV) з розширеними піками відноситься до плазмонних сателітів. В РФЕС в області O1s (рис. 12 а, вставка) наявні дві компоненти - більш інтенсивний пік при 530.2 eV (рис. 12 а, вставка), що може належати кисню Ti-O решітки (530.2 eV [44]) і уширений пік при 531.7 eV (рис. 12 а, вставка), який може відноситися як до карбонатного (533.0 eV [45]) і сульфатного кисню (531.6 [49]), так і до кисню в поверхневих OH (532.0 eV [44], 532.1 eV [50]) і C-O (532.1 eV [45]) групах. Згідно оглядових РФЕС спектрів (рис. 12 а, б) вміст атомів вуглецю є аномально завищеним щодо даних елементного аналізу і становить в обох зразках близько 30 ат. %. Найбільш інтенсивний з трьох піків пік (при 284.8 eV (рис. 12 а), що спостерігається в спектрах РФЕС високого розрішення в області енергій C1s, в основному сформований так званим стороннім (adventitious) вуглецем (типовий діапазон 284.5-285.0 eV), джерелом якого, як правило, є адсорбовані поверхнею з атмосфери домішкові органічні сполуки [44], [45]. Оскільки реальний загальний вміст вуглецю в зразках (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/0) та (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/450) згідно з результатами елементного аналізу становить відповідно 0.80 % та 0.40 %, можна вважати, що основна частка вуглецю (рис. 12 а, б) є сторонньою (adventitious) і не відноситься до досліджуваних зразків. Два інших піки приблизно однакової інтенсивності 286.3 eV і 288.8 eV (рис. 12 а, б) відповідають пікам, які зазвичай відносять до інтерстиціально інкорпорованого карбонату або до карбонату на поверхні зразка [44], [45]. Слід зазначити, що в РФЕС (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/0) (рис. 12 а) положення піків в області енергій зв'язків Ti2p, O1s, C1s в межах енергій ~ 0.1 eV співпадають з відповідними положеннями в РФЕС для (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/450) (рис. 12 б), що може свідчити про близькість хімічних станів зазначених елементів в цих зразках.

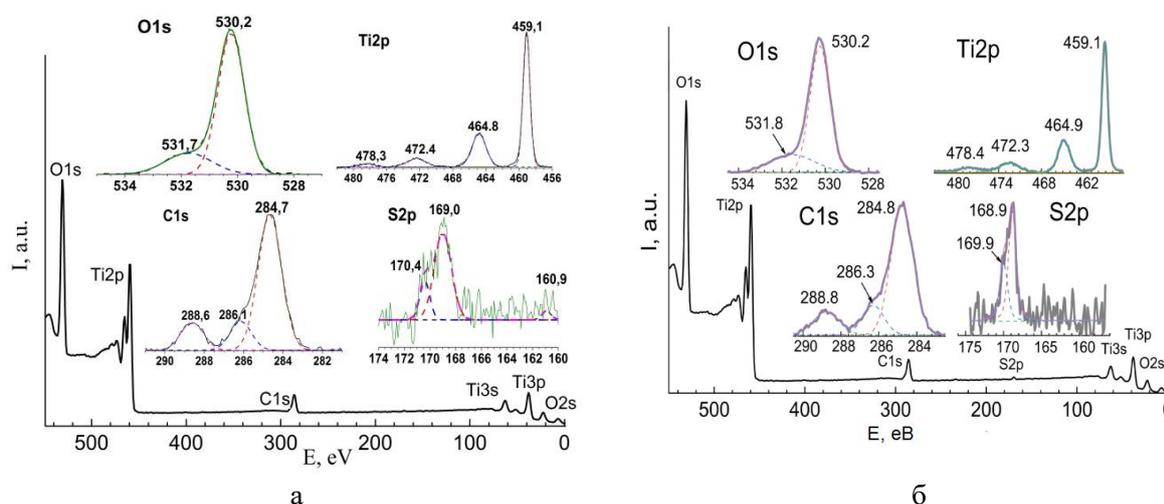


Рис. 12. РФЕС-спектри зразків: (а) (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub>(120/0); (б) (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/450)

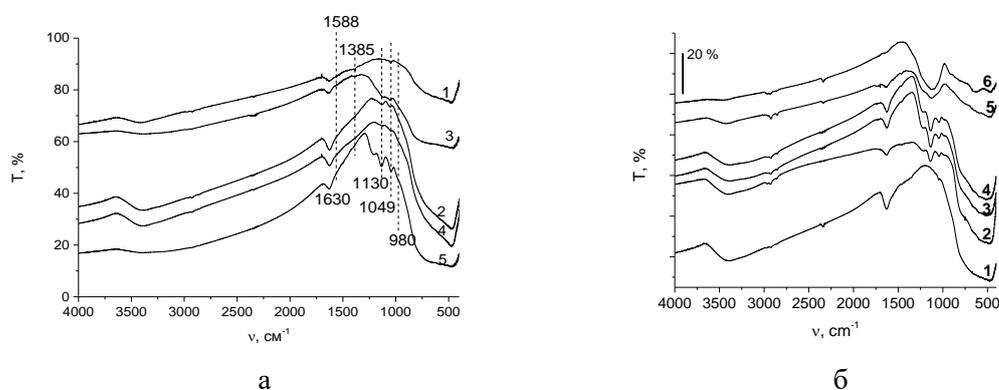
Положення енергії зв'язку в області S2p дуплету (170.4 eV і 169.0 eV, (рис. 12 а вставка) з компонентами спин-орбітального розщеплення відповідно S2p<sub>3/2</sub> і S2p<sub>1/2</sub> в спектрі РФЕС високої роздільної здатності для (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/0), як і для (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/450), переконливо свідчить про хімічний стан сірки як S<sup>6+</sup> [49]. На думку авторів [49], які спостерігали схожі результати, це свідчить про формування при кальцинуванні в структурі TiO<sub>2</sub> залишків аніонів сірчаної кислоти і вказує на інкорпорування сірки S<sup>6+</sup> в структуру TiO<sub>2</sub> (в міжвузлях та на поверхні). Як свідчать результати елементного та термогравіметричного аналізу, ІЧ- та РФЕС, ТПД-МС дослідження, структура кальцинованих зразків, зокрема (0.33) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/450), формується внаслідок руйнування при кальцинуванні структури МААТП, яка утворилась в результаті СТО і стабілізована групами (ацетатом, карбонатом, сульфатом, молекулами води, і, можливо, спиртів), який містить також сульфід, що узгоджується з результатами ІЧ-, термогравіметричного аналізу та РФЕС. Згідно РФЕС та результатів елементного аналізу, ТПД-МС в кальцинованому зразку залишається невелика кількість допуючих неметалів (C, S), які входять до складу міжвузлових та поверхневих карбонатних і сульфатних груп. В результаті кальцинування аморфна фаза втрачає значну кількість модифікуючих груп, включаючи сульфат (містковий та поверхневий), які утворюються завдяки окисненню сульфідів при кальцинуванні, що створює передумови для кристалізації анатазу.

В ІЧ-спектрах (рис. 13 а, криві 2-5) (*X*) C,S<sub>TU</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/450) області 900-400 см<sup>-1</sup> смуги, які можна віднести до коливань Ti-O-Ti каркасу, зростає із зростанням *X* в РС, що пояснюється зростанням вмісту аморфної фази, в якій завдяки наявності місткових груп кути та довжини зв'язків в Ti-O-Ti відрізняються від таких в анатазі. Із зростанням *X* в РС в ІЧ-спектрах цих зразків (рис. 13 а, криві 2-5) інтенсивність смуг, які можна віднести до коливань зв'язків ν<sub>1</sub>(C-O) монодентатного й бідентатного карбонату зменшується, а інтенсивність смуг, які можуть бути віднесені до валентних симетричних та асиметричних коливань S-O зв'язків ν<sub>3</sub> (1130, 1049 см<sup>-1</sup>), ν<sub>1</sub> (985 см<sup>-1</sup>), ν<sub>2</sub> (469 см<sup>-1</sup>) бідентатного сульфата та ν<sub>3</sub> (1040 см<sup>-1</sup>) монодентатного сульфату [38], який являє собою в подібних зразках Ti-O-SO<sub>3</sub>H групи, збільшується.

Разом з тим, в ІЧ-спектрі (0) C,S<sub>H2SO4</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/370) (рис. 13 б, крива 1) спостерігаються смуги, які можна віднести до місткових (1595 і 1452 см<sup>-1</sup>) і бідентатних (1539 и 1452 см<sup>-1</sup>) ацетатних груп [19]. Для зразка (0.32) C,S<sub>H2SO4</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/370), отриманого в присутності сульфатної кислоти в РС, в ІЧ-спектрі (рис. 13 б, крива 2), поряд з смугами ацетатних груп, інтенсивність яких зменшується, спостерігаються смуги в області 1250-1000 см<sup>-1</sup> і області 900-400 см<sup>-1</sup>, які можна віднести до валентних коливань S-O зв'язків ν<sub>3</sub> (1195 см<sup>-1</sup>), ν<sub>1</sub> (1000 см<sup>-1</sup>), ν<sub>2</sub> (474(пл) см<sup>-1</sup>), ν<sub>4</sub> (578(пл) см<sup>-1</sup>) бідентатного сульфату, ν<sub>2</sub> (430, 460(пл) см<sup>-1</sup>), ν<sub>3</sub> (1044 см<sup>-1</sup>) монодентатно сульфату [38], а смуги при ν<sub>3</sub> (1128 см<sup>-1</sup>), ν<sub>4</sub> (654, 606 см<sup>-1</sup>) можуть бути віднесені як до монодентатно, так і до бідентатно сульфату [38]. Як показано в роботі [47], в подібних зразках монодентатний сульфат являє собою Ti-O-SO<sub>3</sub>H групи. В ІЧ-спектрі зразка (0.64) C,S<sub>H2SO4</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/370) (рис. 13 б, криві 4) спостерігаються смуги при 1225, 1137, 1045, 985 см<sup>-1</sup>, які можна віднести до симетричних та асиметричних коливань S-O зв'язків сульфат-йону з симетрією C<sub>2v</sub> [38]. В ІЧ-спектрі зразка (0.80) C,S<sub>H2SO4</sub>-TiO<sub>2</sub> (120/370) (рис. 13 б, крива 5) спостерігається смуга при 1130 см<sup>-1</sup> з плечами близько 1240, 1035, 1005 см<sup>-1</sup>, які можна віднести до симетричних та асиметричних валентних коливань S-O зв'язків сульфат-йону з симетрією T<sub>d</sub> [38].

Виходячи з цього, можна припустити, що в зразках з *X* = 0.32 і *X* = 0.64 сульфат-йон з поверхневими атомами титану зв'язаний монодентатно, тоді як в зразку з *X* = 0.80 він зв'язаний

містково та бідентатно. Інтенсивність і характер смуг в області  $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  при підвищенні  $X$  до 0.96 змінюється, що зумовлено зміною симетрії сульфат-іона з високосиметричної  $T_d$ , яка характерна для нез'язаного сульфату, до низькосиметричної  $C_{2v}$ , характерної для місткового і бідентатного  $\text{SO}_4^{2-}$  [38] (рис. 13 б, криві 3-6).



**Рис. 13.** ІЧ-спектри зразків  $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2$  (120/450) (а) при  $X=$ : 0 (1); 0,17 (2); 0,33 (3); 0,50 (4); 0,67 (5) та зразків  $(X)\text{C,S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2$  (120/370) (б) при  $X$ : 0 (1); 0,32 (2); 0,48 (3); 0,64 (4); 0,80 (5); 0,96 (6)

### Висновки

Таким чином, в даній роботі з'ясовано вплив хімічної природи прекурсора допantu ( $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ ), співвідношення ( $X$ ) прекурсорів допantu та титану ( $X = \text{ПКД}/\text{Ti}(\text{BuO})_4$ ) в реакційній суміші (РС) на хімічний і фазовий склад, морфологію, розміри кристалітів та наночастинок, текстуру  $\text{HM-TiO}_2$ , а також вплив цих характеристик на фотокаталітичну активність при опроміненні світлом ультрафіолетового та видимого діапазону (ФКА<sup>UV/VIS</sup>)  $\text{HM-TiO}_2$  в процесах фотоокиснення доксицикліну.

Встановлено, що в кодопованих  $(X)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}\text{-TiO}_2$  (180/0) наноструктурах із зростанням  $X$  вміст анатазу не змінюється, збільшуються розміри кристалітів, зменшуються питома площа поверхні, зникає фаза брукіту, який забезпечує розділення фотогенерованих електрон-діркових пар, зменшується вміст міжвузлових  $\text{C}$  і  $\text{N}$ , які забезпечують здатність зразків поглинати світло видимого діапазону, внаслідок чого ФКА<sup>UV/VIS</sup>{DC} зменшуються із зростанням  $X$ . Для відповідних кальцинованих зразків (450 °C) ці тенденції зберігаються, але ФКА<sup>UV/VIS</sup>{DC} є меншою внаслідок руйнування поверхневих  $\equiv\text{Ti-F}$  зв'язків та перетворення пластинчастих структур в сфероїдальні.

Показано, що для  $(X)\text{C,F}_{\text{HF}}\text{-TiO}_2$ (180/0) наноструктур пластинчастої морфології із зростанням в РС  $X=\text{HF}/\text{Ti}(\text{BuO})_4$  (0.62-1.54) зменшуються розміри кристалітів, зростають кількість поверхневих  $\equiv\text{Ti-F}$  груп, вміст анатазу та міжвузлового вуглецю, який забезпечує поглинання видимого світла, що зумовлює збільшення ФКА<sup>UV/VIS</sup>{DC}. Після кальцинування зразків (450 °C), яке супроводжується руйнуванням поверхневих  $\equiv\text{Ti-F}$  зв'язків, змінами морфології, збільшенням розмірів кристалітів, зменшенням міжвузлового вуглецю, ФКА<sup>UV/VIS</sup> істотно зменшується.

Вперше встановлено, що кодоповані наноструктури  $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2$ (120/0) містять  $\text{Ti-SH}$  групи, які в результаті кальцинування окиснюються з утворенням міжвузлової сірки ( $\text{S}^{6+}$ ) та поверхневого сульфату, а об'єм елементарної комірки кодопованого анатазу зі збільшенням  $T_k$ , змінюється екстремально внаслідок змін співвідношення  $\text{C/S}$ . Для  $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2$ (120/450) зі зростанням  $X$  ФКА<sup>UV/VIS</sup> зростає експоненційно зі збільшенням відсотку анатазу.

Показано, що в дрібнокристалічних сфероїдальних наноструктурах  $(X)C_nS_{n-2}SO_4 \cdot xH_2O$  із зростанням  $X$  зменшується вміст анатазу, розміри його кристалітів, змінюється морфологія, мікрomezопориста структура трансформується в мезопористу та непористу, питома площа поверхні змінюється екстремально (при  $X = 0.64$ ) через утворення  $TiOSO_4 \cdot xH_2O$ . Встановлено, що зі зростанням  $X$ ,  $ФКА^{UV}\{TC\}$  змінюється симбатно із змінами відсотку анатазу, а  $ФКА^{VIS}\{TC\}$  знижується із зменшенням вмісту міжвузлового  $C$  та  $C/S$  внаслідок часткового руйнування  $TiO_2$  і зростання вмісту аморфної і кристалічної фази титанілсульфату ( $TiOSO_4 \cdot xH_2O$ ).

### Література

1. Крюков А.И., Стрюк А.Л., Кучмий С.Я., Походенко В.Д. *Нанофотокатализ*, Академперіодика: Киев, 2013, с. 618.
2. Stroyuk O. *Solar Light Harvesting with Nanocrystalline Semiconductors*, Springer-Science+Business Media, B.V., 2018, V. 99.
3. Nasirian M., Lin Y.P., Bustillo-Lecompte C.F., Mehrvar M. Enhancement of Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Using Non-Metal Doping Methods under Visible Light: A Review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2018, **15**(9), 2009–2032.
4. Kang X., Liu S., Dai Z., He Y., Song X., Tan Z. Titanium Dioxide: From Engineering to Applications; *Catalysts*, 2019, **9**(191), 1–32.
5. Etacheri V., Di Valentin C., Schneider J., Bahnemann D. Visible-Light Activation of  $TiO_2$  Photocatalysts: Advances in Theory and Experiments. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem.*, 2015, **25**, 1–29.
6. Wang K., Janczarek M., Wei Z., Raja-Mogan T., Endo-Kimura M., Khedr T.M., Ohtani B., Kowalska E. Morphology-and Crystalline Composition-Governed Activity of Titania-Based Photocatalysts: Overview and Perspective. *Catalysts*, 2019, **9**, 1054–1084.
7. Kumar N., Chauhan N.S., Mittal A., Sharma S.  $TiO_2$  and Its Composites as Promising Biomaterials: A Review. *BioMetals*, 2018, **31**(2), 147–159.
8. Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Shea K., Entezari M.H., Dionysiou D.D. A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Appl. Catal. B Environ.*, 2012, **125**, 331–349.
9. Seh Z.W., Li W., Cha J.J., Zheng G., Yang Y., Mcdowell M.T., Hsu P., Cui Y. Sulphur– $TiO_2$  Yolk–Shell Nanoarchitecture with Internal Void Space for Long-Cycle Lithium–Sulphur Batteries. *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 1331.
10. Романовская Н.И., Овчаров М.Л., Мишура А.М., Гранчак В.М., Манорик П.А. Фотокаталитическая Активность Наноструктур  $TiO_2$ , сформированных золь-гель методом в присутствии плавиковой кислоты, в процессах превращения оксидов углерода. *Теор. exper. химия*, 2019, **55**(6), 373–380.
11. Romanovska N.I., Grebennikov V.M., Shulzhenko O.V., Yaremov P.S., Selyshchev O.V., Zahn D.R.T., Manoryk P.A. Influence of Conditions of Preparation of  $C,N,F-TiO_2$  Nanostructures on Their Photocatalytic Activity in Doxycycline Photodegradation Process. *Theor. Exp. Chem.*, 2022, **58**(1), 40–47.
12. Романовская Н.И., Манорик П.А., Селищев А.В., Ермохина Н.И., Яремов П.С., Гребенников В.Н., Щербачев С.Н., Цан Д.Р.Т. Влияния модифицирования  $TiO_2$  тиомочевинной на его фотокаталитическую активность в процессах деградации доксицилина. *Теор. exper. химия*, 2020, **56**(3), 172–180.
13. Романовская Н.И., Манорик П.А., Ермохина Н.И., Яремов П.С., Гребенников В.Н. Влияние структурно-размерных характеристик  $TiO_2$  и его фотокаталитическая активность в реакции окисления тетрацилина. *Теор. exper. химия*, 2019, **55**(5), 316–324.
14. Ren L., Li Y., Hou J., Bai J., Mao M., Zeng M., Zhao X. The Pivotal Effect of the Interaction between Reactant and Anatase  $TiO_2$  Nanosheets with Exposed  $\{001\}$  Facets on Photocatalysis for the Photocatalytic Purification of VOCs. *Appl. Catal. B*, 2016, **181**, 625–634.
15. Wang W., Zhou Y., Lu C., Ni Y., Rao W. The Effect of Hydrothermal Temperature on the Structure and

- Photocatalytic Activity of { 001 } Faceted Anatase TiO<sub>2</sub>. *Mater. Lett.*, 2015, **160**, 231–234.
16. Yu J.C., Yu J., Zhang L., Ho W. Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders. *Chem. Mater.*, 2002, **148**(14), 3808–3816.
  17. Yu J., Yu J.C., Cheng B., Hark S.K., Iu K. The Effect of F-Doping and Temperature on the Structural and Textural Evolution of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Powders. *J. Solid State Chem.*, 2003, **174**, 372–380.
  18. Yu J., Wang W., Cheng B., Su B. Enhancement of Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Powders by Hydrothermal Surface Fluorination Treatment. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 6743–6750.
  19. Doeuff S., Henry M., Sanchez C. Hydrolysis of Titanium Alkoxides: Modification of the Molecular Precursor by Acetic Acid. *J. Non. Cryst. Solids*, 1987, **89**, 206–216.
  20. Wu J.C.S., Yeh C. Sol-Gel-Derived Photosensitive TiO<sub>2</sub> and Cu/TiO<sub>2</sub> Using Homogeneous Hydrolysis Technique. *J. Mater. Res.*, 2001, **16**(2), 615–620.
  21. Nishikiori H., Hayashibe M. Visible Light-Photocatalytic Activity of Sulfate-Doped Titanium Dioxide Prepared by the Sol–Gel Method. *Catalysts*, 2013, **3**, 363–377.
  22. Valentin C. Di, Pacchioni G. Trends in Non-Metal Doping of Anatase TiO<sub>2</sub>: B , C , N and F. *Catal. Today*, 2013, **206**, 12–18.
  23. Ливер Е. Электронная Спектроскопия Неорганических Соединений, Мир. Москва, 1987, с. 445.
  24. Li Y., Jiang Y., Peng S., Jiang F. Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Modified with NH<sub>4</sub>F for Efficient Photocatalytic Degradation of Formaldehyde under Blue Light-Emitting Diodes. *J. Hazard. Mater.*, 2010, **182**, 90–96.
  25. Cui Y., Du H., Wen L. Doped-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts and Synthesis Methods to Prepare TiO<sub>2</sub> Films. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2008, **24**(5), 675–689.
  26. Linnik O., Chorna N., Smirnova N. Non-Porous Iron Titanate Thin Films Doped with Nitrogen: Optical, Structural, and Photocatalytic Properties. *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, **12**(1), 249–259.
  27. Bickley R.I., Gonzalez-Carreno T., Lees J.S., Palmisano L., Tilley R. Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts. *J. Solid State Chem.*, 1991, **92**, 178–190.
  28. Lin X., Fu D., Hao L., Ding Z. Synthesis and Enhanced Visible-Light Responsive of C,N,S-Tridoped TiO<sub>2</sub> Hollow Spheres. *J. Environ. Sci.*, 2013, **25**(10), 2150–2156.
  29. Wang P., Yap P.S., Lim T.T. C-N-S Tridoped TiO<sub>2</sub> for Photocatalytic Degradation of Tetracycline under Visible-Light Irradiation. *Appl. Catal. A*, 2011, **399**(1–2), 252–261.
  30. Xiang Q., Yu J., Jaroniec M. Nitrogen and Sulfur Co-Doped TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Exposed {001} Facets: Synthesis, Characterization and Visible-Light Photocatalytic Activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(11), 4853–4861.
  31. Xu J.H., Li J., Dai W.L., Cao Y., Li H., Fan K. Simple Fabrication of Twist-like Helix N,S-Codoped Titania Photocatalyst with Visible-Light Response. *Appl. Catal. B*, 2008, **79**, 72–80.
  32. Periyat P., McCormack D.E., Hinder S.J., Pillai S.C. One-Pot Synthesis of Anionic (Nitrogen) and Cationic (Sulfur) Codoped High-Temperature Stable, Visible Light Active, Anatase Photocatalysts. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(8), 3246–3253.
  33. Eslami A., Amini M.M., Yazdanbakhsh A.R., Mohseni-Bandpei A., Safari A.A., Asadi A. N,S Co-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Nanosheets in Simulated Solar Light for Photocatalytic Degradation of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Water: A Comparative Study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2016, **91**(10), 2693–2704.
  34. Lim M., Zhou Y., Wood B., Guo Y., Wang L., Rudolph V., Lu G. Fluorine and Carbon Codoped Macroporous Titania Microspheres: Highly Effective Photocatalyst for the Destruction of Airborne Styrene under Visible Light. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19655–19661.
  35. Xu P., Xu T., Lu J., Gao S., Hosmane N.S., Huang B., Dai Y., Wang Y. Visible-Light-Driven Photocatalytic S- and C- Codoped Meso/Nanoporous TiO<sub>2</sub>. *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1128–1134.
  36. Naik B., Parida K.M., Gopinath C.S. Facile Synthesis of N- and S-Incorporated Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and Direct Solar-Light-Driven Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 19473–19482.
  37. Di Valentin C., Finazzi E., Pacchioni G., Selloni A., Livraghi S., Paganini M.C., Giamello E. N-Doped TiO<sub>2</sub>: Theory

- and Experiment. *Chem. Phys.*, 2007, **339**(1–3), 44–56.
38. Накамото К. ИК-Спектры и Спектры КР Нерганических и Координационных Соединений; Мир: Москва, 1991, с. 455.
  39. Huang D., Liao S., Quan S., Liu L., He Z., Wan J., Zhou W. Preparation and Characterization of Anatase N–F-Codoped TiO<sub>2</sub> Sol and Its Photocatalytic Degradation for Formaldehyde. *J. Mater. Res.*, 2007, **22**, 2389–2397.
  40. Lv K., Xiang Q., Yu J. Effect of Calcination Temperature on Morphology and Photocatalytic Activity of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Exposed {001} Facets. *Appl. Catal. B*, 2011, **104**, 275–281.
  41. Sadoc A., Body M., Legein C., Biswal M., Fayon F., Rocquefelte X. NMR Parameters in Alkali, Alkaline Earth and Rare Earth Fluorides from First Principle Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 18539–18550.
  42. Zeng L., Song W., Li M., Jie X., Zeng D., Xie C. Comparative Study on the Visible Light Driven Photocatalytic Activity between Substitutional Nitrogen Doped and Interstitial Nitrogen Doped TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. A*, 2014, **488**, 239–247.
  43. Yu J., Xiang Q., Mann S. One-Step Hydrothermal Fabrication and Photocatalytic Activity of Surface-Fluorinated TiO<sub>2</sub> Hollow Microspheres and Tabular Anatase Single Micro-Crystals with High-Energy Facets. *CrystEngComm*, 2010, **12**, 872–879.
  44. Palanivelu K., Im J.-S., Lee Y.-S. Carbon Doping of TiO<sub>2</sub> for Visible Light Photo Catalysis - A Review. *Carbon Lett.*, 2007, **8**(3), 214–224.
  45. Wu X., Yin S., Dong Q., Guo C., Li H., Kimura T., Sato T. Synthesis of High Visible Light Active Carbon Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst by a Facile Calcination Assisted Solvothermal Method. *Appl. Catal. B*, 2013, **142–143**, 450–457.
  46. Pany S., Naik B., Martha S., Parida K. Plasmon Induced Nano Au Particle Decorated over S,N-Modified TiO<sub>2</sub> for Exceptional Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 839–846.
  47. Манорик П.А., Лампека Я.Д., Ермохина Н.И., Цымбал Л.В., Тельбиз Г.М., Гуртовий Р.И. Функциональные материалы на основе диоксида титана различной морфологии и металл-органических каркасных соединений. *Теор. эксп. химия*, 2017, **53**(5), 326–334.
  48. Chen Y., Jiang Y., Li W., Jin R., Tang S. Adsorption and Interaction of H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>. *Catal. Today*, 1999, **50**, 39–47.
  49. Ohno T., Akiyoshi M., Umebayashi T., Asai K., Mitsui T., Matsumura M. Preparation of S-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts and Their Photocatalytic Activities under Visible Light. *Appl. Catal. A*, 2004, **265**, 115–121.
  50. Szatmáry L., Bakardjieva S., Šubrt J., Bezdička P., Jirkovský J., Bastl Z., Brezová V., Korenko M. Sulphur Doped Nanoparticles of TiO<sub>2</sub>. *Catal. Today*, 2011, **161**(1), 23–28.

## References

1. Kryukov A.I., Stroyuk A.L., Kuchmiy S.Ya., Pokhodenko. V. D. Nanophotocatalysis, Akadempriodika: Kyiv, 2013, p. 618. [in Russian].
2. Stroyuk O. *Solar Light Harvesting with Nanocrystalline Semiconductors*, Springer-Science+Business Media, B.V., 2018, V. 99.
3. Nasirian M., Lin Y.P., Bustillo-Lecompte C.F., Mehrvar M. Enhancement of Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Using Non-Metal Doping Methods under Visible Light: A Review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2018, **15**(9), 2009–2032.
4. Kang X., Liu S., Dai Z., He Y., Song X., Tan Z. Titanium Dioxide: From Engineering to Applications; *Catalysts*, 2019, **9**(191), 1–32.
5. Etacheri V., Di Valentin C., Schneider J., Bahnemann D. Visible-Light Activation of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: Advances in Theory and Experiments. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem.*, 2015, **25**, 1–29.
6. Wang K., Janczarek M., Wei Z., Raja-Mogan T., Endo-Kimura M., Khedr T.M., Ohtani B., Kowalska E. Morphology-and Crystalline Composition-Governed Activity of Titania-Based Photocatalysts: Overview and

- Perspective. *Catalysts*, 2019, **9**, 1054–1084.
7. Kumar N., Chauhan N.S., Mittal A., Sharma S. TiO<sub>2</sub> and Its Composites as Promising Biomaterials: A Review. *BioMetals*, 2018, **31**(2), 147–159.
  8. Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O’Shea K., Entezari M.H., Dionysiou D.D. A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Appl. Catal. B*, 2012, **125**, 331–349.
  9. Seh Z.W., Li W., Cha J.J., Zheng G., Yang Y., Mcdowell M.T., Hsu P., Cui Y. Sulphur–TiO<sub>2</sub> Yolk–Shell Nanoarchitecture with Internal Void Space for Long-Cycle Lithium–Sulphur Batteries Batteries. *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 1331.
  10. Romanovska N.I., Ovcharov M.L., Mishura A.M., Granchak V.M., Manoryk P.A. Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanostructures Formed by the Sol-Gel Method in the Presence of Hydrofluoric Acid in Carbon Oxide Conversion Processes. *Theor. Exp. Chem.*, 2019, **55**(6), 373–380. [in Russian].
  11. Romanovska N.I., Grebennikov V.M., Shulzhenko O.V., Yaremov P.S., Selyshchev O.V., Zahn D.R.T., Manoryk P.A. Influence of Conditions of Preparation of C,N,F-TiO<sub>2</sub> Nanostructures on Their Photocatalytic Activity in Doxycycline Photodegradation Process. *Theor. Exp. Chem.*, 2022, **58**(1), 40–47.
  12. Romanovska N.I., Manoryk P.A., Selishchev O.V., Ermokhina N.I., Yaremov P.S., Grebennikov V.M., Shcherbakov S.N., Zahn D.R.T. Effects of Modification of TiO<sub>2</sub> by Thiourea on Its Photocatalytic Activity in Doxycycline Degradation Processes. *Theor. Exp. Chem.*, 2020, **56**(3), 172–180. [in Russian].
  13. Romanovska N.I., Manoryk P.A., Ermokhina N.Y., Yaremov P.S., Grebennikov V.M., Influence of the Structural and Dimensional Characteristics of TiO<sub>2</sub> and Its Photocatalytic Activity in the Oxidation Reaction of Tetracycline. *Theor. Exp. Chem.*, 2019, **55**(5), 316–324. [in Russian].
  14. Ren L., Li Y., Hou J., Bai J., Mao M., Zeng M., Zhao X. The Pivotal Effect of the Interaction between Reactant and Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Exposed {001} Facets on Photocatalysis for the Photocatalytic Purification of VOCs. *Appl. Catal. B*, 2016, **181**, 625–634.
  15. Wang W., Zhou Y., Lu C., Ni Y., Rao W. The Effect of Hydrothermal Temperature on the Structure and Photocatalytic Activity of { 001 } Faceted Anatase TiO<sub>2</sub>. *Mater. Lett.*, 2015, **160**, 231–234.
  16. Yu J.C., Yu J., Zhang L., Ho W. Effects of F-Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders. *Chem. Mater.*, 2002, **148**(14), 3808–3816.
  17. Yu J., Yu J.C., Cheng B., Hark S.K., Iu K. The Effect of F - Doping and Temperature on the Structural and Textural Evolution of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Powders. *J. Solid State Chem.*, 2003, **174**, 372–380.
  18. Yu J., Wang W., Cheng B., Su B. Enhancement of Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Powders by Hydrothermal Surface Fluorination Treatment. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 6743–6750.
  19. Doeuff S., Henry M., Sanchez C. Hydrolysis of Titanium Alkoxides: Modification of the Molecular Precursor by Acetic Acid. *J. Non. Cryst. Solids*, 1987, **89**, 206–216.
  20. Wu J.C.S., Yeh C. Sol-Gel-Derived Photosensitive TiO<sub>2</sub> and Cu/TiO<sub>2</sub> Using Homogeneous Hydrolysis Technique. *J. Mater. Res.*, 2001, **16**(2), 615–620.
  21. Nishikiori H., Hayashibe M. Visible Light-Photocatalytic Activity of Sulfate-Doped Titanium Dioxide Prepared by the Sol–Gel Method. *Catalysts*, 2013, **3**, 363–377.
  22. Valentin C., Di Pacchioni G. Trends in Non-Metal Doping of Anatase TiO<sub>2</sub>: B, C, N and F. *Catal. Today*, 2013, **206**, 12–18.
  23. Lever E. Electronic Spectroscopy Neorancheskyi Soudhenyy, Myr.; Moscow, 1987, p. 445. [in Russian].
  24. Li Y., Jiang Y., Peng S., Jiang F. Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Modified with NH<sub>4</sub>F for Efficient Photocatalytic Degradation of Formaldehyde under Blue Light-Emitting Diodes. *J. Hazard. Mater.*, 2010, **182**, 90–96.
  25. Cui Y., Du H., Wen L. Doped-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts and Synthesis Methods to Prepare TiO<sub>2</sub> Films. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2008, **24**(5), 675–689.
  26. Linnik O., Chorna N., Smirnova N. Non-Porous Iron Titanate Thin Films Doped with Nitrogen: Optical, Structural, and Photocatalytic Properties. *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, **12**(1), 249–259.

27. Bickley R.I., Gonzalez-Carreno T., Lees J.S., Palmisano L., Tilley R.J. Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts. *J. Solid State Chem.*, 1991, **92**, 178–190.
28. Lin X., Fu D., Hao L., Ding Z. Synthesis and Enhanced Visible-Light Responsive of C,N,S-Tridoped TiO<sub>2</sub> Hollow Spheres. *J. Environ. Sci.*, 2013, **25**(10), 2150–2156.
29. Wang P., Yap P.S., Lim T.T. C-N-S Tridoped TiO<sub>2</sub> for Photocatalytic Degradation of Tetracycline under Visible-Light Irradiation. *Appl. Catal. A*, 2011, **399**(1–2), 252–261.
30. Xiang Q., Yu J., Jaroniec M. Nitrogen and Sulfur Co-Doped TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Exposed {001} Facets: Synthesis, Characterization and Visible-Light Photocatalytic Activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(11), 4853–4861.
31. Xu J.H., Li J., Dai W.L., Cao Y., Li H., Fan K. Simple Fabrication of Twist-like Helix N,S-Codoped Titania Photocatalyst with Visible-Light Response. *Appl. Catal. B*, 2008, **79**, 72–80.
32. Periyat P., McCormack D.E., Hinder S.J., Pillai S.C. One-Pot Synthesis of Anionic (Nitrogen) and Cationic (Sulfur) Codoped High-Temperature Stable, Visible Light Active, Anatase Photocatalysts. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(8), 3246–3253.
33. Eslami A., Amini M.M., Yazdanbakhsh A.R., Mohseni-Bandpei A., Safari A.A., Asadi A. N,S Co-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Nanosheets in Simulated Solar Light for Photocatalytic Degradation of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Water: A Comparative Study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2016, **91**(10), 2693–2704.
34. Lim M., Zhou Y., Wood B., Guo Y., Wang L., Rudolph V., Lu G. Fluorine and Carbon Codoped Macroporous Titania Microspheres: Highly Effective Photocatalyst for the Destruction of Airborne Styrene under Visible Light. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19655–19661.
35. Xu P., Xu T., Lu J., Gao S., Hosmane N.S., Huang B., Dai Y., Wang Y. Visible-Light-Driven Photocatalytic S- and C- Codoped Meso/Nanoporous TiO<sub>2</sub>. *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1128–1134.
36. Naik B., Parida K.M., Gopinath C.S. Facile Synthesis of N- and S-Incorporated Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and Direct Solar-Light-Driven Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 19473–19482.
37. Di Valentin C., Finazzi E., Pacchioni G., Selloni A., Livraghi S., Paganini M.C., Giamello E. N-Doped TiO<sub>2</sub>: Theory and Experiment. *Chem. Phys.*, 2007, **339**(1–3), 44–56.
38. Nakamoto K. IR-Spectra and KR Spectra of Non-organic and Coordinating Combined, Mir: Moscow, 1991, p. 455. [in Russian].
39. Huang D., Liao S., Quan S., Liu L., He Z., Wan J., Zhou W. Preparation and Characterization of Anatase N–F-Codoped TiO<sub>2</sub> Sol and Its Photocatalytic Degradation for Formaldehyde. *J. Mater. Res.*, 2007, **22**, 2389–2397.
40. Lv K., Xiang Q., Yu J. Effect of Calcination Temperature on Morphology and Photocatalytic Activity of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Exposed {001} Facets. *Appl. Catal. B*, 2011, **104**, 275–281.
41. Sadoc A., Body M., Legein C., Biswal M., Fayon F., Rocquefelte X.B.F. NMR Parameters in Alkali, Alkaline Earth and Rare Earth Fluorides from First Principle Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 18539–18550.
42. Zeng L., Song W., Li M., Jie X., Zeng D., Xie C. Comparative Study on the Visible Light Driven Photocatalytic Activity between Substitutional Nitrogen Doped and Interstitial Nitrogen Doped TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. A*, 2014, **488**, 239–247.
43. Yu J., Xiang Q., Mann S. One-Step Hydrothermal Fabrication and Photocatalytic Activity of Surface-Fluorinated TiO<sub>2</sub> Hollow Microspheres and Tabular Anatase Single Micro-Crystals with High-Energy Facets. *CrystEngComm*, 2010, **12**, 872–879.
44. Palanivelu K., Im J.-S., Lee Y.-S. Carbon Doping of TiO<sub>2</sub> for Visible Light Photo Catalysis - A Review . *Carbon Lett.*, 2007, **8**(3), 214–224.
45. Wu X., Yin S., Dong Q., Guo C., Li H., Kimura T., Sato T. Synthesis of High Visible Light Active Carbon Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst by a Facile Calcination Assisted Solvothermal Method. *Appl. Catal. B*, 2013, **142–143**, 450–457.
46. Pany S., Naik B., Martha S., Parida K. Plasmon Induced Nano Au Particle Decorated over S,N-Modified TiO<sub>2</sub> for Exceptional Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**,

839–846.

47. Manoryk P.A., Lampeka Y.D., Ermokhina N.I., Tsymbal L.V., Telbiz G.M., Gurtovyi. R.I. Functional Materials Based on Titanium Dioxide of Different Morphology and Metal-Organic Frameworks. *Theor. Exp. Chem.*, 2017, **53**(5), 326–334. [in Russian].
48. Chen Y., Jiang Y., Li W., Jin R., Tang S. Adsorption and Interaction of H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>. *Catal. Today*, 1999, **50**, 39–47.
49. Ohno T., Akiyoshi M., Umebayashi T., Asai K., Mitsui T., Matsumura M. Preparation of S-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts and Their Photocatalytic Activities under Visible Light. *Appl. Catal. A*, 2004, **265**, 115–121.
50. Szatmáry L., Bakardjieva S., Šubrt J., Bezdička P., Jirkovský J., Bastl Z., Brezová V., Korenko M. Sulphur Doped Nanoparticles of TiO<sub>2</sub>. *Catal. Today*, 2011, **161**(1), 23–28.

Надійшла до редакції 29.10.2024

## Nonmetal doped TiO<sub>2</sub> nanostructures: preparation, chemical states of dopants, properties

Natalia I. Romanovska, Petro A. Manoryk

L.V. Pisazhevskii Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
31 Nauky Aven., Kyiv, 03028, Ukraine, e-mail: nat.romanovska@gmail.com

In this work, hydrofluoric acid and ammonium hydrofluoride were used as fluorine precursors, and thiourea and sulfuric acid - as sulfur precursors, and the phase composition, morphology, texture, and electronic structure of non-metals doped TiO<sub>2</sub> nanostructures compared, the chemical state of dopants in the obtained materials was examined, and the influence of the specified factors on photocatalytic activity in the processes of photodegradation of complex organic compounds, for example on antibiotic of the tetracycline series – doxycycline, was studied. It is shown that hydrofluoric acid and thiourea lead to the formation of anatase, while at low ratios of ammonium hydrofluoride to titanium butoxide, anatase heterostructures with brookite are formed, and at high ratios of sulfuric acid to titanium butoxide, the formation of the crystalline phase of titanyl sulfate is observed. It was determined that hydrofluoric acid causes the formation Sheet-like morphology, and the presence of sulfuric acid in the sol-gel reaction mixture leads to the formation of spheroidal particles, which at small ratios of sulfuric acid to titanium butoxide form loosely agglomerated particles of spheroidal morphology, which are formed from anatase crystallites. The photocatalytic activity of codoped TiO<sub>2</sub> nanostructures in the doxycycline photodegradation process under UV and visible light irradiation was investigated and it was established that under UV light irradiation the activity mainly depends on the phase composition and crystallite sizes, while under visible light irradiation the activity depends from the interstitial dopants content that increase the materials sensitivity to visible light. It was established that nitrogen, carbon and fluorine co-doped TiO<sub>2</sub> nanostructures obtained in the presence of ammonium hydrofluoride are characterized by the presence of surface Ti-F groups and interstitial carbon and surface carbonate, while carbon and sulfur co-doped TiO<sub>2</sub> nanostructures obtained in the presence of thiourea after hydrothermal treatment contain Ti-SH groups, which are oxidized as a result of calcination at 450 °C are oxidized with the formation of interstitial sulfur (S<sup>6+</sup>) and surface sulfate.

**Keywords:** titanium dioxide, doping, sulfur, fluorine, photocatalysis, doxycycline

PACS 88.20.J-, 82.65.+r

<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.072>

## Regularities of epoxidized alkyl oleates ring-opening reactions with alcohols, water and organic acids in the presence of commercial sulfonated resins as catalysts

David Z. Davitadze, Sergiy V. Konovalov

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Academician Kukhar Str., Kyiv, 02094, Ukraine, e-mail: konovalovserhiy@gmail.com

Current paper deals with the use of sulfonated resins, distinguished by the porous structure (macroreticular Purolite CT275 and gel-type CU-2-8ChS), as solid acid catalysts for syntheses of perspective components of biolubricants via oxirane ring-opening reactions of fatty epoxides with water (hydrolysis), ethanol and i-propanol (alkoxylation), and levulinic and oleic acids (acylation). Epoxidized ethyl and i-propyl oleates as ring opening substrates were synthesized from used cooking oil. Reactions were carried out in batch reactor for 3 h at 100 °C under stirring with epoxide: resin acid sides molar ratio 1 : 0.05. Reagent to epoxide ratio was 10 : 1 (alkoxylation, hydrolysis) or 1.5 : 1 (acylation). Products composition was determined by GC, conversion and selectivity were calculated. Number of side ring-opening reaction were revealed, main of which were isomerization to ketone and dimerization. General observation is that porous Purolite CT275 provides higher conversion, but facilitates side processes. Non-porous CU-2-8-CHs provided notably higher selectivity (up to 90 % for hydroxyl esters in ethoxylation), but with many-times slower conversion, especially in case of alkoxylation with secondary alcohol. In hydrolysis, water soaked cationites did not provide any conversion, while epoxide introduction first on catalyst made transformation possible. Acylation proceeded in a great extent without separate catalyst and was accompanied by dimerization, while isomerization was not observed. Gel-type resin provided only negligible growth of conversion and selectivity. Porous resin enhanced the conversion, but mainly by side reactions intensification. Cyclohexane as solvent facilitated slightly selective catalyst-free acylation, but with significant conversion drop. Purolite CT275 in ethyl levulinate media favored the ring opening of epoxide with ketone function, yielding ketal-type product.

**Keywords:** fatty epoxide, oxirane ring-opening, sulfonated resins, solid acid catalyst, alkoxylation, hydrolysis, acylation, isomerization

### Introduction

Epoxidation of double bonds of fatty feedstock and ring opening (RO) reactions of the formed oxirane cycles is topical area of modern researches [1-2]. Fatty epoxides and their derivatives present the valuable eco-friendly bio-based alternative for a number of fossil hydrocarbon-based chemicals and functional materials. Generally, terms “fatty epoxides” (FE) or “oleoepoxides” are used both for epoxidized vegetable oils (EVO) or animal fats and a range of their derivatives, including fatty acid esters and fatty acids [1]. The most important direct applications of FE are plasticizers and stabilizers for polyvinyl chloride to replace nonrenewable phthalates [1, 3-6]. They also find applications, such as reactive diluents for paints, viscosity modifiers, lubricant additives, acid scavengers, corrosion inhibitors, etc. [1-2, 5-7]. Variety of oxirane RO reactions offers wide opportunities for FE transformation into biopolymers, biolubricants and other materials. Neat epoxides as monomers may serve for thermosetting resins production, while polyols originating from RO can be used for to obtain plant-based polyurethanes [1, 8-12]. The number of RO reactions with various nucleophilic reagents can be carried out to produce biolubricants and other valuable functionalized fatty derivatives. It is anticipated the continuous growth of interest in FE and their consequent products due to the simplicity, efficiency, and versatility of oxirane formation and RO reactions [1]. Used cooking oils (UCO) are sustainable and economical raw staff choice for biofuels and oleochemicals production. UCO worldwide generation is estimated within 41-67 Mt/yr

(between 20 % and 32 % of global vegetable oil consumption) and majority of these volumes are still end up in the environment. [2, 13].

Oxirane ring opening needs electrophilic activation of the epoxide by proton or other acid on the first step, followed by regioselective nucleophilic. FE, having no chemical difference between the carbons of oxirane cycle, reacts yielding near equal mixture of two possible regioisomers [1]. In current study we focused on the acid-catalyzed oxirane RO reactions with common and abundant reagents, including water (hydrolysis), lower monohydric alcohols (alkoxylation) and biomass-derived carboxylic acids (acylation). These processes can be carried out in the presence of liquid or organic-soluble acid catalysts, such as H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [14-20], HCl [21], H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [22], HClO<sub>4</sub> [23-24], HBF<sub>4</sub> [25-27], *p*-toluenesulfonic [28-30], methanesulfonic or sulfamic [20], formic [31] and acetic [32] acids, as well with the use of solid acid catalysts [17, 28, 33-43]. Development of practically important heterogeneous-catalytic processes for substitution of environmentally and technologically non-excellent homogeneous-catalytic ones, continues to be important subject of modern-day researches [1, 44-48]. Among solid acid catalysts under investigation, strong acid ion-exchange resins (sulfocationites), is of particular importance, as they are commercially available, large-scale produced, widespread materials. Their strong acidic properties is carried by -SO<sub>3</sub>H sulfogroups, situated on a polystyrene matrix crosslinked with divinylbenzene (DVB). There are two main types of sulfocationites, distinguished by the porous structure of polymer matrix. The first is gel-type polymer, having no apparent porosity in the dry state. The lack of porosity restricts the access of reactant molecules to the acid sites in the depth of polymer structure, which is may still be possible due to swelling of the resin in the reaction media. The second type is macroreticular resins, bulk of which structure is also presented by gel-type polymer, but containing also a network of the stable macro and mesopores [44, 49-50].

Alongside with liquid acids, sulfocationites use for FE preparation via Prilezhaev's double bond epoxidation method was recently investigations [1, 49-50]. Acid catalyst in this particular case promotes the *in situ* formation of peroxy acid by the reaction of carboxylic acid (usually formic or acetic) with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Aroused peracid oxidizes the double bounds, yielding oxiranes. The latter may react via several RO pathways, causing decrease in selectivity for epoxide. If the final synthetic goal is to obtain vicinal diols, one-pot modified Prilezhaev epoxidation-hydrolysis procedure may be carried out [1, 21, 33-34]. Azzena et al. [33] investigated the selectivity of epoxide/vicinal diol formation in modified Prilezhaev's oxidation (24 h, 57 °C, C=C / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>COOH = 1.00 : 1.10 : 0.38 mole ratio) of monounsaturated C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub> monoalkylesters using gel-type AmberliteIR120 (8 % DVB) and Dowex50WX (2 % DVB), and macroreticular Amberlyst15 (20 % DVB) sulfonated resins. It was revealed the great difference in catalytic properties of wet as-received and dried samples of resins. For wet cationites conversion was slightly lower and epoxide was the primary product (88-99 %), while dried samples facilitated to diols formation (69.4->99 %). Dried Dowex50WX with lowest crosslinking provided the highest conversion and selectivity for diol (>99 %). Dried Dowex50WX dry sample use for different fatty substrates revealed the clear tendency for decreasing of the diol/epoxide ratio with enlarging of fatty substrates molecules. In case of oils conversion, selectivity for diols was very low. Discussed results is in a good agreement with the earlier work [34], dealing with jatropha oil methyl esters epoxidation/hydrolysis (57 °C, 24 h) with use of the same set of sulfonated resins (dehydrated). Gel-type mid-DVB resin use resulted in the lowest selectivity for glycols (about 30 %), while both gel-type low-DVB and macroreticular high-DVB samples provided similarly high final selectivity around 90 %. Although conversion rate and selectivity for glycols in course

of reaction with Amberlyst15 were lower, it was preferred for potential industrial use for its better mechanic stability and better morphology.

Alkoxylation (alcoholysis) of FE in the presence of acid catalyst is accompanied by side transesterification (TE), which may lead to the formation of the complex mixture of products. But since reaction rate of the acid catalyzed TE is low comparing with RO of high-reactive oxiranes, it is does not always taken into account [1]. However, various possible side oxirane reaction are also not often considered by researchers. In classical works [14-16, 18-19] FE alkoxylation was carried out using concentrated sulfuric acid. Hwank et al. [14] alkoxyated epoxidized soybean oil (ESBO) with two-time stechiometric excess of alcohol (methanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-hexanol, cyclohexanol, 2,2-dimethyl-1-propanol and 1-decanol) at 80-110 °C. Depending on the reagent, full conversion of oxiranes was achieved after 3-7 h. Significant TE (up to 85 %) was also reported. In the next work [15] of the same authors, alkoxylation of ESBO with 2-ethylhexanol was carried out in similar way. Although authors mentioned formation of side minor products, such as oligomers from epoxy-epoxy reactions, TE and RO were referred as the major products yielding processes. Besides H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, other catalysts were also tested. Surprisingly, *p*-toluenesulfonic acid provided very slow RO (82 %) and no TE after 22 h at 130 °C, while solid catalyst Dowex 50W-8X (gel-type sulfonated resin, 8 % DVB) provided 100-% conversion of epoxide and 83 % TE (24 h, 130 °C). In another following paper [16] authors managed to obtain both 100-% RO/0-% TE and 100-% RO/100-% TE products by means of varying of the conditions applied in the ESBO reaction with Guebert alcohols. Moser et al. [18] used other approach for FE alkoxylation in presence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Reaction of epoxidized *i*-propyl oleate with monohydric alcohols C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> was carried out at room temperature, which enabled to avoid side TE. Moderate yields of hydroxyl ethers (80-85 %) was obtained after long reaction time (from 24 h for ethanol to 240 h for *n*-decanol). Later, the described approach was extended by to alkoxyation of the various epoxidized monoalkyl oleates (EMAO) [19]. Issues with the unwanted TE was reported for reaction with methanol. Generally, it was observed, that reactivity of alcohols in RO decreases with lengthening of alkyl chain and with its branching. Also, low reactivity of secondary alcohols (1-propanol, 2-butanol) was reported.

Borugadda et al. [17] tried to use AmberliteIR120 as solid acid catalyst for alkoxylation of epoxidized UCO and methyl esters with methanol. At 70 °C, using 5 % of catalyst load and high excess of alcohol, only 61 % RO was achieved after 9 h of reaction. Switching for sulfuric acid enabled >90 % RO at room temperature after <30 min. For some reason, authors did not try to carry out alkoxylation over Amberlyst15, which was applied on the next synthetic step for esterification. Amberlyst15 (macroreticular, 20 % DVB) is most widely used resin for RO reaction with alcohols [36-42]. Lathi et al. [37] applied Amberlyst15 (2 %) for ESBO alkoxylation with *n*-butyl, *i*-amyl and 2-ethylhexyl alcohols (two-fold excess over stoichiometry) and achieved full epoxides conversion at 90-120 °C after 15-24 h. Longer or bulkier alcohols required longer reaction time and higher temperature to complete reaction. Authors confirmed the retention of triacylglycerol backbone of the alkoxyated products, but no quantitative assessment of the side RO and TE reaction was provided. In paper [40] RO of partially epoxidized camelina oil with methanol in the presence of 10 % of catalyst Amberlyst15(dry) was carried out at 60 °C. Full oxirane conversion was achieved after 6 h of reaction. Authors did not consider possible side TE, but underlined the importance of the avoiding of oligomerization, leading to low hydroxyl functionality and increased viscosity. Use of excess methanol prevented formation of the oligomeric compounds. It was shown, that polyol produced contained less than 10 % dimers and no trimers and higher oligomers. Marques et al. [39] used Amberlyst15 for alkoxylation of deoxidized *n*-octyl oleate with *n*-hexyl, cyclo-hexyl, *n*-octyl and 2-ethylhexyl alcohols

(molar ration 3 : 1, 70 °C, 4 h). Provided <sup>1</sup>H NMR spectra of the RO products confirms the full epoxide conversion, but also contains the evidence of extensive fatty ketones formation via epoxide isomerization. The latter is known as Meinwald reaction, which is the intramolecular rearrangement of an epoxide to an aldehyde or ketone in the present of Bronstead or Lewis acid [1].

Unlike hydrolysis and alkoxylation, in general case FE acylation does not necessary need separate catalyst. Carboxylic acid reactant, being weak Bronsted acid, is able to autocatalyze the reaction [1]. However, introduction of catalyst may be useful for enhancing the conversion rate and/or to modify a selectivity patterns. In work [51] catalyst and solvent free acylation of epoxidized jojoba-like esters (i.e. oleyl oleate) with propionic acid at 95 °C needed reaction time 16-24 h. Caillol et al. [52] synthesized polyester polyols from ESBO by catalyst free acylation with acetic (100 °C, 40 h, 5 : 1 epoxide/acid ratio), glycolic and lactic acids (80 °C, 4 h, 5 : 1 epoxide/acid ratio). Presence of hydroxyl function in alpha position to carboxylic seemed to activate RO reaction. Side reactions were evidenced, whose explanation is complex. Reaction pathways of oligomers formation were included RO with hydroxyls of formed polyols. Earlier Moser et. al [53] acylated the various alkyloleates epoxides with propionic and octanoic acid at 100 °C for 8-9 h before reaction completed and did not reported the oligomers formation. Dehghan et. al. [54] synthesized vegetable oil based polyols by catalyst free acylation of epoxidized canola oil with fatty acids of castor oil (mainly hydroxysteric acid) for 8.5 h at 180 °C. No oligomerization or other possible side reaction were discussed. Dai et. al. [55] prepared polyols by ESBO acylation with ricinoleic (hydroxystearic) acid for 8 h at 170 °C. Proposed structure of produced soy-based triglyceride polyol assumed also occurrence of the alkoxylation of epoxy with hydroxyl group of the acylation reagent. No other reaction pathways were considered. In work [56] authors demonstrated, that magnesium stearate was a highly efficient catalytic reagent for solvent-free ring-opening epoxy methyl oleate. It resulted in the highest yield (95 %) and conversion rate (99 %) toward alkoxyesters under the same conditions (160 °C, 12 h) superior to lithium and sodium stearates and stearic acid. In case of the latter conversion was 96 %, but alkoxyester yield was only 47 %. Side product (20 % yield), which is dimer from epoxide coupling with secondary alcohol, was observed. In work [28] acylation of epoxidized broccoli oil with benzoic acid (110 °C, 4-24 h, toluene) was carried out as model reaction using Bronsted and Lewis acids (*p*-toluensulfonic acid and ZnCl<sub>2</sub>) and sodium methoxide. Lewis catalyst provided slowest conversion with highest side reactions rate. Bronsted catalyst also tended for side reactions promotion at prolonged reaction times. MeONa, which indeed immediately reacts with benzoic acid to form sodium benzoate, was found to favor the formation of ester linkage. Schuster et al. [43] evaluated a number of acid solid catalysts, including sulfonated resins (AmbeliteIR120, Amberlyst15, Nafion NR50 and its composites with silica), montmorillonites K10 and KSF, zeolite HY (as received and modified via steaming and dealumination with HCl) in acylation of epoxidized methyl oleate with various carboxylic acids. After 24 h of reaction at 30 °C with butiric acid (5 : 1 to epoxide, catalyst load - 0.1 g per 1 g of epoxide) montmorillonite K10 provided highest (80 %) conversion, while HY samples was least active (9-13 %). Sulfonated resins showed intermediate activity. It was also shown, that reactivity of acids in RO decreased in a raw formic – acetic – benzoic – 2,2-dimethylpropanoic (pivalic) – 2-methylpropanoic (isobutiric). However, such observation was made for reaction over microporous HY catalyst and its universality is doubtful. Selectivity for hydroxy ethers over Amberlyst15 at prolonged reaction time (24-72 h) and higher temperatures (30-60 °C) was in a range between >95 % for formic and 80 % for pivalic and isobutiric acids. Use of levulinic acid, which is one of the most important renewable chemicals, producing from biomass [47-48], may be complicated by the reaction of ketone function, yielding five-membered heterocyclic ketals (ketalization) In general, the analysis of literary sources showed the lack of

the systematic studies of the solid catalysts use in processes under investigation. Researches, as the rule, set as the objective to synthesize a product for certain application and investigate its relevant characteristics, while occurrence of the side transformation and their influence on the product properties are not covered in full. Transformation of EVO triglycerides also does not allow to observe the reactions of individual components due to the complexity of the products formed. Regularities, observed for RO reaction of EVO may be not relevant to the same reaction of the less bulk epoxidized fatty substrates. Studies of various type of solid acid catalyst use in FE reaction and targeted development of new effective ones is promising perspective area of the modern-day green chemistry agenda.

The objective of current study was to synthesize perspective used cooking oil based components for biolubricants formulation via ring-opening alkoxylation and acylation of epoxidized monoalkyl oleates, using sulfonic resins as catalysts. Whole synthetic sequence included obtaining of the high-pure monoalkyl esters from high-oleic used cooking oil on the first stage, epoxidation of the double bonds of monoalkyl oleates on the second stage, and alkoxylation or acylation of oleoepoxides on the third stage. Purolite CT275 (macroreticular) and CU-2-8ChS (gel) commercial brands of resins were chosen for investigation as catalysts.

### ***Materials and methods***

#### ***Materials***

Initial synthetic source for preparation of oleoepoxides was wasted high oleic cooking sunflower oil, having acid value 1.20 mg KOH/g and water content 0.05 %. Fatty acid composition was the following: palmitic acid (C16:0) – 4.4 %, stearic acid (C18:0) – 2.6 %, oleic acid (C18:1) – 81.7 %, linoleic acid (C18:2) – 6.1 %, other fatty acids – 5.2 %. Wasted oil was kindly provided by representative of the company “Bio-OIL” that collects and supplies such raw materials to its own industrial biodiesel facilities in EU countries.

Technical grade anhydrous ethyl alcohol and reagent grade anhydrous *i*-propyl alcohol (Germany), as well as technical grade potassium hydroxide (China, 89 %), technical grade sodium hydroxide (China, 99 %), molecular sieves 3A (China), diluted sulfuric acid (45-% aqueous solution), reagent-grade *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (97.5 %, India) and lab-grade cyclohexane were used for monoalkylesters preparation.

Epoxidation of ester double-bonds was carrying out using acetic acid (98 %) and hydrogen peroxide (50 % aqueous solution) as reactants and sodium bicarbonate, anhydrous sodium sulfate and cyclohexane as auxiliary substances. Sulfocationites of common commercially available brands, CU-2-8ChS (Ukraine) and Purolite CT 275 (USA) in H-form were employed as catalysts for the epoxides RO reactions. CU-2-8ChS also was employed on the stage of epoxides preparation. In RO reactions, the same ethanol and *i*-propanol, distilled water, formic acid (99 %, Germany), levulinic acid (99.8 %, Italy) and oleic acid (about 80 %, prepared from the high-oleic wasted oil sample) were used as reagents. Lab-grade cyclohexane and ethyl acetate, as well as ethyl levulinate (99.2 %), synthesized via esterification of levulinic acid over pTsOH, were used as solvents in epoxides acylation. Samples for GC were dissolved in *n*-hexane (reagent grade) or pyridine (analytic grade).

#### ***Catalysts characterization methods***

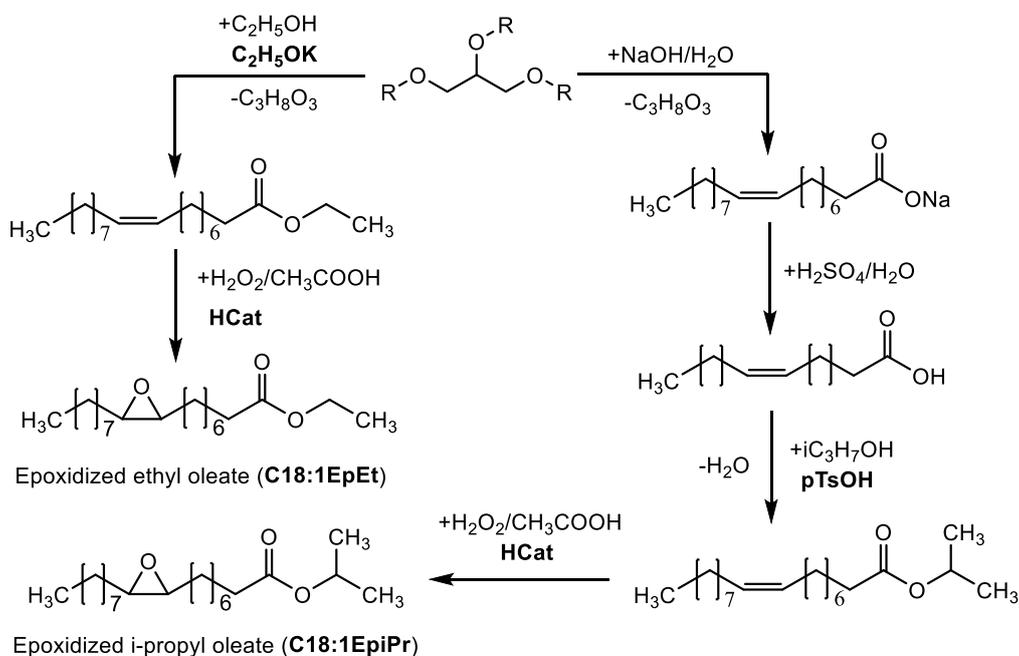
In current study, sulfonated resins were used in dehydrated state. Dehydration was carried out by means of heat treatment in a drying oven with a gradual temperature increase from room temperature to 110 °C. The loss of sample mass (%) was regarded as the moisture content of the initial wet resin.

Static exchange capacity of was determined via acid-base reverse titration. About 1 g of dehydrated sample (four digit weighting) was placed into a 250 cm<sup>3</sup> flask and 100 cm<sup>3</sup> of 0.1 M NaOH was added. Then the flask was sealed and left for at least 10 h, stirring occasionally. Thereafter, 25 cm<sup>3</sup> aliquot of the liquid phase was taken and titrated with 0.1 M HCl using phenolphthalein as indicator.

The low-temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms (-196 °C) of cationites samples were recorded using a Quantachrome Autosorb NOVA 1200e® automatic analyzer. The specific surface areas ( $S^{\text{BET}}$ ) were calculated according to the BET theory.

#### *Synthesis of the epoxidized materials as oleochemical platform substances*

Scheme 1 demonstrates the reaction sequence of the EMAO synthesis. At first, corresponding monoalkyl esters (ethyl or *i*-propyl) were synthesized. As fatty acid composition of the initial oil is composed predominantly by C18:1 acyl moieties, obtained products can be rightfully regarded as alkyl oleates. To obtain ethyl oleate, direct oil TE with ethanol at ambient temperature, using KOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> as alkaline catalyst was carried out. In more details, alkaline synthesis of ethyl esters is discussed in [57-58]. To obtain *i*-propyl oleate, oil was converted into sodium soaps, which were decomposed using water solution of sulfuric acids. Obtained fatty acids were washed, dried over sodium sulfate and finally purified via vacuum distillation under nitrogen gas bubbling. Purified fatty acids were esterified with *i*-propyl alcohol, using *p*-toluenesulfonic acid as soluble catalyst. In order to enhance the efficiency of the esterification, reaction was carried out under reflux condition with removal of the forming water by the Dean-Stark method. Cyclohexane was added as azeotrope-forming agent. The excess of alcohol was removed from products of transesterification (ethyl esters) or esterification (*i*-propyl esters) under mild vacuum (waterjet pump) and continuous stirring at 80 °C. Resulting crude esters were finally purified by vacuum distillation under bubbling of nitrogen gas. Samples of distilled monoalkyl oleates were clear, virtually colorless liquids, containing 97-99 % of monoalkyl esters (>80 % of oleates).



**Scheme 1.** Reaction scheme of EMAO synthesis: R – fatty acyls (over 80 % C18:1), HCat – sulfocationite CU-2-8ChS (hydrogen form), pTsOH – *p*-toluenesulfonic acid

For epoxidation, the method [59] was adapted. At first, CU-2-8ChS (wet), ethyl or *i*-propyl esters (about 100 g) and acetic acid were placed in the three-necked reactor and heated to 40 °C under stirring. Then, the predetermined H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added dropwise during 0.5 h and reaction was continued for another 3.5 h at 60 °C. Esters : CH<sub>3</sub>COOH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molar ratio accounted for 1 : 0.4 : 2.0. The load of cationite was about 14 g (wet) per 100 g of esters. Products was filtered, catalyst and reactor were poured with cyclohexane. Organic phase was separated and washed with sodium bicarbonate (10-% water solution), distilled water and dried over sodium sulfate. Cyclohexane was removed by distillation under reduced pressure.

#### *Ring-opening reaction of fatty epoxides*

Ring-opening reaction of EMAO were carried out in 35 cm<sup>3</sup> (30×100 mm) glass screw pressure bottles with PTFE stoppers using magnetic stirrer. All catalytic tests were carried out for 3 h at 100 °C, with 25-30 % reactor filling. Reagents and catalyst ratio depended on the process. At first, the known mass of the dry cationite was placed in the reactor. Thereafter, ring opening reagent was added and allowed to soak the cationite for 1 h (porous Purolite CT275) or overnight (about 15 h, non-porous CU-2-8ChS). In case of acylation in the organic solvents media, the corresponding solvent (cyclohexane – C-hex, ethyl acetate – EtAc or ethyl levulinate – EtLev) were added together with carboxylic acid. Soaking of the cationites with levulinic acid, normally melting at 33 °C, was carried at 40 °C. Obtained liquid reaction products were filtered through paper filter to remove cationite and subjected to analysis via GC with any additional purification. Selected samples of perspective practically valuable alkoxylation and acylation products were isolated, purified and analyzed by GC and NMR. Product of epoxidized *i*-propyl oleate alkoxylation were washed stepwise with water solution of sodium bicarbonate and distilled water, followed by drying over anhydrous potassium sulfate. In case of product of alkoxylation ethyl oleate alkoxylation, excess of ethanol was rotary evaporated (80-90 °C) and only than treated in the same way. Products of epoxide acylation with levulinic was firstly washed with neutral water and then treated under vacuum at elevated temperature (90-100 °C).

#### *Analytic methods*

EMAO and RO products were analyzed via GC using Agilent 7890A Series gas chromatograph equipped with split/splitless inlet, flame-ionization detector and J&W HP-5 capillary column (30 m, 0.32 mm, 0.25 μm) with ((5 % phenyl)-methyl polysiloxane stationary phase, nitrogen was as carrier gas. About 0.1 cm<sup>3</sup> of epoxide, alkoxylation or acylation products were dissolved in 1.0 cm<sup>3</sup> of *n*-hexane. In case of hydrolysis, sample (~0.1 g) were dissolved in 1.0 cm<sup>3</sup> of pyridine. Chromatographic conditions were the following: inlet temperature – 250 °C; split ratio – 64 : 1; constant pressure mode, 14.7 psi (103 kPa); column thermostat temperature – 110 °C for 7 min, heating +5 (°C/min) up to 320 °C, 320 °C for 30-60 min; FID temperature – 300 °C; sample volume – 1 μl. Using GC-analyses data, conversion of corresponding EMAO (X(C18:1EpAlc), %) and selectivity for corresponding ring-opening products (S(X), %) were calculated as follows:

$$X(\text{C18:1EpAlc}) = \frac{\%^0(\text{C18:1EpAlc}) - \%(\text{C18:1EpAlc})}{\%^0(\text{C18:1EpAlc})} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$S(\text{X}) = \frac{\%(\text{X})}{\sum \%(\text{C18:1Ep})} \cdot 100\%. \quad (2)$$

In formula (1)  $\%^0(\text{C18: EpAlc})$  and  $\%(\text{C18: EpAlc})$  are defined as GC area assay of the epoxidized oleate before and after reaction. In reaction (2)  $\%(X)$  is GC area assay of the corresponding reaction product and  $\sum \%(C18: 1Ep)$  is the sum of the GC area assays of all products, formed from epoxidized oleate.

Acid value (AV) was measured as described in [60].

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded using a Bruker AVANCE DRX-500 instrument at an operating frequency of 400 MHz and 125 MHz respectively. Samples were dissolved in deuterated chloroform  $\text{CDCl}_3$ .

## Results and discussions

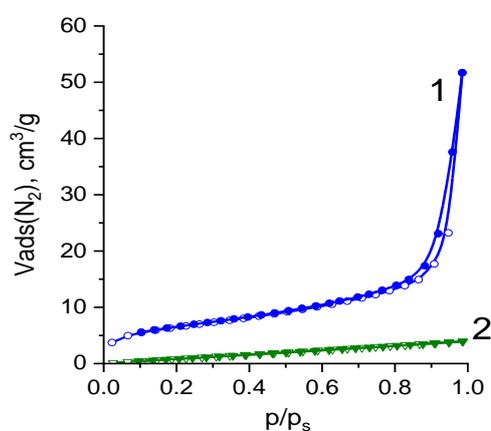
### Samples of sulfocationites

As said early, the chemical composition of different brands of sulfonated resins are roughly identical, since all of them are the polystyrene copolymers, cross-linked with divinylbenzene and functionalized with sulfonic group. Both cationites, studied in this work (Table 1) have close static ion exchange capacity per unit of mass (Table 1). Slightly higher exchange capacity of Pur sample is more likely due to the higher degree of functionalization. The key difference between the samples is the structure of their polymer matrix. CU is a typical gel-type (non-porous) cationite, while Pur is macroreticular (macro-mesoporous) one [61-62]. Consequently, the specific surface area of the Pur sample is several times higher. Its low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherm (Fig. 1) indicating its macroporous structure, while hysteresis loop indicates the presence of mesopores. Isotherm of CU sample is linear, which is characteristic for non-porous materials.

**Table 1.** Characteristics of the sulfocationites samples

Characteristic	Sample name (full name of the commercial brand)	
	Pur (Purolite CT275)	CU (CU-2-8CHs)
Appearance	grey spherical grains	yellow-brown spherical grains
Polymer matrix type	macroreticular	Gel
Crosslinking, %	8	8
Moisture content, %	56.8	23.0
Static exchange capacity <sup>1</sup> , mmol/g	5.43	5.03
$S^{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	23	6

<sup>1</sup> measured for dehydrated sample



**Fig. 1.** Low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherms of sulfocationites: 1 – Pur, 2 – CU

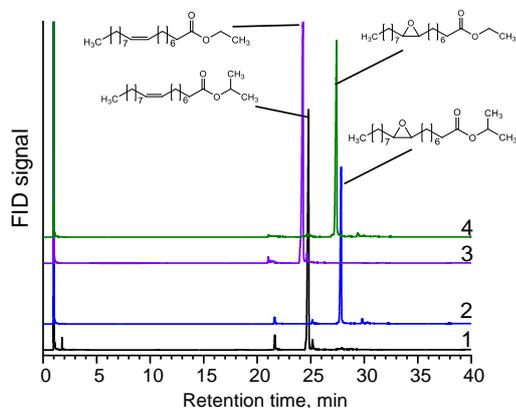
Let us also note, that CU-2-8ChS sample, studied in this work, was produced by “Azot” (Cherkasy), which is now PrJSC “Azot” (OSTCHEM Holding AG). But at the current moment, cationites under brand CU-2-8, which are widely presented in Ukrainian market, are exclusively originated from PRC.

### Samples of epoxidized monoalkyl oleates

Synthesized fatty epoxides were clear colorless liquids. Composition of the samples according to GC-analyses is given in the Table 2. Almost all double-bonds of initial alkyl oleates were converted into epoxides, while unsaturated esters remained unaltered. Chromatograms of epoxidized samples and initial esters is presented in Fig. 2. Slightly higher acid value of EpiPr sample is due to the synthetic pathway of its preparation via fatty acid esterification. This value is roughly equal to only 0.3 % concentration of free fatty acids.

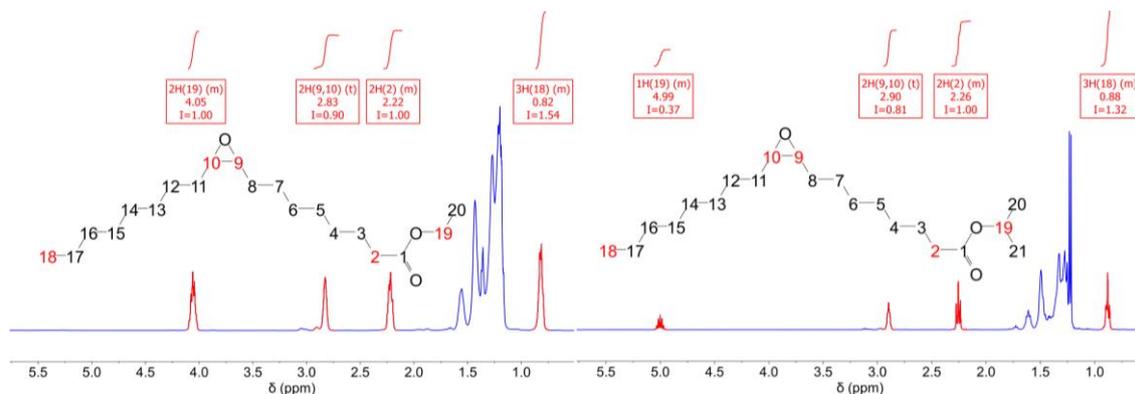
**Table 2.** Composition of the samples of epoxidized monoalkyl oleates

Characteristic	Sample	
	EpEt	EpiPr
Content of EMAO, %	84.1	83.4
Content of other epoxidized esters, %	7.1	7.0
Content of unsaturated esters, %	0.9	0.1
Content of saturated esters, %	7.4	7.4
Acid number, mg KOH/g	0.26	0.64

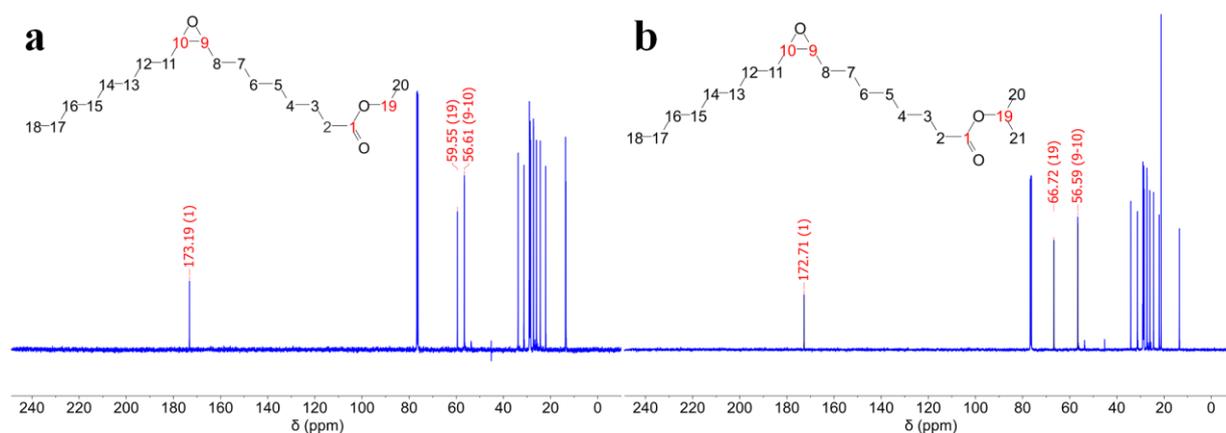


**Fig. 2.** Chromatograms of epoxidized samples and initial esters (J&W HP-5 column; +5 °C/min from 110 to 320 °C; constant pressure 101,3 kPa): 1 – ethyl esters; 2 – EpEt; 3 – *i*-propyl esters; 4 – EpiPr

<sup>1</sup>H NMR-spectra of epoxidized esters (Fig. 3) contain intense signal of methine protons of oxirane cycle carbon atoms (~2.9-3.0 ppm), while the signals of the methine protons near carbon atoms forming double bonds (~5.4-5.5 ppm) are almost absent. Actually full conversion of double bonds is also strictly evident from <sup>13</sup>C NMR-spectra (Fig. 4), containing signal of oxirane cycle carbon atoms (56.6 ppm) and no signals in area around 130 ppm. The spectral peaks and assignments are close to the computed chemical shifts and their order.



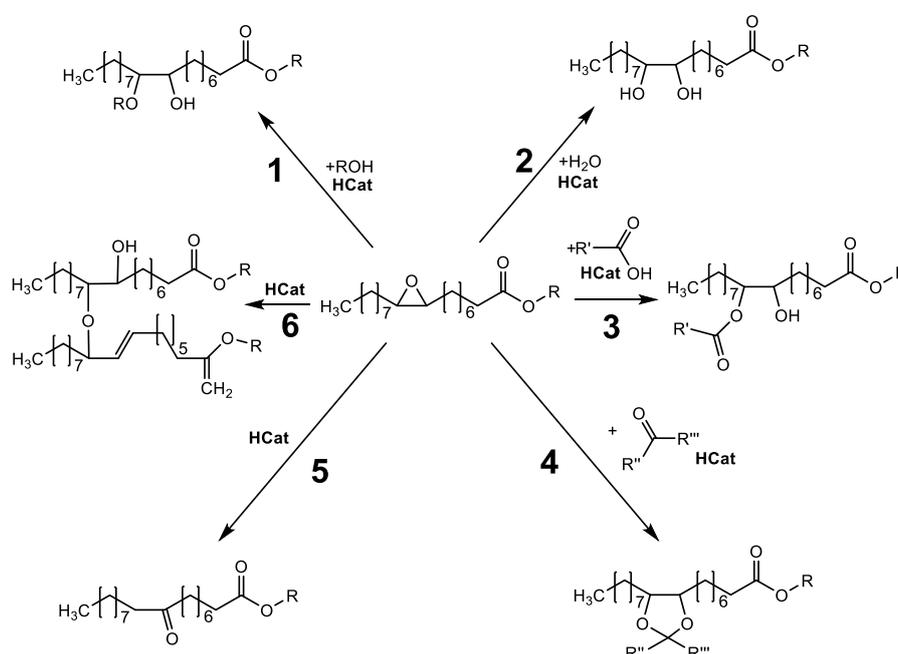
**Fig. 3.** <sup>1</sup>H NMR-spectra of the epoxides samples (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): a - epoxidized ethyl oleate (EpEt); b - epoxidized *i*-propyl oleate (EpiPr)



**Fig. 4.**  $^{13}\text{C}$  NMR-spectra of the epoxides samples ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz): a - epoxidized ethyl oleate (EpEt); b - epoxidized *i*-propyl oleate (EpiPr)

### Catalytic oxirane ring-opening reactions

Scheme 2 shows the key RO reaction of the EMAO, that were observed in current study, including hydrolysis (1), alkoxylation (2), acylation (3), ketalization (4), isomerization (5), and dimers formation (6). Each of the RO products indeed forms as near equal amounts of (9,10) and (10,9) regioisomers. Also, reactions of epoxidized esters with alcohols is accompanied with TE of their ester functions. In order to avoid additional side reactions, alkoxylation was carried out only using corresponding alcohols (i.e. *i*-propanol for epoxidized *i*-propyl oleate).



**Scheme 2.** Reactions of epoxides in the presence of acid catalyst: 1 - alkoxylation; 2 - hydrolysis; 3 - acylation; 4 - ketalization; 5 - isomerization; 6 - dimerization

When investigating the efficiency of the catalysts and catalytic processes, it is essentially to understand the possibility and the rate of target and side processes, occurring at the same synthetic conditions without catalyst. So, the number of blank syntheses without catalyst were carried out (Table 3). No signs of chemical alterations were observed after 3 h at 100 °C in case of neat epoxide, as well as

epoxide mixtures with alcohols and water. In presence of porous cationite sample Pur, epoxide was totally converted into ketone and dimers, while in case of non-porous CU conversion was almost negligible.

Completely different observations were made for the carboxylic acids. Significant or even full conversion was achieved. This fact confirms, that RO reactions of epoxides may be catalyzed by even such kind of weak acids at applied reaction conditions. In case of formic acid, which is the strongest among the one-base carboxylic ones ( $pK_a = 3.75$ ), epoxide was converted totally, yielding hardly-to-identify set of products. Besides target acylation product, vicinal diol was found among them in significant amount. Let us emphasized, that reactions were carried out carefully avoiding introduction of any moisture. The only possible source of water for hydroxylation is admixtures in the formic acid, although it was purchased as 99-% pure reagent. Therefore, the further investigations of acylation over cationites was carried out with levulinic and oleic acids.

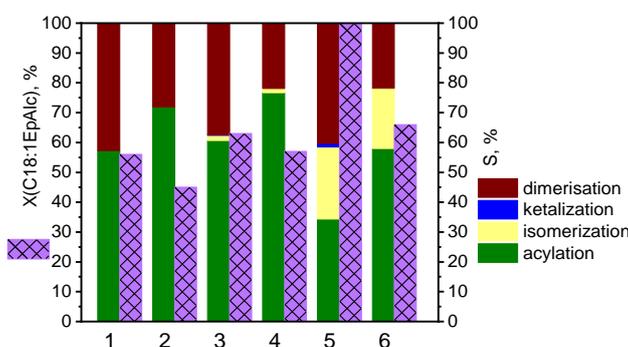
Introduction of the H-form of the gel type non-porous cationite CU resulted in almost negligible growth of conversion and acylation selectivity (Fig. 5). Also, insignificant epoxide isomerization (~1-2 % selectivity) was observed. When using macro-mesoporous Pur sample, conversion increased significantly. But the growth was provided mainly by side isomerization reaction, while selectivity of acylation notably dropped. Also, trace amount of the side product, which is more likely can be identified as ketal-type compound (Scheme 2, reaction 4) was found in case of epoxide reaction with levulinic acid over Pur sample.

**Table 3.** Blank reactions of the epoxides (100 °C, 3 h, 500 rpm)

Epoxide sample	Ring-opening reagent	Catalyst	Molar ratio epoxide : reagent : <sup>1</sup> catalyst	X(C18:1EpAlc), %	<sup>2</sup> S, %
EpEt	-	-	1 : (-) : (-)	0	-
EpEt	-	Pur	1 : (-) : 0.05	100	44 (isomerization)
EpEt	-	CU	1 : (-) : 0.05	4	23.5 (isomerization)
EpEt	ethanol	-	1 : 10 : (-)	0	- (alkoxylation)
EpiPr	<i>i</i> -propanol	-	1 : 10 : (-)	0	- (alkoxylation)
EpiPr	water	-	1 : 10 : (-)	0	- (alkoxylation)
EpEt	formic acid	-	1 : 1.5 : (-)	100	38 (acylation)
EpEt	levulinic	-	1 : 1.5 : (-)	56	57.3 (acylation)
EpEt	oleic acid	-	1 : 1.5 : (-)	45	71.9 (acylation)

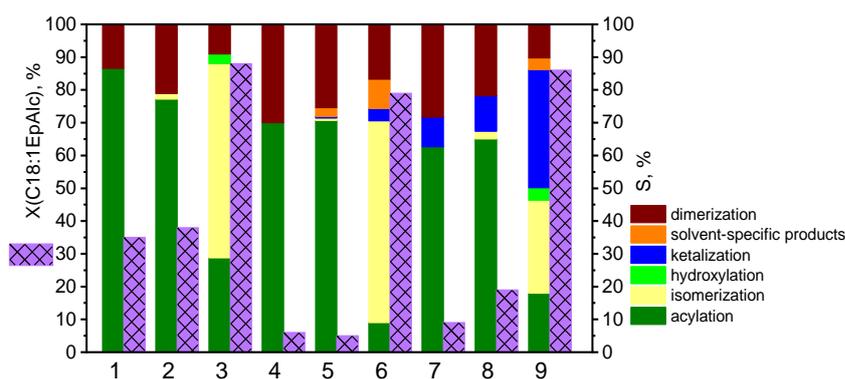
<sup>1</sup> amount of the cationite acid sites (based on exchange capacity)

<sup>2</sup> selectivity of the main reaction (mentioned in brackets)



**Fig. 5.** Conversion and selectivity of epoxidized ethylolate (EpEt) RO reactions with carboxylic acids (100 °C, 3 h, 500 rpm, molar ratio epoxide : acid : catalyst 1 : 1.5 : 0.05): 1 - levulinic acid/no catalyst; 2 - oleic acid/no catalyst; 3 - levulinic acid/CU; 4 - oleic acid/CU; 5 - levulinic acid/Pur; 6 - oleic acid/Pur

Next step of the current study was carrying out epoxides acylation in the environment of organic solvents. The expectations from the solvents consisted in the dilution of the reactants, which limits the probability of dimers formation. Additionally, solvent molecules, adsorbing on the catalyst surface, may restrict the access of the epoxides molecules to the acid sites, potentially preventing undesirable chemical transformations. Indeed, in case of catalyst-free epoxide reaction with levulinic acid in C-hex (Fig. 6), selectivity of acylation notably grew, while conversion value decreased about one-and-half time. In case of ethyl esters (EtAc and EtLev) use as solvents, conversion drop was about an order of magnitude, but some tendency to acylation selectivity enhancing preserved. Also, carrying out the reaction in EtLev facilitated to formation of ketal (Scheme 2, reaction 4). In case of non-porous CU use, observed conversion and selectivity regularities were roughly the same as in catalyst-free experiments. This fact indicates the minor participation of the CU as the catalyst of the oxirane reactions. Use of porous cationite Pur enhanced the conversion rate, but in major part, due to the activation of the side reaction of epoxide isomerization. In case of EtLev environment, intense formation of the ketal over porous sample was observed. Selectivity for ketal was even twice higher, than selectivity of acylation. As for the term “solvent-specific”, we applied it for the products, which were not observed in syntheses in other solvents or in solvent-free conditions. For example, solvent-specific product in case of EtAc was presumably originated from transacylation of ethyl acetate with levulinic acid, followed by reaction of the formed acetic acid with epoxide.



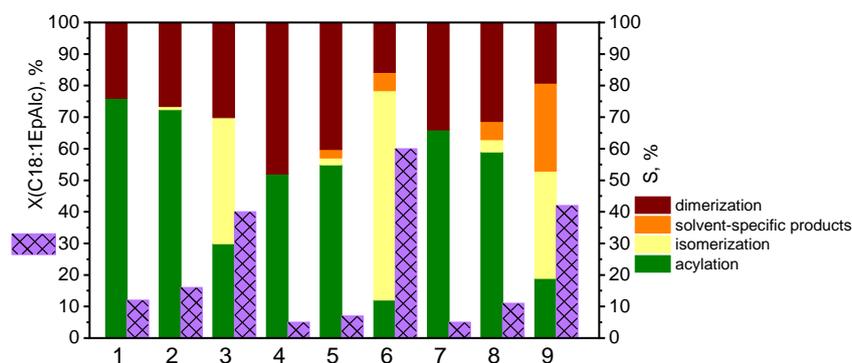
**Fig. 6.** Conversion and selectivity of epoxidized ethyl oleate (EpEt) RO reactions with levulinic acid in the solvents environment (100 °C; 3 h; 500 rpm; molar ratio epoxide : acid : catalyst 1 : 1.5 : 0.05; solvent-to-reagents volume ratio – 2 : 1): 1 - no catalyst/C-hex; 2 - CU/C-hex; 3 - Pur/C-hex; 4 - no catalyst/EtAc; 5 - CU/EtAc; 6 - Pur/EtAc; 7 - no catalyst/EtLev; 8 - CU/EtLev; 9 - Pur/EtLev

Generally similar observations were made for the acylation of epoxides with oleic acid in solvents media (Fig. 7). Even lower conversion of epoxide can be attributed to the actually lower concentration of carboxylic group, acting as acid catalyst, in the reaction media. Reaction with levulinic and oleic acids were carried out at the same reagents molar ratio (epoxide : acid – 1 : 1.5 mol/mol), while oleic acid acyl chain is several time longer. Also, no enhancing of the selectivity in catalyst-free experiment were observed. The same observation of the negligible catalytic activity of non-porous cationite CU, as in the case of levulinic acid, was made. Use of porous sample Pur majorly contributed into epoxides isomerization, resulting in notable conversion growth, but selectivity for target acylation dropped significantly. Interest observation is the finding of the significant peak of the same compound, which was early identified as ketal (Scheme 2, reaction 4) in the products over Pur in EtLev media. In Fig. 7 it is included to “solvent-related products”, since possible explanation of its formation consists in the transacylation of EtLev with oleic acid. The product of acylation with levulinic acid was also fixed

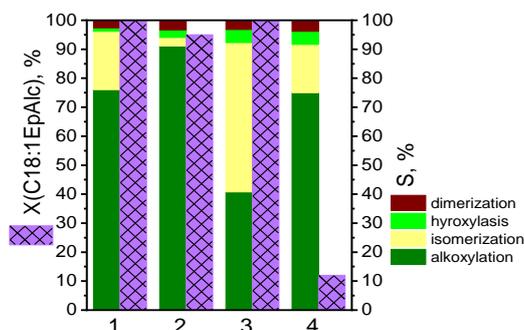
(included to “solvent-related products”), but selectivity for it was only around 4 %. Hence, even in such indirect case, ethyl levulinate as reaction media strongly facilitates to the reaction of the levulinic acid ketone moiety with oxirane, but not to the acylation.

More straightforward and encouraging catalytic results were obtained for epoxide RO reactions with monohydric alcohols (ethanol and *i*-propanol). Let us emphasize, that reactions were carried out using great excess of ring-opening reagent (ten-fold excess over stoichiometry). Unlike biomass derived carboxylic acids, low-boiling monohydric alcohols can be easily removed from products by distillation and recycled in the process. In current study alcohols acted both as ring-opening reagent and organic solvent media.

As was shown earlier, EMAO does not react with alcohols at the conditions of catalytic testing. In the presence of the macromesoporous cationite, conversion of epoxide after 3 h was 100 % both for reactions with ethyl and *i*-propyl alcohols (Fig. 8). Relatively high selectivity was observed for ethoxylation (about 75 %), but in the case of *i*-propanol it was almost twice lower. As in the case of acylation, the main side reaction was epoxide isomerization to ketone (Scheme 2, reaction 5). Also, insignificant dimerization and hydroxylation were observed. Again, there was not enough water in the initial materials to provide such level of selectivity for diol compound. The most obvious explanation is water formation by the reaction of alcohol etherification, proceeding on the cationite acid sites, and its immediate reaction with epoxide. Such explanation is supported by fact, that strong acidic macroreticular ion-exchange resin Purolite CT275 is developed as the catalyst for production of ethers, such as MTBE and TAME [62].



**Fig. 7.** Conversion and selectivity of epoxidized ethyloleate (EpEt) RO opening reactions with oleic acid in the solvents environment (100 °C; 3 h; 500 rpm; molar ratio epoxide : acid : catalyst 1 : 1.5 : 0.05; solvent-to-reagents volume ratio – 2 : 1): 1 - no catalyst/C-hex; 2 - CU/C-hex; 3 - Pur/C-hex; 4 - no catalyst/EtAc; 5 - CU/EtAc; 6 - Pur/EtAc; 7 - no catalyst/EtLev; 8 - CU/EtLev; 9 - Pur/EtLev



**Fig. 8.** Conversion and selectivity of EMAO reactions with alcohols in the presence of the sulfocationites (100 °C; 3 h; 500 rpm; molar ratio epoxide : alcohol : catalyst 1 : 10 : 0.05): 1 - EpEt/EtOH/Pur; 2 - EpEt/EtOH/CU; 3 - EpiPr/iPrOH/Pur; 4 - EpiPr/iPrOH/CU

Gel type sample CU provide quite promising efficiency of epoxide alkoxylation. In case of the reaction with ethanol, almost full conversion (95 %) was achieved with high selectivity for the target alkoxylation (about 90 %). Contrary, in case of *i*-propanol conversion was almost an order of magnitude lower, than after reaction over porous Pur, but trend for higher selectivity preserved. The lower conversion and selectivity in case of *i*-propanol is caused by its secondary structure, unlike primary ethyl alcohol. The lower reaction ability of secondary alcohols is generally known fact. It was also the reason for *i*-propyl esters preparation via multi-step saponification-neutralization-esterification sequence instead of one-step TE (as ethyl esters). From the other hand, lower polarity of *i*-propyl alcohol reaction media due to actually lower concentration of hydroxyls may also contribute to lower alkoxylation rate and, hence, higher selectivity for side reactions.

The same approach of the cationite swelling with RO reagent before epoxide addition appeared to be totally ineffective for hydroxylation. No reaction was observed both in case of the same reagents and catalyst molar ratio as in alkoxylation, and even in case of ten times bigger amount of catalyst (Table 4). Unlike alcohols, water is totally immiscible with low-polar fatty epoxides phase. So, the water-swollen cationite appeared to be reliably screened from fatty epoxides molecules, which fully prevented their access to the catalyst acid sites. Vice versa reagents introduction sequence (epoxide first) made reaction proceeding possible, but selectivity for vicinal diol was not high. In case of porous sample Pur at molar ratios 1 : 10 : 0.05 (epoxide : water : H-sites of catalyst) conversion was close to full (86 %). The main side reaction was dimers formation, while isomerization rate was insignificant. In the case of the higher water and catalyst excess (ratio 1 : 20 : 0.50), conversion was full, while hydroxylation selectivity remained at the same level. Interestingly, selectivity for dimers and ketone at such components ratio swapped and isomerization became the primary reaction. In case of non-porous CU conversion was several times lower (almost negligible with low catalyst amount), while selectivity of alkoxylation tended to be insignificantly higher than in case of Pur.

**Table 4.** Efficiency of *i*-propyl oleate hydrolysis over sulfocationites (100 °C, 3 h, 1500 rpm)

Catalyst	<sup>1</sup> Molar ratio E : W	<sup>2</sup> Sequence of the reactants addition	X(C18:1EpiPr), %	S, %		
				hydrolysis	isomerization	dimerization
-	1 : 10	-	0	-	-	-
Pur	1 : 10 :	water (1 h) +	0	-	-	-
Pur	1 : 20 :	water (1 h) +	0	-	-	-
Pur	1 : 10 :	epoxide (1 h) +	86	38.0	7.1	54.9
Pur	1 : 20 :	epoxide (1 h) +	100	36.6	51.2	12.2
CU	1 : 10 :	water (15 h) +	0	-	-	-
CU	1 : 20 :	water (15 h) +	0	-	-	-
CU	1 : 10 :	epoxide (15 h) +	3	60.1	15.3	24.7
CU	1 : 20 :	epoxide (15 h) +	38	46.9	14.0	49.1

<sup>1</sup> Epoxide : H<sub>2</sub>O : catalyst acid centers ratio

<sup>2</sup> after catalyst was placed into the reactor

All observed regularities of the fatty epoxides reactions are based on the GC data. The evidence of all discussed reactions occurrence and corresponding compounds formation is supported by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra (not shown) of selected finalized products. Composition of some of the alkoxylation and acylation products are given in Table 5. Remained 6-10 % of unspecified components accounts for various RO products of epoxidized linoleates and small amounts of low-molecular components and unconverted unsaturated esters. The composition of finalized products may to some extent alternated in course of

purification. For example, sample of alkoxyated ethyl esters EtEtpEt/Pur does not contain vicinal diol. It most likely transformed into dimers during alcohol removal at elevated temperature. The latter was carried out without preliminary neutralization, while mixture of reagents may still contain some residual acid material even after catalyst removal. At the same time, alkoxyated *i*-propyl esters iPrEpiPr/Pur, purified via neutralization and washing, still contains vicinal diol. If unconverted epoxide and acid remain in acylation products, its transformations may slowly continue after syntheses, causing the alterations in the storing sample composition.

**Table 5.** Composition of some isolated alkoxylation and acylation products according to GC analysis

Sample	Content of component(s), %						
	Saturated	Epoxidized	Ketone	Dihydroxy	Alkoxy/	Acyloxy/	Dimers
EtEtEp/Pur	7.4	0	16.2	0	62.7	0	5.9
iPrEpiPr/Pur	7.9	0	39.4	4.2	36.9	0	2.2
LAEpEt/no catalyst	4.5	8.2	0.4	0	0	23.0	58.2
LAEpEt/Pur	5.2	0	17.4	0	0	18.8	50.9

As can be seen from the Table 5, the target reaction (alkoxylation or acylation) products are not necessarily the major components of the obtained samples. This is the case only for alkoxyated ethyl esters, containing more than 60 % of target alkoxy/hydroxy component. Alkoxyated ethyl esters indeed contain more than half of dimers, having quite complex composition, and only limited fraction of acyloxy/hydroxy monomer product. Significant fraction of complex dimers mixture is presented by the component, which is more likely acyloxy/hydroxy diester formed via epoxide reaction with hydroxy function of acylated ester. Formation of such type of compounds were observed in work [56]. In practice, high content of dimeric compounds may be beneficial for use of obtained products as components and/or additives for biolubricants formulations for machines and mechanisms. Similar alkoxylation products, synthesized by the authors, was earlier reported by authors as the promising sulfur-free tribological additives to diesel fuel [63-64]. The important advantage of such compounds over hydrocarbon-based counterparts is that they are produced from biorenewable plant-based materials, and thus have a much better biodegradability. Physico-chemical properties of similar oleochemicals would be greatly influenced by the way, how synthesis was carried out. On the other hand, ability to synthesize the oleochemicals, having predetermine ring-opening products composition, may be useful for the achieving the properties, needed for certain practical applications.

### Conclusions

The number of alkoxyated and acylated monoalkyl esters as perspective components for biolubricants formulation were synthesized via sulfonated resins catalyzed ring-opening reactions of epoxidized monoalkyl oleates, obtained from used cooking oil based monoalkyl oleates via modified Prilezhaev's double bonds epoxidation method with use of gel-type CU-2-8ChS sulfonated resin. It was shown, that fatty epoxides ring-opening reactions over sulfocationites is significantly sophisticated by number of possible side processes. As result, the composition of obtained oleochemicals was shown to be rather complex and dependent on the type of sulfonated resin, used as catalyst. Porous macroreticular resin Purolite CT275 was shown to be highly effective in terms of epoxide conversion, but limited selectivity for target reactions caused the presence of significant amounts of side products, such as fatty ketones, dimers, ketals, and vicinal diols in oleochemicals obtained. Non-porous gel-type CU-2-8Chs provided

notably higher selectivity in the same reaction conditions, but conversion rate was slow in most cases. Namely, in epoxides acylation with carboxylic acids non-porous resin almost did not show catalytic action comparing with catalyst free conditions.

#### Acknowledgements

The authors acknowledge the Department of Bioactive Nitrogen-Containing Heterocyclic Bases of the V.P. Kukhar IBOPC of NAS of Ukraine and, namely, senior researcher, Ph.D. Demydchuk B.A. for recording the NMR spectra. Also, the authors acknowledge the researchers of Debarment of Catalytic Syntheses of V.P. Kukhar IBOPC of NAS of Ukraine Ph.D. Zubenko S.O. for monoalkyl oleates, ethyl levulinate and oleic acid synthesis and Ph.D. Pertko O.P. for cationites samples characterization by low-temperature N<sub>2</sub> adsorption-desorption method. The publication contains the results of the studies conducted within the scope of the research project of young scientists of the NAS of Ukraine N 75-09 "Peculiarities of the oleochemical platform substances modification in the presence of strong acidic cation exchange resins as solid catalysts".

#### References

1. Moser B.R., Cermak S.C., Doll K.M., Kenar J.A., Sharma B.K. A review of fatty epoxide ring opening reactions: Chemistry, recent advances, and applications. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2022, **99**(1), 801–842.
2. Orjuela A., Clark J. Green Chemicals from Used Cooking Oils: Trends, Challenges and Opportunities. *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.*, 2020, **26**, 100369.
3. Benaniba M.T., Belhaneche-Bensemra N., Gelbard G. Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates. *Polym. Degrad. Stab.*, 2003, **82**, 245–249..
4. Hassan A.A., Abbas A., Rasheed T., Bilal M., Iqbal H.M.N., Wang S. Development, influencing parameters and interactions of bioplasticizers: an environmentally friendlier alternative to petro industry-based sources. *Sci. Total Environ.*, 2019, **682**, 394–404.
5. Milchert E., Malarczyk K., Klos M. Technological aspects of chemoenzymatic epoxidation of fatty acids, fatty acid esters and vegetable oils: a review. *Molecules*, 2015, **20**(12), 21481–21493.
6. Milchert E., Malarczyk-Matusiak K., Musik M. Technological aspects of vegetable oils epoxidation in the presence of ion exchange resins: a review. *Pol. J. Chem. Technol.*, 2016, **18**, 128–133.
7. Nameer S., Deltin T., Sundell P.K., Johansson M. Bio-based multifunctional fatty acid methyl esters as reactive diluents in coil coatings. *Prog. Org. Coat.*, 2019, **136**, 105277.
8. Radojic D., Hong J., Petrovic Z.S. From natural oils to epoxy resins: a new paradigm in renewable performance materials. *J. Polym. Environ.*, 2022, **30**, 765–775.
9. Radojic D., Ionescu M., Petrovic Z.S. Room temperature cationic polymerization of epoxy methyl oleate with B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. *J. Polym. Environ.*, 2021, **29**, 2072–2079.
10. Liu Z., Erhan S.Z., Calvert P.D. Solid freeform fabrication of epoxidized soybean oil/epoxy composites with di-, tri-, and polyethylene amine curing agents. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **93**, 356–363.
11. Samper M.D., Fombuena V., Boronat T., Garcia-Sanoguera D., Balart R. Thermal and mechanical characterization of epoxy resins (ELO and ESO) cured with anhydrides. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2012, **89**, 1521–1528.
12. Llevot A. Sustainable synthetic approaches for the preparation of plant oil-based thermosets. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2017, **94**, 169–186.
13. Ribau M., Nogueira R., Miguel L. Quantitative assessment of the valorisation of used cooking oils in 23 countries. *Waste Manage.*, 2018, **78**, 611–620.
14. Hwang H.K., Erhan S.Z. Modification of epoxidized soybean oil for lubricant formulations with improved oxidative stability and low pour point. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2001, **78**, 1179–1184.
15. Hwang H.K., Adhvaryu A., Erhan S.Z. Preparation and properties of lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and 2-ethylhexanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2003, **80**, 811–815.

16. Hwang H.K., Erhan S.Z. Synthetic lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and Guerbet alcohols. *Ind. Crops Prod.*, 2006, **23**, 311–317.
17. Borugadda V.B., Goud V.V. Hydroxylation and hexanoylation of epoxidized waste cooking oil and epoxidized waste cooking oil methyl esters: process optimization and physico-chemical characterization. *Ind. Crops Prod.*, 2019, **133**, 151–159.
18. Moser B.R., Erhan S.Z. Synthesis and evaluation of a series of  $\alpha$ -hydroxy ethers derived from isopropyl oleate. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2006, **83**, 959–963.
19. Moser B.R., Erhan S.Z. Preparation and evaluation of a series of  $\alpha$ -hydroxy ethers from 9,10-epoxystearates. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2007, **109**, 206–213.
20. Kulkarni R.D., Deshpande P.S., Mahajan S.U., Mahulikar P.P. Epoxidation of mustard oil and ring opening with 2-ethylhexanol for biolubricants with enhanced thermo-oxidative and cold flow characteristics. *Ind. Crops Prod.*, 2013, **49**, 586–592.
21. Harry-O'kuru R.E., Holser R.A., Abbott T.P., Weisleder D. Synthesis and characteristics of polyhydroxy triglycerides from milkweed oil. *Ind. Crops Prod.*, 2002, **15**, 51–58.
22. Kollbe A. B., Kraft S., Wang D., Sun S. Thermally stable, transparent, pressure-sensitive adhesives from epoxidized and dihydroxyl soybean oil. *Biomacromolecules*, 2011, **12**, 1839–1843.
23. Li Y., Sun X.S. Camelina oil derivatives and adhesion properties. *Ind. Crops Prod.*, 2015, **73**, 73–80.
24. Pillai P.K.S., Li S., Bouzidi L., Narine S.S. Solvent-free synthesis of polyols from 1-butene metathesized palm oil for use in polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016, **133**, 43509.
25. Arbenz A., Perrin R., Averous L. Elaboration and properties of innovative biobased PUIR foams from microalgae. *J. Polym. Environ.*, 2018, **26**, 254–262.
26. Campanella A., Bonnaille L.M., Wool R.P. Polyurethane foams from soyoil-based polyols. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **112**, 2567–2578.
27. Campanella A., Rustoy E., Baldessari A., Baltanas M.A. Lubricants from chemically modified vegetable oils. *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 245–254.
28. Gobin M., Loulergue P., Audic J.L., Lemiegre L. Synthesis and characterization of bio-based polyester materials from vegetable oil and short to long chain dicarboxylic acids. *Ind. Crops Prod.*, 2015, **70**, 213–220.
29. Pindit K., Thanapimmetha A., Saisriyoot M., Srinopakun P. Biolubricant basestocks synthesis using 5-step reaction from jatropha oil, soybean oil, and palm fatty acid distillate. *Ind. Crops Prod.*, 2021, **166**, 113484.
30. Salimon J., Abdullah B.M., Salih N. Optimization of the oxirane ring opening reaction in biolubricant base oil production. *Arab. J. Chem.*, 2016, **9**, 1053–1058.
31. Hazmi A.S.A., Aung M.M., Abdullah L.C., Salleh M.Z., Mahmood M.H. Producing Jatropha oil-based polyol via epoxidation and ring opening. *Ind. Crops Prod.*, 2013, **50**, 563–567.
32. Junming X., Jianchun J., Jing L. Preparation of polyester polyols from unsaturated fatty acid. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **126**, 1377–1784.
33. Azzena U., Carraro M., Pisano L., Pintus E., Pintus S., Polese R. et al. Size selectivity in the hydroxylation of esters of unsaturated fatty acids. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2022, **124**, 2100234.
34. Rios L., Echeverri D., Cardeno F. Hydroxylation of vegetable oils using acidic resins as catalysts. *Ind. Crops Prod.*, 2013, **43**, 183–187.
35. Borugadda V.B., Somidi A.K.R., Dalai A.K. Chemical/structural modification of canola oil and canola biodiesel: kinetic studies and biodegradability of the alkoxides. *Lubricants*, 2017, **5**(2), 11.
36. Coman A.E., Peyrton J., Hubca G., Sarbu A., Gabor A.R., Nicolae C.A. et al. Synthesis and characterization of renewable polyurethane foams using different biobased polyols from olive oil. *Eur. Polym. J.*, 2021, **149**, 110363.
37. Lathi P.S., Mattiasson B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. *Appl. Catal. B*, 2007, **69**, 207–212.
38. Madankar C.S., Dalai A.K., Naik S.N. Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil. *Ind. Crops Prod.*, 2013, **44**, 139–144.

39. Marques J.P.C., Rios I.C., Parente E.J.S.Jr., Quintella S.A., Luna F.M.T., Cavalcante C.L.Jr. Synthesis and characterization of potential bio-based lubricant basestocks via epoxidation process. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2019, **97**, 437–446.
40. Omonov T.S., Kharraz E., Curtis J.M. Camelina (*Camelina sativa*) oil polyols as an alternative to castor oil. *Ind. Crops Prod.*, 2017, **107**, 378–385.
41. Peyrton J., Chambaretaud C., Sarbu A., Averous L. Biobased polyurethane foams based on new polyol architectures from microalgae oil. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, **8**, 12187–12196.
42. Peyrton J., Chambaretaud C., Averous L. New insight on the study of the kinetic of biobased polyurethanes synthesis based on oleochemistry. *Molecules*, 2019, **24**, 4332.
43. Schuster H., Rios L.A., Weckes P.P., Hoelderich W.F. Heterogeneous catalysts for the production of new lubricants with unique properties. *Appl. Catal. A Gen.*, 2008, **348**(2), 266–270.
44. Osazuwa U.I., Abidin S.Z. The Functionality of ion exchange resins for esterification, transesterification and hydrogenation reactions. *ChemSelect.*, 2022, **5**, 7658–7670.
45. Khodadadi M.R., Malpartida I., Tsang C-W., Lin C.S.K., Len C. Recent advances on the catalytic conversion of waste cooking oil. *Molecular Catalysis*, 2020, **494**, 111128.
46. Orege R., Oderinde O., Kifle G.A., Ibikunle A.A., Raheem S.A., Ejeromedoghene O. et al. Recent advances in heterogeneous catalysis for green biodiesel production by transesterification. *Energy Convers. Manage.*, 2022, **258**, 115406.
47. Tao J., Pan Y., Zhou H., Tang Y., Ren G., Yu Z., Li J., Zhang R., Li X., Qiao Y., Lu X., Xiong J. Catalytic systems for 5-hydroxymethylfurfural preparation from different biomass feedstocks: a review. *Catalysts*, 2024, **14**, 30–43.
48. Wang Y., Yuan X., Liu J., Jia X. Recent advances in zeolites-catalyzed biomass conversion to hydroxymethylfurfural: the role of porosity and acidity. *ChemPlusChem*, 2024, **89**, e202300399.
49. Gómez-de-Miranda-Jiménez-de-Aberasturi O., Perez-Arce J. Efficient epoxidation of vegetable oils through the employment of acidic ion exchange resins. *Can. J. Chem. Eng.*, 2019, **97**(6), 1785–1791.
50. Turco R., Vitiello R., Russo V., Tesser R., Santacesaria E., Di Serio M. Selective epoxidation of soybean oil with performic acid catalyzed by acidic ionic exchange resins. *Green Process. Synth.*, 2013, **2**(5), 427–434.
51. Bouzidi L., Li S., De Biase S., Rizvi S.Q., Dawson P., Narine S.S. Lubricating and waxy esters II: synthesis, crystallization, and melt behavior of branched monoesters. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 14892–14902.
52. Caillol S., Desroches M., Boutevin G., Loubat C., Auvergne R., Boutevin B. Synthesis of new polyester polyols from epoxidized vegetable oils and biobased acids. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2012, **114**, 1447–1459.
53. Moser B.R., Sharma B.K., Doll K.M., Erhan S.Z. Diesters from oleic acid: synthesis, low temperature properties, and oxidation stability. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2007, **84**, 675–680.
54. Dehghan P., Noroozi M., Sadeghi G.M.M., Abrisham M., Amirkiari A., Panahi-Sarmad M. Synthesis and design of polyurethane and its nanocomposites derived from canola-castor oil: mechanical, thermal and shape memory properties. *J. Polym. Sci.*, 2020, **58**, 3082–3094.
55. Dai Z., Jiang P., Lou W., Zhang P., Bao Y., Gao X. et al. Preparation of degradable vegetable oil-based waterborne polyurethane with tunable mechanical and thermal properties. *Eur. Polym. J.*, 2020, **139**, 109994.
56. Kollbe A.B., Kraft S., Sun S.X. Solvent-free acid-catalyzed ringopening of epoxidized oleochemicals using stearates/stearic acid and its applications. *J. Agric. Food Chem.*, 2012, **60**, 2179–2189.
57. Konovalov S., Zubenko S., Patrylak L., Yakovenko A., Povazhnyi V., Burlachenko K. Chemmotological aspects of sustainable development of transport. – Sustainable Aviation. Springer, Cham., 2022. – P. 49–80.
58. Konovalov S., Patrylak L., Zubenko S., Okhrimenko M., Yakovenko A., Levterov A. Alkali synthesis of fatty acid butyl and ethyl esters and comparative bench motor testing of blended fuels on their basis. *Chem. Chem. Technol.*, 2021, **15**(1), 105–117.
59. Monono E.M., Bahr J.A., Pryor S.W., Webster D.C., Wiesenborn D.P. Optimizing process parameters of epoxidized sucrose soyate synthesis for industrial scale production. *Org. Process Res. Dev.*, 2015, **19**(11), 1683–1692.

60. Zubenko S.O. The simple method of vegetable oils and oleochemical products acid value determination. *Catal. Petrochemistry*, 2021, **31**, 69–74.
61. International Technical Standards GOST 20298-74. [in Russian].
62. <https://www.purolite.com/product-pdf/CT275.pdf>.
63. Davitadze D.Z., Konovalov S.V., Zubenko S.O., Pertko O.P., Pyliavskiy V.S. Promising approaches to chemical modification of acylglycerol biomass using sulfocationites as solid acid catalysts. *Bioactive compounds, new substances and materials / Proceedings of the XXVIII Scientific Conference on Bioorganic Chemistry and Petrochemistry*. Kyiv: Interservis, 2023. – P. 240–245.
64. Davitadze D., Konovalov S., Zubenko S., Pertko O., Pyliavskiy V., Yakovenko A. Products of chemical modification of high oleic waste sunflower oil as fuel additives. *Book of Abstracts of IX International Scientific-Technical Conference “Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuels and lubricants” (PROBLEMS OF CHEMMOTOLOGY)*, Kyiv-Warsaw, July 03–07, 2023, P. 120–121.

Надійшла до редакції 24.09.2024

## Особливості реакцій розкриття циклів епоксидованих алкіл олеатів спиртами, водою та органічними кислотами у присутності комерційних сульфокатіонітів як каталізаторів

Давид З. Давітадзе, Сергій В. Коновалов

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря Національної академії наук України  
вул. Академіка Кухаря, 1, Київ, 02094, Україна, e-mail: konovalovserhiy@gmail.com

Стаття присвячена використанню сульфокатіонітів, що відрізняються за пористою структурою (макроретикулярний Purolite CT275 і гелевий КУ-2-8Чс), як твердих кислотних каталізаторів для синтезу перспективних біомаситильних компонентів шляхом розкриття оксиранових циклів жирних епоксидів водою (гідроліз), етанолом та і-пропанолом (алкоксилювання), і леуліновою та олеїною кислотами (ацилювання). Епоксидовані етил- та і-пропіл олеати як субстрати для реакцій розкриття оксиранів було синтезовано на основі використаної кулінарної олії. Реакції проводили в реакторі періодичної дії протягом 3 годин за 100 °С з перемішуванням, молярне співвідношення епоксид : кислотні центри каталізатора становило 1 : 0.05. Співвідношення реагент : епоксид становило 10 : 1 (алкоксилювання, гідроліз) або 1.5 : 1 (ацилювання). Склад продуктів визначали методом ГХ, розраховували конверсію та селективність. Виявлено ряд бічних реакцій розкриття кільця, основними з яких є ізомеризація до кетону та димеризація. Загальним спостереженням було те, що пористий Purolite CT275 забезпечує більш високу конверсію, але сприяє побічним процесам. Непористий КУ-2-8-СНс забезпечував помітно вищу селективність (до 90 % для гідрокси етерів при етоксилюванні), але з у багато разів повільнішим перетворенням, особливо у випадку алкоксилювання вторинним спиртом. При гідролізі просочені водою катіоніти не забезпечили жодного перетворення, тоді як введення епоксиду спочатку на каталізаторі робило перетворення можливим. Ацилювання значною мірою протікало без окремого каталізатора і супроводжувалося димеризацією, а ізомеризації не спостерігалось. Катіоніт гелевого типу забезпечував лише зnikomо мале зростання конверсії та селективності. Пористий катіоніт підвищував конверсію, але головним чином за рахунок інтенсифікації побічних реакцій. Циклогексан як розчинник дещо сприяв селективному ацилюванню без каталізатора, але зі значним зниженням конверсії. Purolite CT275 у середовищі етиллеулілату сприяв розкриттю епоксиду кето-групою леулінової кислоти з утворенням продукту типу кеталю.

**Ключові слова:** жирний епоксид, розкриття оксиранового циклу, сульфокатіоніти, твердий кислотний каталізатор, алкоксилювання, гідроліз, ацилювання, ізомеризація

УДК 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.091>

## Гідрогеноліз дисахаридів до пропіленгліколю на мідьвмісних оксидах

Анатолій М. Варварін<sup>1</sup>, Іван С. Горбанюк<sup>1</sup>, Володимир В. Трачевський<sup>2</sup>,  
Володимир В. Брей<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України

вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, e-mail: brei@ukr.net

<sup>2</sup> Технічний центр Національної академії наук України

вул. Покровська, 13, Київ, 04070, Україна

Досліджено гідрогеноліз 10 % метанольно-водних розчинів цукрози і мальтози до пропіленгліколю на мідьвмісних каталізаторах в проточному режимі. Встановлено, що за температури 170 °С, тиску водню у 4.0 МПа і навантаженні на каталізатор 0.8 ммоль C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>/Г<sub>кат</sub>/год найбільша концентрація пропіленгліколю в продуктах реакції у 0.23 ммоль/мл одержана при гідрогенолізі цукрози на 23Cu-1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторі за її повної конверсії. При цьому продуктивність каталізатора за пропіленгліколем становить 0.7 ммоль/Г<sub>кат</sub>/год. Гідрогеноліз мальтози в вказаних умовах характеризується 81 % конверсією і низькою (0.04 ммоль/мл) концентрацією пропіленгліколю в продуктах реакції. Основними побічними продуктами гідрогенолізу цукрози є етиленгліколь, гідроксиацетон, 1,2-бутандіол, 1,4-бутандіол і сорбітол. Концентрація пропіленгліколю в продуктах реакції при гідрогенолізі цукрози на 23Cu-1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мало змінюється (0.23-0.18 ммоль/мл) протягом 18 годин роботи каталізатора. Порівняння продуктивностей 23Cu-1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатора по пропіленгліколю при гідрогенолізі 10 % розчинів цукрози (0.7 ммоль/Г<sub>кат</sub>/год) і глюкози (0.9 ммоль/Г<sub>кат</sub>/год) показує, що глюкоза більш придатна для одержання пропіленгліколю, ніж досліджені дисахариди.

**Ключові слова:** гідрогеноліз, цукроза, мальтоза, пропіленгліколь, мідьвмісний каталізатор

### Вступ

Пропіленгліколь, як багатотонажний продукт, широко використовують в хімічній, харчовій, косметичній та фармацевтичній галузях [1]. В промисловості його одержують гідролізом пропіленоксиду [1, 2]. В останні роки гідрогеноліз відновлюваних C<sub>6</sub> вуглеводів та їх похідних до пропіленгліколю розглядають як альтернативу його традиційному синтезу [3-6]. Дисахарид цукроза C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> також може розглядатись, як перспективна сировина для одержання 1,2-пропандіолу завдяки своїй доступності при досить невисокій вартості (520 \$/т) [7], тоді як світові ціни на пропіленгліколь становлять 1450 \$/т [8].

На відміну від гідрогенолізу C<sub>6</sub> карбогідратів, перетворення цукрози до C<sub>2-3</sub> поліолів описано в нечисленних статтях [9-13]. Так, в [9] перетворення C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> в сухому етанолі досліджували на мідь-хромовому каталізаторі. Реакцію здійснювали в автоклаві при 250 °С і тиску H<sub>2</sub> 300 атм протягом 2-3 годин. Основним продуктом гідрогенолізу був пропіленгліколь з виходом у 34 %. В роботі [10] конверсію цукрози вивчали на CuO-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> каталізаторі в присутності гідроксиду кальцію при 225 °С і тиску водню у 200 атм в стаціонарному режимі. При цьому утворювався ряд C<sub>2-5</sub> діолів. В [11] описано гідрогеноліз цукрози на (Ni, Mo, Cu)/кізельгурі при 150 °С/5 МПа H<sub>2</sub> з 13 % виходом пропіленгліколю. Автори [12] для перетворення сахарози в пропіленгліколь при 140 °С/3 МПа H<sub>2</sub> використовували композит 2 % Ru-15 % H<sub>4</sub>[W<sub>12</sub>SiO<sub>40</sub>], нанесений на активоване вугілля. В [13] наведено дані щодо конверсії 2 % водного розчину цукрози у пропіленгліколь при 180 °С/4 МПа H<sub>2</sub> на Ni-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторі з різним вмістом нікелю та молібдену.

Описаний в статтях [9-13] гідрогеноліз сахарози здійснювали в стаціонарному режимі з застосуванням автоклавів при високому тиску водню (5-30 МПа) і з використанням досить розбавлених розчинів  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (до 2 %). В цій роботі гідрогеноліз двох дисахаридів – цукрози і мальтози проводили в придатному для промисловості проточному режимі з застосуванням більш концентрованих, 10 % метанольно-водних розчинів цих дисахаридів. Реакцію здійснювали в присутності нанесених мідьвмісних каталізаторів, на яких нами було одержано досить високі виходи пропіленгліколю при гідрогенолізі 20 % розчинів глюкози (43 %) [14].

### **Експеримент**

В роботі було використано харчовий цукор і мальтозу для бактеріальних цілей. Оскільки розчинність водню у спиртах приблизно на порядок вище, ніж у воді [15], в експериментах було застосовано 10 % розчин дисахариду в метанольно-водному розчині (10 г цукру + 40 г води + 50 г метанолу).

Тестувались зразки нанесених оксидів  $20CuO/Al_2O_3$ ,  $20CuO-5ZnO/Al_2O_3$ ,  $23CuO-1Cr_2O_3/Al_2O_3$  і  $25Cu-1.5ZrO_2-1Cr_2O_3/Al_2O_3$ , одержаних методом просочування, які були застосовані нами для гідрогенолізу глюкози в роботі [14], де описано їх синтез і текстурні параметри. Цифра 20 в маркуванні зразка  $20CuO/Al_2O_3$  означає, що 0.2 г  $CuO$  нанесено на 1 г  $\gamma-Al_2O_3$ .

Каталітичні експерименти здійснювали в проточному сталевому реакторі діаметром 10 мм з нерухомим шаром каталізатору масою 2.5 г (4 см<sup>3</sup>). Попередньо зразки відновлювали в інтервалі температур 160-240 °С в потоці воднево-азотної суміші (1 : 4 за об'ємом). Реакцію проводили при 170 °С і тиску водню 4.0 МПа. Розчини цукрів подавали в реактор насосом Waters-590 з об'ємною швидкістю 1.95 год<sup>-1</sup>, що відповідало навантаженню 0.8 ммоль дисахариду/Г<sub>кат</sub>/Год.

Продукти реакції аналізували методами газової хроматографії (Agilent 7820A, капілярна колонка HP-5, 30 м) та <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance-400). Конверсію дисахаридів визначали з <sup>13</sup>C ЯМР спектрів, порівнюючи їх концентрації у вихідних і продуктових розчинах по інтенсивності сигналу при 104.7 м.ч. для сахарози і 101.8 м.ч. для мальтози. Оскільки представлення складу одержаних продуктових сумішей в мас. % пов'язано з необхідністю калібрування хроматограм по кожному компоненту, то ми оцінювали ефективність роботи каталізатора по концентрації цільових продуктів – пропіленгліколю та етиленгліколю в ммоль/мл, як це зроблено в [14] при гідрогенолізі водного розчину глюкози до цих поліолів. Концентрації пропілен- та етиленгліколей (ммоль/мл) в продуктах реакції визначали з хроматограм. Для цього було проведено калібрування площ піків пропіленгліколю та етиленгліколю від їх концентрацій в інтервалі від 0.2 до 0.9 ммоль/мл для пропіленгліколю і від 0.1 до 0.4 ммоль/мл для етиленгліколю.

### **Результати та їх обговорення**

Схема гідрогенолізу дисахаридів відрізняється від добре відомого гідрогенолізу  $C_6$  карбогідратів до  $C_{2-3}$  поліолів тільки початковою стадією гідролізу  $C_1-O-C_1$  зв'язку в цукрози і  $C_1-O-C_4$  зв'язку в мальтози [13]. При гідролізі сахарози утворюється глюкоза і фруктоза в піранозній формі, яка піддається альдольній  $C_3-C_4$  деконденсації з утворенням гліцеринового альдегіду і дигідроксиацетону. Далі гліцераль відщеплює воду, і утворений півураль гідрується через гідроксиацетон до пропіленгліколю [14]. При гідролізі мальтози, який перебігає на два

порядки повільніше за сахарозу [16], утворюються дві молекули глюкози, які мають ізомеризуватись до фруктози, щоб цільовим продуктом став пропіленгліколь за вищенаведеною схемою. Тобто, слід очікувати більш ефективного гідрогенлізу сахарози за мальтозу до пропіленгліколю. Наш експеримент це підтверджує (таблиця). У разі гідрогенлізу мальтози на  $23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі при  $170\text{ }^\circ\text{C}$  концентрація 1,2-пропандіолу становить лише  $0.04\text{ ммоль/мл}$  при її  $81\%$  конверсії, тоді як для цукрози концентрація пропіленгліколю досягає  $0.23\text{ ммоль/мл}$  за її повної конверсії. Основним побічним продуктом гідрогенлізу мальтози з її  $81\%$  конверсією є сорбітол. Тобто, причиною низького виходу пропіленгліколю є не низька швидкість гідролізу мальтози, а висока швидкість гідрування утвореної глюкози, яка не встигає  $\text{C}_2\text{-C}_3$  декондесуватись для утворення  $\text{C}_2\text{-}_3$  поліолів. Низька концентрація пропіленгліколю вказує на те, що мальтозу, як і крохмаль з  $\alpha\text{-C}_1\text{-O-C}_4$  зв'язками, малоперспективно використовувати як вихідну речовину для одержання пропіленгліколю.

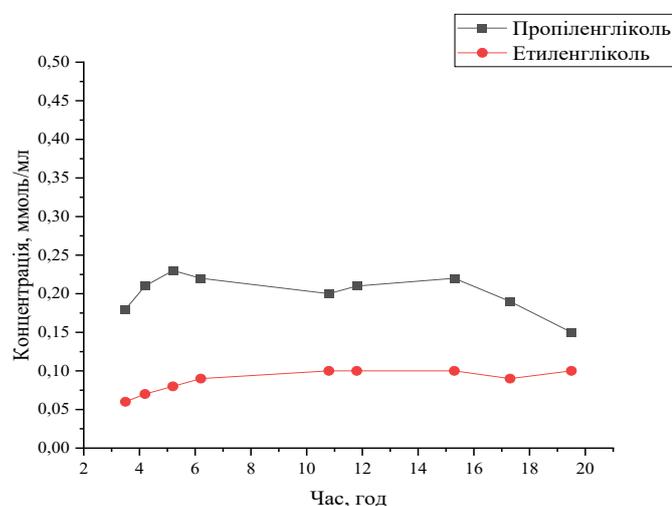
В таблиці представлено результати гідрогенлізу цукрози на чотирьох Cu-вмісних нанесених оксидах. Найбільшу концентрацію пропіленгліколю у  $0.23\text{ ммоль/мл}$  було одержано на  $23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі, на інших зразках вона змінюється в інтервалі  $0.12\text{-}0.08\text{ ммоль ПГ/мл}$  (таблиця) при  $170\text{ }^\circ\text{C}/4.0\text{ МПа H}_2$ . Отже, введення оксиду хрому до складу  $23\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  сприяє перебігу цільової реакції.

**Таблиця.** Концентрація пропіленгліколю та етиленгліколю в продуктах реакції гідрогенлізу  $10\%$  розчину цукрози ( $0.29\text{ ммоль/мл}$ ) на мідьвмісних оксидах ( $170\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4.0\text{ МПа H}_2$ ,  $0.8\text{ ммоль C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{Год}$ )

Каталізатор	Концентрація діолів в продуктах реакції, ммоль/мл		Конверсія, %
	Пропіленгліколь	Етиленгліколь	
$23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.23	0.07	100
$23\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.12	0.04	86
$25\text{Cu}-1.5\text{ZrO}_2-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.11	0.02	79
$20\text{Cu}-5\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.08	0.02	-
$23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3^*$	0.04	0.03	81
$23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$	0.32	0.09	100

\*  $10\%$  метанольно-водний розчин мальтози ( $0.29\text{ ммоль/мл}$ );

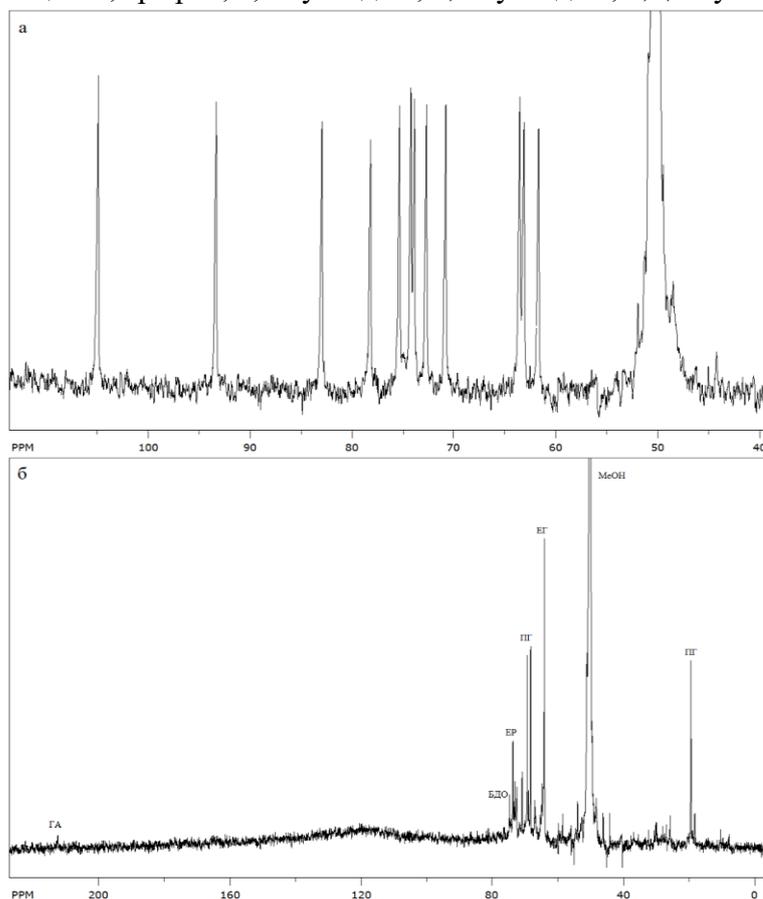
\*\*  $10\%$  водний розчин глюкози ( $180\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4.0\text{ МПа H}_2$ ,  $1.6\text{ ммоль C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{Год}$  [14])



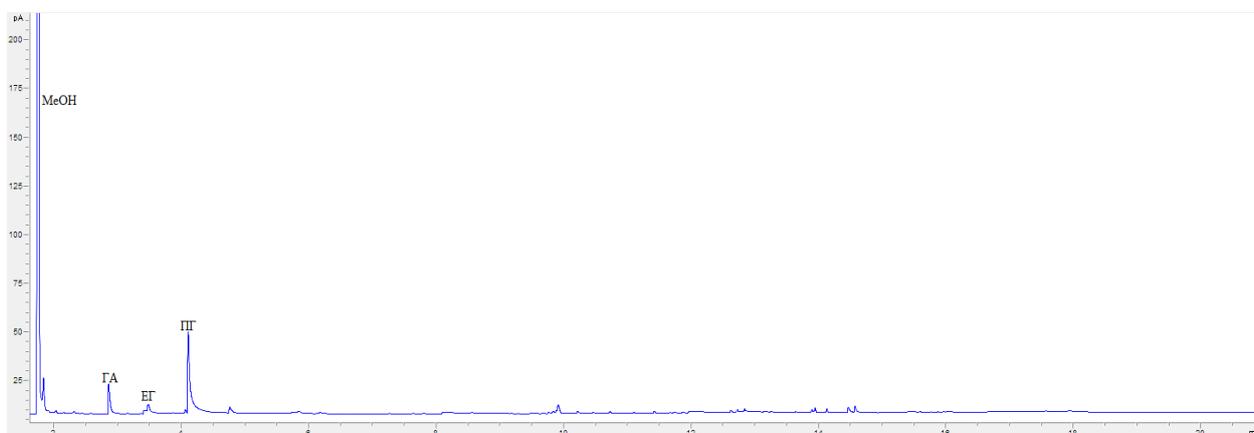
**Рис. 1.** Зміна концентрацій пропіленгліколю та етиленгліколю в продуктивній суміші від часу реакції на  $23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі ( $170\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4.0\text{ МПа}$ ,  $0.8\text{ ммоль цукрози}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{Год}$ )

Концентрація цільових діолів в продуктах реакції при перетворенні цукрози на  $23\text{Cu-1Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  мало змінюється протягом 18 годин роботи каталізатора і є в межах 0.18-0.22 ммоль/мл для пропіленгліколю і 0.06-0.10 ммоль/мл для етиленгліколю (рис. 1).

На рис. 2 та 3 наведено  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектри та хроматограма продуктової суміші, одержаної на  $23\text{Cu-1Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі. Окрім пропіленгліколю та етиленгліколю у продуктах реакції також було зафіксовано гідроксиацетон, ерітрол, 1,2-бутандіол, 1,4-бутандіол, 1,2,4-бутантріол, сорбітол.



**Рис. 2.**  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектри: (а) вихідного розчину цукрози; (б) продуктів гідрогенлізу 10 % метанольно-водного розчину цукрози на  $23\text{Cu-1Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі (170°C, 4.0 МПа, 0.8 ммоль  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{Год}$ )



**Рис. 3.** Хроматограма продуктів гідрогенлізу 10 % метанольно-водного розчину цукрози на  $23\text{Cu-1Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі (MeOH - метанол, ГА - гідроксиацетон, ЕГ - етиленгліколь, ПГ - пропіленгліколь)

Вихід пропіленгліколю на більш селективному  $23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі можна оцінити як  $Y = 0.23/0.29/4 \cdot 100 = 20\%$  від теоретичного значення по реакції  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 8\text{H}_2 = 4\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Тут  $0.29$  ммоль/мл вихідна концентрація  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ,  $0.23$  ммоль/мл – концентрація  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$  в продукті. Слід зауважити, що при перетворенні глюкози на  $23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі концентрація пропіленгліколю складала  $0.32$  ммоль/мл (таблиця) з виходом по пропіленгліколю у  $30\%$  [14]. Це означає, що в описаному експерименті з  $1$  кг глюкози можна одержати  $0.25$  кг пропіленгліколю, а з  $1$  кг цукрози лише  $0.18$  кг, що вказує на недоцільність використання цукрози як вихідної сировини для одержання  $\text{C}_{2-3}$  діолів.

### Висновки

Таким чином, проведено гідрогеноліз  $10\%$  метанольно-водного розчину цукрози на чотирьох нанесених на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Cu-вмісних оксидах при  $170^\circ\text{C}$  та тиску водню у  $4.0$  МПа з застосуванням проточного реактора. Показано, що селективний  $23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізатор забезпечує продуктивність по пропіленгліколю у  $0.7$  ммоль/Г<sub>кат</sub>/год при навантаженні на каталізатор  $0.8$  ммоль  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ /Г<sub>кат</sub>/год. Проте, порівняння продуктивностей  $23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізатора по пропіленгліколю при гідрогенолізі  $10\%$  розчинів цукрози ( $0.7$  ммоль/Г<sub>кат</sub>/год) і глюкози ( $0.9$  ммоль/Г<sub>кат</sub>/год) показує, що глюкоза більш придатна для одержання пропіленгліколю, ніж цей дисахарид.

### Література

1. Sullivan C.J. Propanediols. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2005. 452.
2. Okolie J.A. Insights on production mechanism and industrial applications of renewable propylene glycol. *iScience*, 2022, **25**(9), 104903.
3. Ruppert A.M., Weinberg K., Palkovits R. Hydrogenolysis goes bio: from carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 2564–2601.
4. Hirano Y., Sagata K., Kita Y. Selective transformation of glucose into propylene glycol on Ru/Catalysts combined with ZnO under low hydrogen pressures. *Appl. Catal. A*, 2015, **502**, 1–7.
5. Шаранда М.Є., Левицька С.І., Прудіус С.В., Милін А.М., Брей В.В. Дослідження гідрогенолізу глюкози на Cu-оксидах. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2018, **9**(2), 134–144.
6. Baniamerian H., Høj M., Beier M.J., Jensen A.D. Catalytic conversion of sugars and polysaccharides to glycols: A review. *Appl. Catal. B*, 2023, **303**, 1–22.
7. <https://www.isosugar.org/prices.php>
8. <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/propylene-glycol-price-index>
9. Zartman W.H., Adkins H. Hydrogenolysis of sugars. *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**(11), 4559–4563.
10. Van Ling G., Ruijterman C., Vlugter J.C. Catalytic hydrogenolysis of saccharides: Part I. Qualitative and quantitative methods for the identification and determination of the reaction products. *Carbohydr. Res.*, 1967, **4**(5), 380–386.
11. Saxena U., Dwivedi N., Vidyarthi S.R. Effect of catalyst constituents on (Ni, Mo, and Cu)/kieselguhr-catalyzed sucrose hydrogenolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 1466–1473.
12. García-Bosch N., Especel C., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. Tracking the paths for the sucrose transformations over bifunctional Ru-POM/AC catalysts. *Catal. Today*, **2020**, 357, 113–121.
13. Sreekantan S., Balachandran Kirali A.A., Marimuthu B. Catalytic conversion of sucrose to 1,2-propanediol over alumina-supported Ni–Mo bimetallic catalysts. *Sustainable Energy Fuels*, 2022, **6**, 3681–3689.

14. Горбанюк І.С., Трачевський В.В., Брей В.В. Гідрогеноліз водних розчинів глюкози до пропіленгліколю на мідьвмісних каталізаторах. *Теоретична та експериментальна хімія*, 2024, **60**(3), 179–183.
15. Шаранда М.Є., Левицька С.І., Брей В.В. Конверсія сорбіту в пропіленгліколь. *Каталіз та нафтохімія*, 2015, **24**, 18–23.
16. Marzo M., Gervasini A., Carniti P. Hydrolysis of disaccharides over solid acid catalysts under green conditions. *Carbohydr. Res.*, 2012, **347**, 23–31.

### References

1. Sullivan C.J. Propanediols. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2005. 452.
2. Okolie J.A. Insights on production mechanism and industrial applications of renewable propylene glycol. *iScience*, 2022, **25**, 104903.
3. Ruppert A.M., Weinberg K., Palkovits R. Hydrogenolysis goes bio: from carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 2564–2601.
4. Hirano Y., Sagata K., Kita Y. Selective transformation of glucose into propylene glycol on Ru/Catalysts combined with ZnO under low hydrogen pressures. *Appl. Catal. A*, 2015, **502**, 1–7.
5. Sharanda M.E., Levytska S.I., Prudius S.V., Mylin A.M., Brei V.V. Study of glucose hydrohenolysis on Cu-oxides. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, 2018, **9**(2), 134–144. [in Ukrainian].
6. Baniamerian H., Høj M., Beier M.J., Jensen A.D. Catalytic conversion of sugars and polysaccharides to glycols: A review. *Appl. Catal. B*, 2023, **303**, 1–22.
7. <https://www.isosugar.org/prices.php>
8. <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/propylene-glycol-price-index>
9. Zartman W.H., Adkins H. Hydrogenolysis of sugars. *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**(11), 4559–4563.
10. Van Ling G., Ruijterman C., Vlughter J.C. Catalytic hydrohenolysis of saccharides: Part I. Qualitative and quantitative methods for the identification and determination of the reaction products. *Carbohydr. Res.*, 1967, **4**(5), 380–386.
11. Saxena U., Dwivedi N., Vidyarthi S.R. Effect of catalyst constituents on (Ni, Mo, and Cu)/kieselguhr-catalyzed sucrose hydrogenolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 1466–1473.
12. García-Bosch N., Especel C., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. Tracking the paths for the sucrose transformations over bifunctional Ru-POM/AC catalysts. *Catal. Today*, **2020**, 357, 113–121.
13. Sreekantan S., Balachandran Kirali A.A., Marimuthu B. Catalytic conversion of sucrose to 1,2-propanediol over alumina-supported Ni–Mo bimetallic catalysts. *Sustainable Energy Fuels*, 2022, **6**, 3681–3689.
14. Horbaniuk I.S., Trachevskiy V.V., Brei V.V. Hydrogenolysis of water solutions of glucose into propylene glycol on copper-containing catalysts. *Theor. Exp. Chem.*, 2024, **60**(3), 179–183. [in Ukrainian].
15. Sharanda M.E., Levytska S.I., Brei V.V. Conversion of sorbitol into propylene glycol on Cu-containing oxides. *Catalysis and Petrochemistry*, 2015, **24**, 18–23. [in Ukrainian].
16. Marzo M., Gervasini A., Carniti P. Hydrolysis of disaccharides over solid acid catalysts under green conditions. *Carbohydr. Res.*, 2012, **347**, 23–31.

Надійшла до редакції 25.10.2024

## Hydrogenolysis of disaccharides into propylene glycol on copper-containing oxides

Anatolii M. Varvarin <sup>1</sup>, Ivan S. Horbaniuk <sup>1</sup>, Volodymyr V. Trachevskiy <sup>2</sup>, Volodymyr V. Brei <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine  
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: brei@ukr.net

<sup>2</sup> Technical center of National Academy of Sciences of Ukraine  
13 Pokrovska Str., Kyiv, 04070, Ukraine

The hydrogenolysis of 10 % methanol-water solutions of sucrose and maltose to propylene glycol on supported copper-containing catalysts in flow reactor was studied. The highest concentration of propylene glycol in the reaction products (0.23 mmol/ml) has been obtained in the hydrogenolysis of sucrose on 23Cu-1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with its full conversion at 170 °C/4.0 MPa H<sub>2</sub> and a load on catalyst of 0.8 mmol C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>/g<sub>cat</sub>/h. At that, the catalyst productivity towards propylene glycol consists 0.7 mmol/g<sub>cat</sub>/h. Hydrogenolysis of maltose in these conditions is characterized by 81 % conversion and low (0.04 mmol/ml) concentration of propylene glycol in the reaction products. The main byproducts of sucrose hydrogenolysis are ethylene glycol, hydroxyacetone, 1,2-butanediol, 1,4-butanediol and sorbitol. Concentration of propylene glycol in the reaction products of sucrose hydrogenolysis on 23Cu-1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> does not change significantly (0.23-0.18 mmol/ml) during 18 h of catalyst operation. Comparison of the productivities of 23Cu-1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to propylene glycol in hydrogenolysis of 10 % solutions of sucrose (0.7 mmol/g<sub>cat</sub>/h) and glucose (0.9 mmol/g<sub>cat</sub>/h) suggests that glucose is more suitable for the production of propylene glycol than studied disaccharides.

**Keywords:** hydrogenolysis, sucrose, maltose, propylene glycol, copper-containing catalyst

УДК 620.197.3

<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.098>

## Синтез похідних імідазоліну – активної основи антикорозійних засобів

Ігор М. Картун<sup>1</sup>, Богдан Ф. Кочірко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря Національної академії наук України  
вул. Мурманська, 1, Київ, 02094, Україна, e-mail: ik.chemic@gmail.com

<sup>2</sup> Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
просп. Берестейський, 37, Київ, 03056, Україна, e-mail: kochirko@gmail.com

В роботі описано методику синтезу активної основи твердого інгібітору корозії удля захисту підземного обладнання газоконденсатних та нафтових свердловин – 1-амідо-гідроксистеарат-диетилендіамін-2-гідроксистеарил-імідазоліну та етилен-біс-2-гідрокси-стеарил-імідазоліну. Похідні імідазоліну одержано конденсацією триетилтетраміну з 12-гідроксистеариновою кислотою за різних температур. Наведено результати аналізу продуктів реакції методами <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії та хромато-мас-спектрометрії з підтвердженням утворення цільових продуктів на кожній стадії синтезу. Встановлено, що при проведенні реакції за температури 280 °C утворюється значна кількість етилен-біс-2-гідроксистеарил-імідазоліну. Показано перспективність застосування технічної суміші 1-амідо-гідроксистеарат-диетилендіамін-2-гідроксистеарил-імідазоліну та етилен-біс-2-гідроксистеарил-імідазоліну для антикорозійного захисту нафтопроводів.

**Ключові слова:** антикорозійний захист, тверді інгібітори корозії, похідні імідазолінів

### Вступ

На нафтогазовидобувних підприємствах проблему захисту свердловинного обладнання від корозійних руйнувань вирішують, зазвичай, хімічним методом – застосуванням інгібіторів корозії. Розповсюдженими інгібіторами корозії чорних металів є нітрогенвмісні поверхневоактивні сполуки, зокрема 2-заміщені та 1,2-дизаміщені імідазоліни, що пояснюється їхньою високою ефективністю [1, 2, 3].

Перспективними методами синтезу 2-заміщених імідазолінів є реакції конденсації поліамінів з вищими карбоновими кислотами або їхніми естерами за температури 220-250 ° та часу проходження реакції 12-20 годин. Дослідженню реакції конденсації етилендіаміну з карбоновими кислотами присвячені роботи [4, 5, 6].

З метою підвищення захисту від корозії та зменшенню затрат на реагенти постійно проводяться дослідження із розроблення нових форм інгібіторів, які б характеризувались високою ефективністю за низької концентрації введення.

Дана робота присвячена вивченню реакції конденсації 12-гідроксистеаринової кислоти татриетилтетраміну при 240 °C та 280 °C і аналізу продуктів реакції: проміжної суміші ізомерних діамідів, зокрема діамідогідроксистеарат-триетилтетрааміну, 1-амідо-гідроксистеарат-диетилендіамін-2-гідроксистеарил-імідазоліну (сполуки I), етилен-біс-2-гідроксистеарил-імідазоліну (сполуки II) методами <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії та хромато-мас-спектрометрії.

### Експериментальна частина

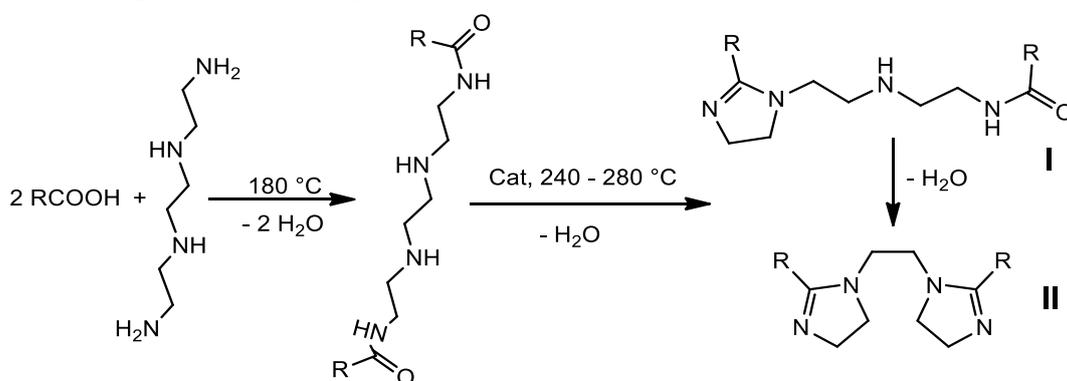
Вихідними реагентами для проведення реакції конденсації були:

– 12-гідроксистеаринова кислота (ГСК), (Індія) – насичена жирна кислота, одержана гідруванням рицинової олії з наступними фізико-хімічними показниками: кислотне число

180 мг КОН/г; йодне число 2.4 г/100г; число омилення 190 мг КОН/г; температура плавлення 75.5 °.

– триетилтетраамін (ТЕТА) для синтезів компанії Merck (з чистотою 95 мас. %).

У чотирьохгорлу скляну колбу, оснащену термометром, мішалкою, капіляром для подачі азоту та прямим холодильником завантажували ГСК та ТЕТА в мольному співвідношенні 2 : 1. В якості каталізатора додавали 0.1 % пара-толуолсульфокислоти. Синтез проводили в потоці азоту з постійним перемішуванням за атмосферного тиску. В залежності від умов перебігу реакції, на першій стадії, тривалістю 5 год, за температури 170-180 °С утворюється суміш проміжних ізомерних діамінів, у тому числі діамідогідроксистеарат-триетилтетраамін, який в подальшому, на другій стадії, при підвищенні температури до 240-280 ° циклізується в цільові продукти – сполуки I та II з виділенням води. Перебіг реакції контролювали за кількістю відігнаної реакційної води з незначним вмістом низькомолекулярних сполук. При припиненні виділення води, реакцію зупиняли. Схема перебігу реакції представлена на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема реакції утворення 1-амідо-гідроксистеарат-диетилендіамін-2-гідроксистеарил-імідазоліну (сполука I) та етилен-біс-2-гідроксистеарил-імідазоліну (сполука II).

R – вуглеводневий залишок 12-гідроксистеаринової кислоти

На спектрометрі Bruker AVANCED RX-500 знімали ПМР спектри продуктів реакції, використовуючи розчинник дейтерохлороформ (стандарт TMS). Хромато-мас-спектри записували на спектрометрі LC-MS – HPLC Agilent 1100 з діодним детектором Agilent LC/MSD SL. Параметри LC-MS аналізу: колонка Zorbax SB-C18 (1.8  $\mu$ m, 4.6-15 мм, PN 821975-932), розчинник вода : ацетонітрил (95 : 5), 0.1 % водний розчин трифтороцтової кислоти; витрата елюенту 3 мл/хв; об'єм впорскування 1 л; УФ-детектор при 215, 254, 265 нм; хімічна іонізація при атмосферному тиску (APCI), діапазон сканування m/z 80-1000.

### Результати та їх обговорення

Проходження відповідних хімічних перетворень з одержанням сполук I підтверджено відповідними ІЧ-спектрами. Показано, що паралельно зі сполукою I утворюється певна кількість сполуки II [7].

Методом ЯМР спектроскопії на ядрах  $^1\text{H}$  підтверджується утворення сполуки I та сполуки II. Віднесення сигналів у спектрах проводили згідно з описом спектрів подібних сполук, наведених у роботі [8]. Однак, інтерпретація спектрів була ускладнена через близькість хімічних зсувів різних протонів, що входять до складу цих речовин та наявністю речовин різної природи у кожному з досліджуваних зразків. Спектр продукту першої стадії реакції (при 180 °С) та віднесення сигналів у цьому спектрі наведено на рис. 2.

Сигнали, що спостерігаються у цьому спектрі, підтверджують те, що основним компонентом отриманої за цих умов суміші є саме діамід. Найбільш інтенсивні з цих сигналів (e–h) знаходяться в області 0.8-1.7 м.ч. і відповідають протонам гідроксистеарильного замісника. Сигнали при 2.05 м.ч. відноситься до домішки води у суміші, а сигнали у більш слабкому полі (a–дв області 2.1-3.7 м.ч) – до протонів на атомах вуглецю, що зв'язані з гетероатомами (N або O), або близькі до них. Внаслідок достатньо високої молекулярної маси отриманої сполуки, а отже – малої рухливості її молекул, сигнали у спектрі уширені, а їх розщеплення, зумовлене спіновою взаємодією, не спостерігається.

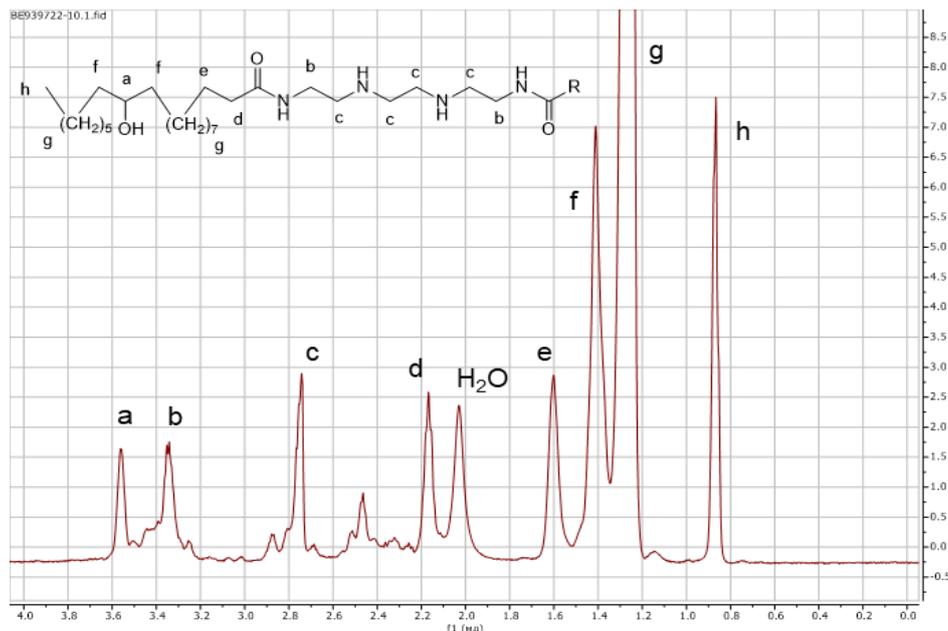


Рис. 2. <sup>1</sup>H ЯМР спектр продукту першої стадії реакції (180 °С) з віднесенням сигналів

Спектр реакційної суміші, отриманої при 240 °С наведено на рис. 3.

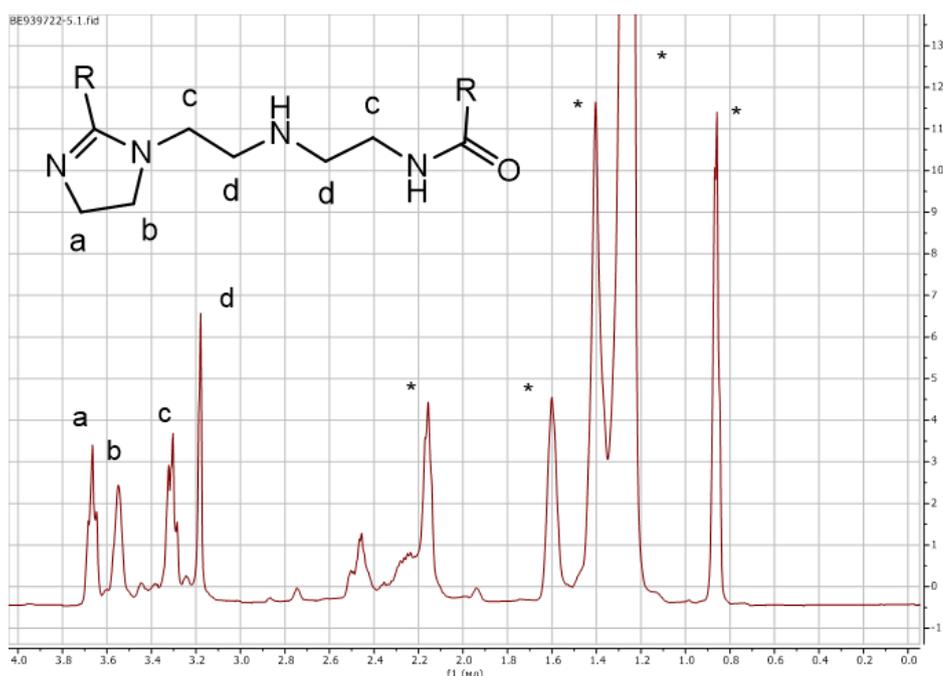


Рис. 3. <sup>1</sup>H-ЯМР спектр продукту другої стадії реакції (240 °С) з віднесенням сигналів

Найбільш інтенсивними сигналами в цьому спектрі є сигнали протонів гідроксистеарильних замісників, позначені (\*), віднесення яких повністю аналогічне до того, що наведене на рис. 2. Сигнали в діапазоні 3.5-3.8 м.ч. відносяться до протонів імідазолінового циклу (а та b), таким чином, їх поява підтверджує утворення відповідної сполуки I, а сигнали в області 3.1-3.4 м.ч. відносяться до протонів поліаміноетиленового ланцюжку (с та d).

Спектр реакційної суміші, одержаної при 280 °С представлено на рис. 4.

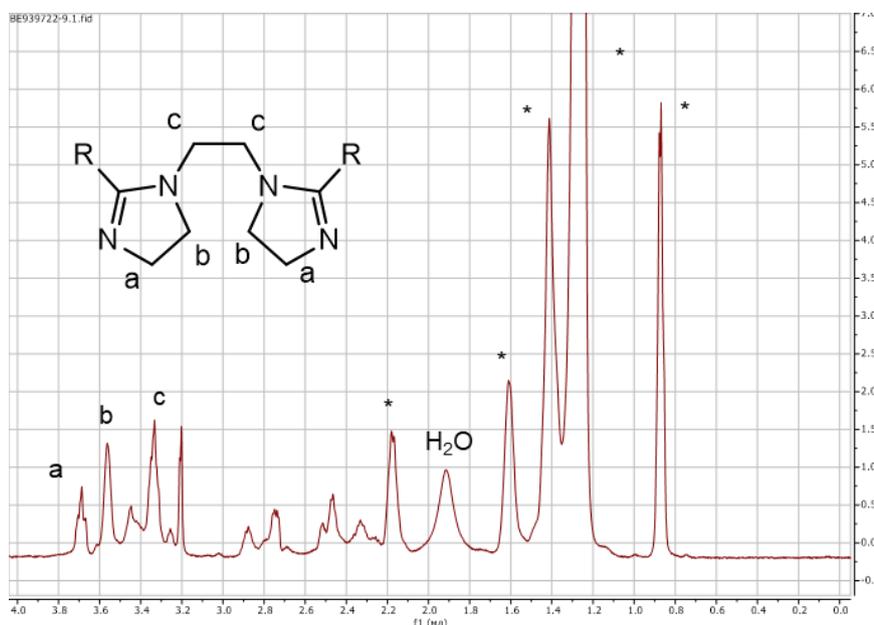


Рис. 4.  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр продукту другої стадії реакції (280 °С) з віднесенням сигналів

Аналогічно до двох попередніх спектрів, найінтенсивнішими у даному спектрі є сигнали гідроксистеарильних замісників, позначені (\*). Сигнали в області 3.3-3.4 м.ч. відносяться до протонів імідазоліну та етиленової групи, що поєднує імідазолінові групи у сполуці II, в той же час інтенсивність сигналів протонів поліаміноетиленового ланцюжку, що відноситься до сполуки I, порівняно невисока. Звертає на себе увагу зростання інтенсивності сигналів в області 2.2-3 м.ч., які можуть відноситися до домішок продуктів розкладу та, можливо, окиснення, цільової сполуки, що утворилися внаслідок високої температури синтезу. В спектрах зразків, одержаних за нижчих температурах, інтенсивність цих сигналів суттєво менша.

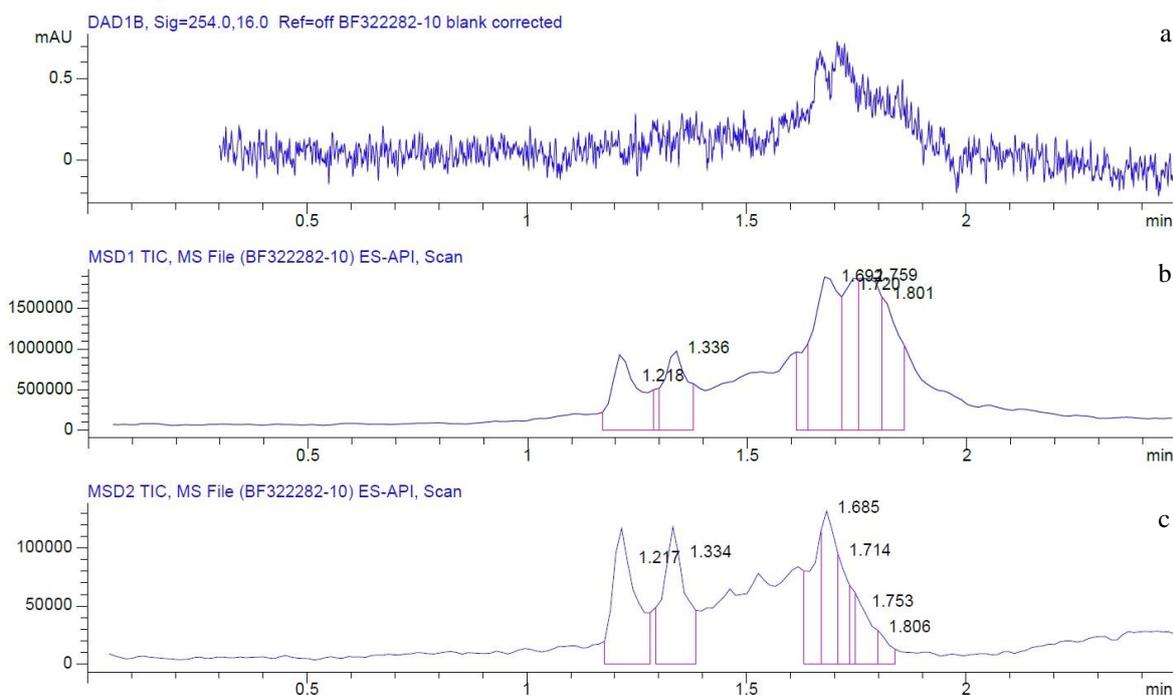
Точне підтвердження утворення цільових сполук на кожній із стадій синтезу стало можливим при використанні методу рідинної хроматографії із діодно-матричним ( $\lambda = 254$  нм) та мас-спектрометричним (іонізація – електроспрей у режимі позитивних та негативних іонів) детекторами. Інтерпретацію спектральних даних проводили на основі загальновідомого підручника [9]. Для зручності аналізу мас-спектрометричних даних, брутто-формули та точні моноізотопні маси сполук, що можуть утворитися у результаті проходження реакції конденсації ГСК з ТЕТА, наведені у таблиці.

Таблиця. Брутто-формули та моноізотопні маси синтезованих сполук

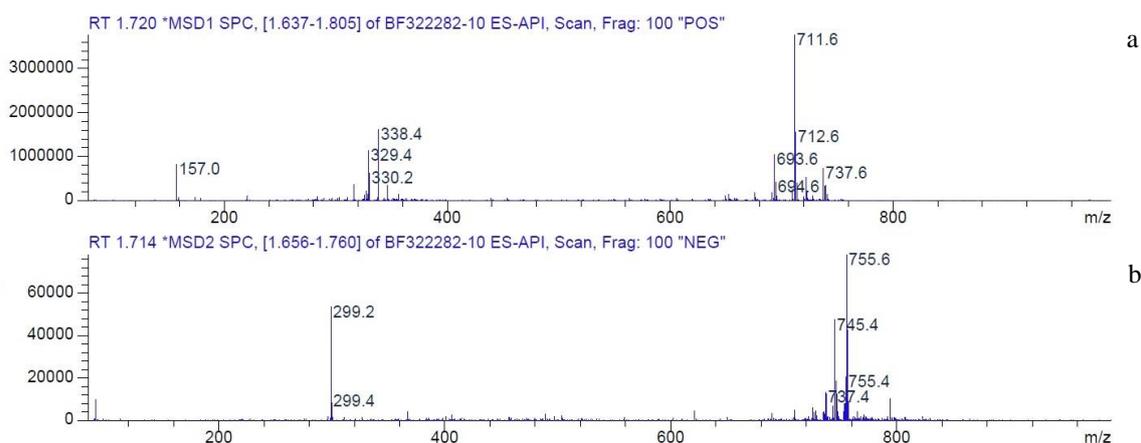
№	Назва сполуки	Формула	М, у.о.
1	Діамідогідроксистеарат-триетилентетраамін	$\text{C}_{42}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_4$	710,66491
2	1-амідо-гідроксистеарат-диетилендіамін-2-гідроксистеарил-імідазолін	$\text{C}_{42}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_3$	692,65434
3	Етилен-біс-2-гідроксистеарил-імідазолін	$\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_2$	674,64378

На рис. 5 приведена хроматограма з діодно-матричним детектором та мас-хроматограми повного іонного струму для реакційної суміші, отриманої за 180 °С, а на рис. 6 – мас-спектри у режимах детектування позитивних та негативних іонів (ESI+ та ESI- відповідно).

Видно, що при використанні діодно-матричного детектора основний пік на хроматограмі спостерігається в діапазоні 1.5-2 хв і складається із декількох компонентів. На обох мас-хроматограмах спостерігається 2 додаткові піки при 1.22 та 1.33 хв. Одержані в межах основного піку (1.5-2 хв) мас-спектри виявилися подібними між собою, вигляд типових спектрів ESI+ та ESI- представлено на рис. 6.



**Рис. 5.** Хроматограма з діодно-матричним детектором (а) та мас-хроматограми у режимі позитивних (б) та негативних (с) іонів продукту першої стадії реакції (180 °С)



**Рис. 6.** Мас-спектри продуктів першої стадії реакції (180 °С), що мають час утримання 1.72 хв у режимах позитивних (а) та негативних (б) іонів

У спектрі ESI+ найінтенсивніший пік з  $m/z = 711.6$  можна однозначно віднести до протонованого молекулярного іону  $[MH]^+$  цільового продукту цієї стадії – діамідогідроксистеарат-триетилтетрааміну, а пік при  $m/z = 338.4$  відноситься до дипротонованого двозарядного

молекулярного іону  $[\text{MH}_2]^{2+}$  сполуки II (біс-імідазоліну). Іон з  $m/z = 755.6$  в спектрі ESI- відповідає негативно-зарядженому адукту діамідогідроксистеарат-триетилентетрааміну з форміат-аніоном  $[\text{M}(\text{HCO}_2)]^-$ . Отже, основним продуктом реакції за  $180^\circ\text{C}$  є ізомерні діаміди, зокрема діамідогідроксистеарат-триетилентетраамін, однак, як і було підтверджено нами задомомогометоду ІЧ-спектроскопії та описано в роботі [7], похідні імідазолінів починають уже утворюватися і за цієї, порівняно низької температури. Окремо слід звернути увагу на широку та багатокомпонентну форму хроматографічного піку в діапазоні 1.5-2 хв, при цьому іон  $m/z = 711.6$  є найінтенсивнішим для всіх спектрів ESI+. Причиною цього може бути утворення суміші ізомерних діамідів (рис. 7), всі з яких, крім ізомеру (b), здатні утворювати імідазоліни, зокрема, сполуку II, при подальшій циклізації.

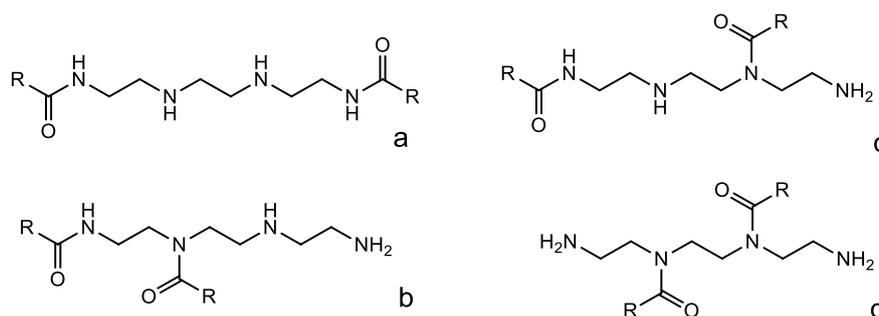


Рис. 7. Ізомерні діаміди – можливі продукти реакції на першій стадії

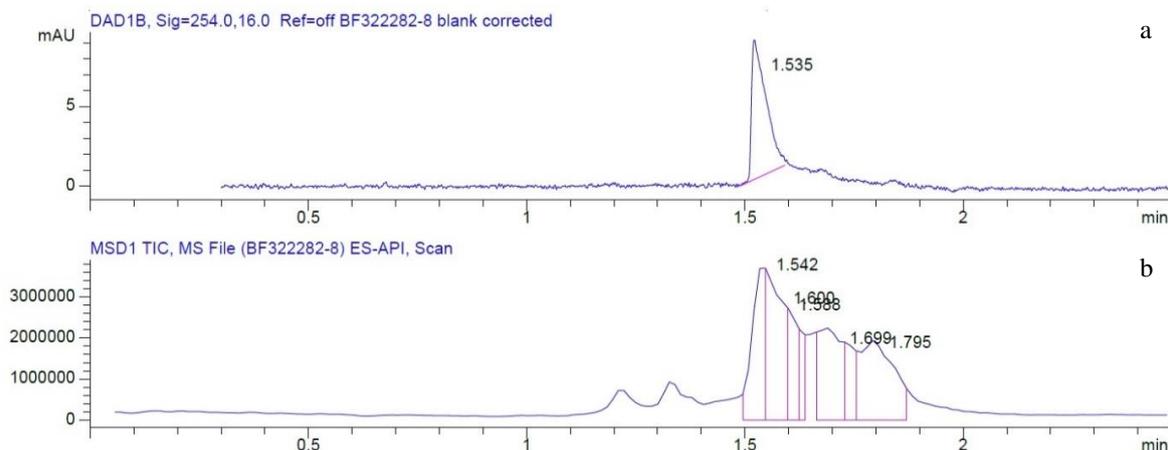
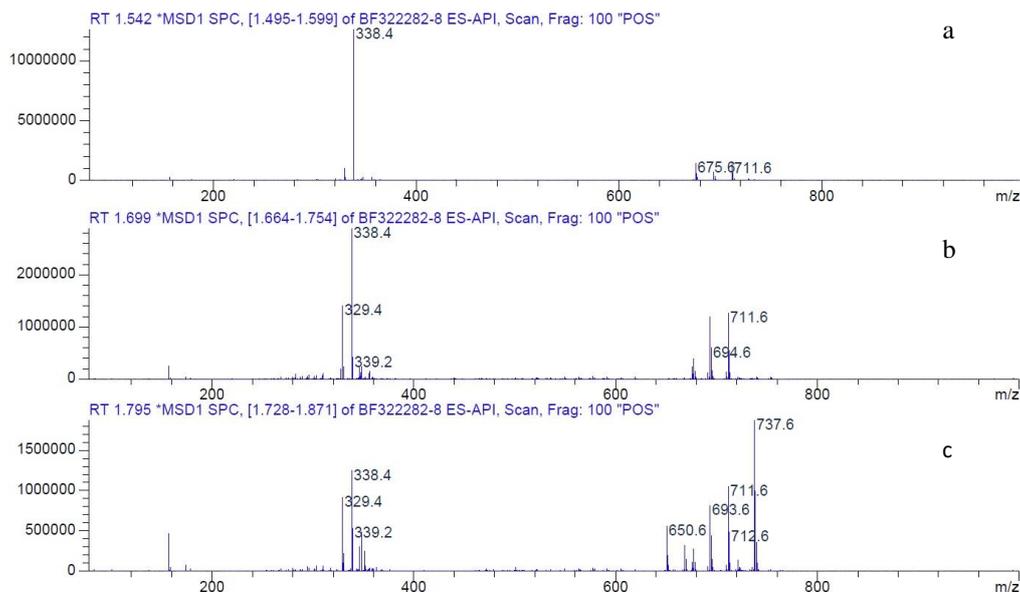


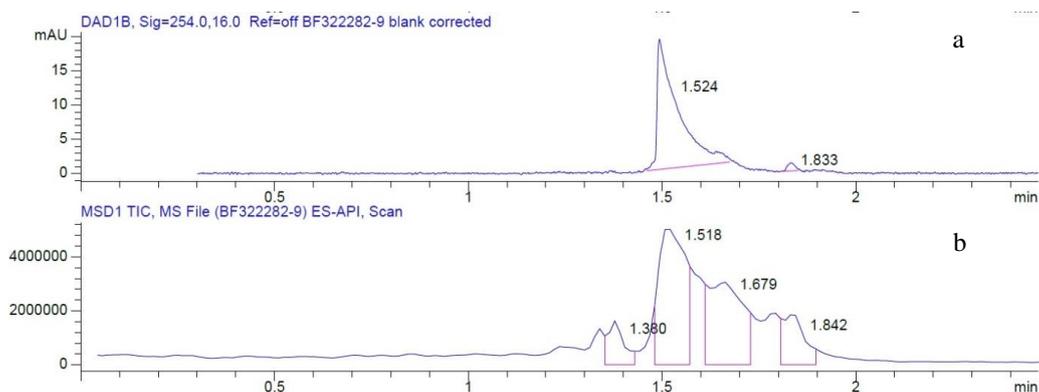
Рис. 8. Хроматограма з діодно-матричним детектором (a) та мас-хроматограма у режимі позитивних іонів (b) продукту другої стадії реакції ( $240^\circ\text{C}$ )

Хроматограма з діодно-матричним детектором та мас-хроматограма ESI+ для продукту другої стадії реакції за  $240^\circ\text{C}$  наведена на рис. 8. На хроматограмі з діодно-матричним детектором можна бачити 1 пік при 1.535 хв, а на мас-хроматограмі основний пік при 1.54 хв та два мінорні піки при 1.7 та 1.8 хв. Мас-спектри ESI+, що відповідають цим пікам, наведені на рис. 9.

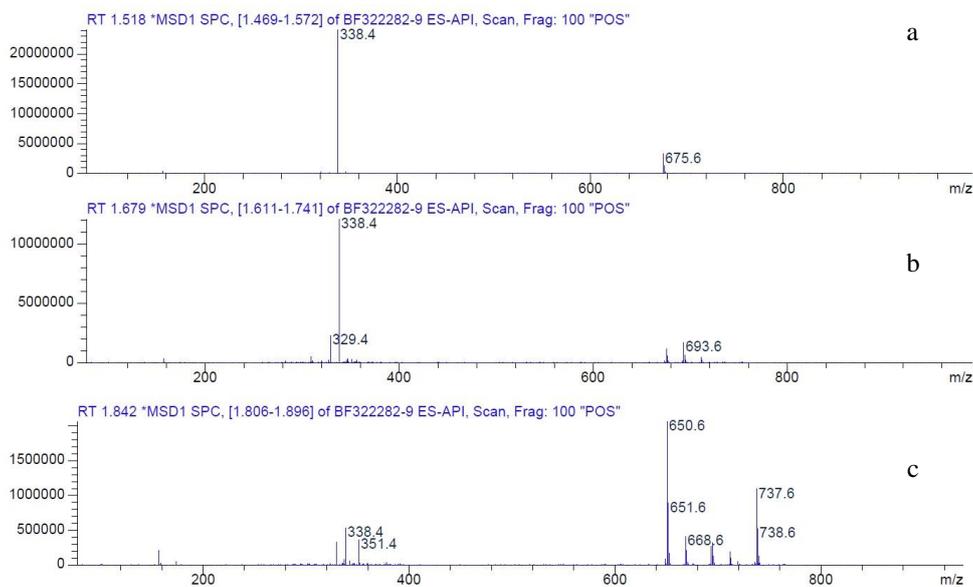
Найінтенсивніший пік у спектрах на 1.54 та 1.7 хв має  $m/z = 338.4$  і відноситься до дипротонovanого двозарядного молекулярного іону  $[\text{MH}_2]^{2+}$  сполуки II. При 1.7 та 1.8 хв спостерігаються піки з  $m/z = 693.6$  та  $711.6$  – протонovanі молекулярні іони сполуки I та діаміду відповідно. У спектрі при 1.8 хв є піки з  $m/z = 650.6$  та  $737.6$ , які можна віднести до утворення тих чи інших побічних продуктів реакції. Отже, одержаний при  $240^\circ\text{C}$  продукт реакції містить значну кількість сполуки II, а також сполуку I, діамід та побічні неідентифіковані продукти.



**Рис. 9.** Мас-спектри продуктів другої стадії реакції (240 °C), що мають часи утримання 1.54 (а), 1.7 (b) та 1.8 хв (с) у режимі ESI+



**Рис. 10.** Хроматограма з діодно-матричним детектором (а) та мас-хроматограма у режимі позитивних іонів (b) продукту другої стадії реакції (280 °C)



**Рис. 11.** Мас-спектри продуктів другої стадії реакції (280 °C), що мають часи утримання 1.52 (а), 1.68 (b) та 1.84 хв (с) у режимі ESI+

Порівняння хроматограм (рис. 10) та мас-спектрів (рис. 11) продуктів реакції, одержаних при 280 °С та 240 °С дозволяють сказати, що продукт, одержаний при 280 °С містить цільову сполуку II та незначні домішки.

Складність ідентифікації одержаних продуктів синтезу полягає в тому, що вони являють собою технічну суміш діамідів, імідазолінів та біс-імідазолінів. Однак, вищенаведений аналіз синтезованих зразків підтверджує циклізацію ГСК і ТЕТА в суміш похідних імідазоліну – сполуку I та сполуку II. Така суміш характеризується високими антикорозійними властивостями, як це показано нами в [7], і не потребує розділення на окремі сполуки та проведення додаткової очистки від побічних продуктів реакції.

### Висновки

В лабораторних умовах з використанням 12-гідроксистеаринової кислоти та триетилтетраміну синтезовано технічну суміш 1-амідо-гідроксистеарат-диетилендіамін-2-гідроксистеарил-імідазоліну та етилен-біс-2-гідроксистеарил-імідазоліну за температур 240 °С та 280 °С.

Проходження відповідних хімічних перетворень підтверджено методами <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії та хромато-мас-спектрометрії. Встановлено, що при проведенні реакції при 280 °С в основному утворюється етилен-біс-2-гідроксистеарил-імідазолін.

### Література

1. Finsgar M., Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. *Corros. Sci.*, 2014, **86**, 17–40.
2. Вишневський Р.М., Литвин Б.Л., Федорів А.С. Циклічні та ациклічні аміни, як потенційні інгібітори корозії металів. *Фізика і хімія твердого тіла*, 2009, **2**, 332–346.
3. Романчук І.М., Топільницький П.І., Кхань Чан Куок. Дослідження антикорозійних властивостей потенційних інгібіторів корозії, призначених для нафтопереробної промисловості. *Технології та обладнання виробництва. Вісник НТУ «ХПІ»*, 2017, **44**, 104–109.
4. Divya Bajpai, Tyagi V.K. Fatty Imidazolines: Chemistry, Synthesis, Properties and Their Industrial Applications. *J. Oleo Sci.*, 2006, **55**(7), 319–329.
5. Gomelya N., Trus I., Stepova O., Kyryliuk O., Ivanenko O., Khomenko A. Devising a corrosion inhibitor for steel ST37-2 in a water-oil mixture. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, **2**(6(104)), 28–33.
6. Gomelya N., Trus I., Stepova O., Kyryliuk O., Hlushko O. Synthesis of high-effective steel corrosion inhibitors in water-oil mixtures. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, **1**(6(103)), 6–11.
7. Картун І.М., Кочірко Б.Ф. Активні речовини твердого інгібітору корозії для нафтогазовидобувної промисловості. *Питання хім. та хім. технол.*, 2024, **1**, 21–28.
8. Mohammed W.S. Jawich, Oweimreen G.A., Shaikh A. Ali. Heptadecyl-tailed mono- and bis-imidazolines: A study of the newly synthesized compounds on the inhibition of mild steel corrosion in a carbon dioxide-saturated saline medium. *Corros. Sci.*, 2012, **65**, 104–112.
9. Greaves J., Roboz J. Mass Spectrometry for the Novice. 1st Ed. – Taylor and Francis group, 2014. – 309 p.

### References

1. Finsgar M., Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. *Corros. Sci.*, 2014, **86**, 17–40.
2. Vyshnevskiy R.M., Lytvyn B.L., Fedoriv A.S. Tsyklichni ta atsyklichni aminy, yak potentsiini inhibitory korozii metaliv. *Fizyka i khimiiia tverdoho tila*, 2009, **2**, 332–346. [in Ukrainian].

- Romanchuk I.M., Topilnytskyi P.I., Kkhan Chan Kuok. Doslidzhennia antykoroziiynykh vlastyvostei potentsiinykh inhibitoriv korozii, pryznachenykh dlia naftererobnoi promyslovosti. *Tekhnolohii ta obladnannia vyrobnytstva. Visnyk NTU «KhPI»*, 2017, **44**, 104–109. [in Ukrainian].
- DivyaBajpai, Tyagi V.K. Fatty Imidazolines: Chemistry, Synthesis, Properties and Their Industrial Applications. *J. Oleo Sci.*, 2006, **55**(7), 319–329.
- Gomelya N., Trus I., Stepova O., Kyryliuk O., Ivanenko O., Khomenko A. Devising a corrosion inhibitor for steel ST37-2 in a water-oil mixture. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, **2**(6(104)), 28–33.
- Gomelya N., Trus I., Stepova O., Kyryliuk O., Hlushko O. Synthesis of high-effective steel corrosion inhibitors in water-oil mixtures. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, **1**(6(103)), 6–11.
- Kartun I.M., Kochirko B.F. Aktyvni rechovyny tverdoho inhibitoru korozii dlia naftohazovydobuvnoi promyslovosti. *Pytannia khim. ta khim. tekhnol.*, 2024, **1**, 21–28. [in Ukrainian].
- Mohammed W.S. Jawich, Oweimreen G.A., Shaikh A. Ali. Heptadecyl-tailed mono- and bis-imidazolines: A study of the newly synthesized compounds on the inhibition of mild steel corrosion in a carbon dioxide-saturated saline medium. *Corros. Sci.*, 2012, **65**, 104–112.
- Greaves J., Roboz J. Mass Spectrometry for the Novice. 1st Ed. – Taylor and Francis group, 2014. – 309 p.

Надійшла до редакції 23.10.2024

## Synthesis of imidazoline derivatives – the active basis of anticorrosion agents

Igor M. Kartun<sup>1</sup>, Bogdan F. Kochirko<sup>2</sup>

<sup>1</sup> V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, e-mail: ik.chemic@gmail.com

<sup>2</sup> National Technical University of Ukraine “Ihor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”  
37 Beresteyskyi Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine, e-mail: kochirko@gmail.com

Synthesis of the active base of a solid corrosion inhibitor for the protection of underground equipment of gas condensate and oil wells, namely, 1-amido-hydroxystearate-diethylenediamine-2-hydroxystearyl-imidazoline and ethylene-bis-2-hydroxystearyl-imidazoline is described. Imidazoline derivatives have been obtained by condensation of triethyltetramine with 12-hydroxystearic acid at different temperatures. Analysis of the reaction products by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and chromatography-mass spectrometry is presented, with confirmation of the formation of target products at each stage of synthesis. It was found that when the reaction is carried out at 280 °C, a significant amount of ethylene-bis-2-hydroxystearyl-imidazoline is formed. The perspective of using a technical mixture of 1-amido-hydroxystearate-diethylenediamine-2-hydroxystearyl-imidazoline and ethylene-bis-2-hydroxystearyl-imidazoline for anti-corrosion protection of oil pipelines is demonstrated.

**Keywords:** anti-corrosion protection, solid corrosion inhibitor, imidazoline derivatives

UDC 665.372; 661.185; 661.842  
<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.107>

## Use of synthesised ultradispersed substances in technological systems

Larysa Yu. Bodachivska

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Academica Kukhara Str., Kyiv, 02094, Ukraine, e-mail: bodach@ukr.net*

Ultrafine calcium carbonate was synthesized by the exchange reaction and carbonation method with crystallite size of 7-44 nm. The size, polymorphic modification, and morphology of the crystallites were confirmed by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. The main attention is focused on development of methods for the synthesis of ultrafine calcium carbonate directly at the sites of well depressurization (microcracks) and the basics of technology for eliminating or preventing fluid manifestations in oil and gas wells. Depending on the intensity of gas occurrences, gas migration paths, the size of gas pipeline channels, the location of depressurization areas, thermobaric conditions, as well as the technical and operational condition of wells, it is proposed to perform sealing in one of two effective ways.

The first method involves sealing microscopic gas flow channels by transporting highly mobile low-viscosity solutions containing chemical reagents in a colloidal state to the depressurization sites, followed by creating conditions for their reaction and the formation of solid or gel-like sealants. To implement this method, one inverted microemulsion is prepared, the internal phase of which is an aqueous solution with the ionic reagent  $\text{CaCl}_2$ , and the second – with the ionic reagent  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , which are injected together under stirring by the “jet to jet” method to form  $\text{CaCO}_3$  crystallites and are pressed by carbon dioxide into the depressurized areas. The second method of sealing microscopic gas flow channels involves transporting a low-viscosity solution containing one of the reagents in a colloidal state and the other reagent in a gaseous state to the depressurization sites, followed by creating conditions for their reaction and the formation of solid or gel-like sealants. The technical result of this method is achieved by the interaction of calcium hydroxide contained in the polar phase of the inverted micelle with carbon dioxide, which is pre-filled into the well. The permeability of  $\text{CO}_2$  through the membrane-like adsorption-solvent shell of biosynthetic surfactants around the calcium hydroxide facilitates the formation of  $\text{CaCO}_3$  and the pushing of ultrafine calcium carbonate by carbon dioxide into the gas-fluid channels. The well is treated using the “sliding tamping” method in the repression-depression mode.

**Keywords:** ultradispersed calcium carbonate, polymorphic modification, sealing, microcracks, oil and gas wells

### *Introduction*

Researchers are now paying increased attention to ultradispersed nanoscale substances and compositions containing them. These are carbonate, metal and oxide nanoparticles, carbon nanotubes, graphenes for drilling processes, hydrocarbon stimulation, elimination of inter-column and annulus gas flow in wells, etc. [1-4].

The objects of nanotechnology research also include ultradispersed systems, such as aerosols, micellar colloidal solutions, polymeric ashes, and gels [2]. Thermodynamically stable dispersed systems are heterogeneous, and their micelles can be considered effective nanoreactors for the synthesis of ultrafine substances with a narrow size distribution, morphology, and polymorphic modification [5-6].

An important advantage of using nanotechnologies is their high efficiency with a low content of ultrafine substances in the technological system [5]. The effectiveness of nanotechnology in oil and gas processes is associated with the known pattern of high rheological properties of nanodispersions stabilized with ultrafine substances in a wide range of temperatures and pressures with increased thermal conductivity, thermal stability, and reduced filtration losses [1, 2].

The advantages of nanosystems in various technological processes are due to some basic properties of nanoparticles [2, 7]:

1. Due to their small size ( $<1 \mu\text{m}$ ), nanoparticles can easily penetrate porous media, which allows for effective changes in the physical and chemical properties of the formation, as well as easily penetrate the intercolumnar and annular space of wells, which will help restore well integrity.

2. Nanodispersions are characterized by high stability, as surface forces exceed gravity.

3. Due to the reduction of capillary forces, respectively, the interfacial tension between hydrocarbons and the pore medium.

4. The size, polymorphic modification, and morphology of nanoparticles can be adjusted during the synthesis process to provide the required properties.

5. The chemical properties of the nanoparticle surface can be easily modified to impart high hydrophilicity or hydrophobicity, or other properties.

Several studies have shown that emulsion systems containing nanoparticles are more efficient and stable in the process of hydrocarbon displacement compared to similar formulations without nanoparticles [8-14].

It is important to synthesize dispersed calcium carbonate, which exists in crystalline modifications such as calcite, aragonite, and vaterite, as well as in the form of an amorphous material. The most stable of these is calcite, and the least stable is vaterite [5-6]. Equally important is the use of calcium carbonate dispersions as technological systems in places of well depressurization (microcracks) and their elimination or prevention of fluid manifestations in oil and gas wells.

One of the reasons for increasing gas flows during well operation is poor quality cementing of production strings, leaky packers and threaded connections, and high thermobaric loads on the production string. The combination of these factors, combined with constant dynamic loads, leads to the formation of microcracks in the cement stone itself and at the boundary with the production casing or rock, and the radius of solid particles that could move into the depth of depressurized areas should not exceed 1-2 microns [8, 15-16]. The use of well-known water-based emulsion sealing systems is often accompanied by their penetration into the perforated zone of a productive formation, which leads to colmatation of the pore environment, or creates a threat of chemical contamination of drinking water through penetration into aquifers [15]. At the same time, they have a limited sealing capacity, and high filtration losses ( $4\text{-}26 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$ ) because complications associated with the formation of hydrates in the tubing. The use of high-viscosity sealant solutions, which are pumped under pressure into the defect zone, also does not have a long-term effect. Polymeric materials do not penetrate deep into the depressurized channels, as the films formed on the surface of the pipes are gradually destroyed by gas condensate, condensation, and formation water, peeled off due to pipe corrosion, and brought to the surface. Even temporarily plugging reservoir compositions based on chemically deposited calcium carbonate, which is formed directly in the wellbore, does not provide sealing. This is because in aqueous solutions, ionic reactions are very fast and the resulting insoluble salt molecules instantly form aggregates with a diameter of more than 3 microns [1].

To eliminate these shortcomings, the authors of [16] proposed approaches based on the use of organic-based solutions. According to the developed method, the sealing of gas flow channels is achieved by pumping low-viscosity sealing systems into the annulus, the integrity and retention of which are maintained by a gel plug with high cohesive strength, which is a suspension of a finely dispersed water-swelling polymer in a gel solution of water-soluble polymers (polyacrylamide, carboxymethyl

cellulose, hydrolyzed polyacrylonitrile, lignosulfonates) or a structured invert emulsion based on oil and fat concentrates. The sealing compound is pumped in a liquid and hot state at a temperature of 80-90 °C, in the form of a solution of saponified talcum pitch in diethylene glycol or its waste analog and 0.5-2.0 % of a nonionic surfactant (from the group AF<sub>9</sub>-(4÷6), ES-2, twin-80, ripox-6, savenol-NWP, savenol-SWP, petrochem-1, phosphatidine) or cationic type (from the group of cationic fat, oleodin) with subsequent purging with gas and injection of an aqueous solution of calcium or magnesium chloride into the annulus until the sealing mass hardens.

For a selected group of wells (not disclosed to protect commercial secrets), a two-component sealing was performed to eliminate inter casing and annulus gas flow in wells by the method of “sliding tamping” with an 11-25 % water-alcohol solution of saponified talcum pitch in ethylene glycol, diethylene glycol or in their mixture with a water content of 8-25 %, followed by hardening and film formation of the sealant by crosslinking it with concentrated aqueous solutions of calcium chloride or bischofite. A distinctive feature of well sealing was the introduction of a surfactant [17] into the compositions, which is soluble in both water and hydrocarbons and improves the seepage of the water-glycol solution.

The results of pilot tests of this method of restoring well integrity with solutions of saponified talus pitch in diethylene glycol confirmed their effectiveness. In several wells, the company managed to eliminate or reduce gas inflow from the interstitial space, reduce the interstitial pressure in the wells to a safe level, and put the wells into operation.

The disadvantage of the above composition, as well as the previous ones, is still the unsatisfactory penetration ability into depressurized migration channels. In addition, in most gas fields with reservoir temperatures below 80 °C, pumping a relatively small (150-500 kg) viscous mass heated to 80-90 °C leads to its rapid cooling and loss of fluidity, which not only fails to seal the gas pipeline channels of rock and cement stone but also leads to complications due to thickening in the pipes and the bottom hole zone.

Further improvement of the quality of gas pipeline channels plugging and, as a result, an increase in the workover period to eliminate the wellbore and inter casing gas flow in wells was achieved by preliminary hydrophobization of the bottom hole formation zone and gas flow channels with a hydrocarbon solution of cationic surfactants – oleodin, dorad [18]. The actual sealing is achieved by pumping through perforations into the formation zone and gas flow channels of the sealing composition, % wt., of phosphatide concentrate (65.00-95.00), cationic surfactant (0.1-1.5) and hydrocarbon solvent (4.9-33.5).

The tests carried out with this method made it possible to eliminate gas leakage in all cases to safe operating levels and to extend the overhaul period to 1-6 months. The short-term effect is likely to be due to the surface sealing of the gas pipeline channels and the rapid destruction of the resulting hard film. Before that, repeated treatments did not yield any results.

After a systematic analysis of the results of the good surveys, it was found that it is possible to improve the quality of gas pipeline channel sealing by increasing the permeability and penetration depth of sealing systems by using ultradispersed materials such as calcium carbonate, which are formed in emulsion systems, directly in the depressurized gas pipeline sections.

Therefore, the aim of the work is to develop methods for the synthesis of ultrafine calcium carbonate directly at the sites of well depressurization (microcracks) and the basics of technology for eliminating or preventing fluid manifestations in oil and gas wells.

## *Experimental*

### *Materials*

For the synthesis of biosurfactants, concentrated phosphatides (PC), a waste product from sunflower oil refining was used. The physicochemical properties of this raw material are described in [19-20]. Also used monoethanolamine (99.5 %), sodium carbonate,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.3), and calcium chloride,  $\text{CaCl}_2$  (95.4).

### *General methods*

The chemical modification of concentrated phosphatides by transamidation of fatty acids with monoethanolamine in the presence of calcium hydroxide as a catalyst was carried out, with a molar ratio of PC : monoethanolamine :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  of 0.1 : 0.3 : 0.04. The synthesis and isolation of the product was performed similarly to the method outlined in [19-20]. A complex mixture of biosynthetic surfactants (bioFAA) was obtained, the active base of which is fatty acid alkanolamides and calcium glycerolphosphatides.

In terms of physical state, biosurfactants are oil-like substances of brown color with improved solubility in organic non-polar solvents and a surface tension of 35-36 mN/m. The synthesized bioFAA were used to create microemulsion compositions.

The synthesis of ultradispersed calcium carbonate was carried out using two methods.

The first method is microemulsion: intermicellular interaction of two microemulsions, one with an aqueous solution of sodium carbonate, the other with an aqueous solution of calcium chloride. Then they were mixed in an equimolar ratio and incubated for one day. A dispersion of calcium carbonate was obtained. To isolate calcium carbonate crystallites, the dispersed system was centrifuged at 3000 rpm for 15 min. The calcium carbonate crystallites were washed several times with ethyl alcohol and distilled water, and then dried. The dispersion medium is ethyl ester of higher fatty acids. The molar ratio of surfactant:isopropyl alcohol : (aqueous solution of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  or aqueous solution of  $\text{CaCl}_2$ ) is 0.02 : 0.4 : 0.1 (sample 1) and 0.04 : 0.4 : 0.1 (sample 2), respectively [4, 21].

The second method is based on the carbonation reaction: the interaction of calcium hydroxide,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , dissolved in the internal phase of the microemulsion at a concentration of 0.4 M, with carbon dioxide,  $\text{CO}_2$ , at a molar concentration of bioFAA (sample 3) of 0.04 M [22, 23].

The carbonation was carried out in a reactor equipped with a thermometer, a stirring device, a  $\text{CO}_2$  supply tube and a reflux condenser. The microemulsion was loaded into the reactor, heated to 50 °C and  $\text{CO}_2$  was supplied with intensive stirring. The  $\text{CO}_2$  flow rate was measured with a manometer. The reactor is equipped with a hatch for loading reagents, which is hermetically sealed during the carbonation stage. The reaction vessel during the carbonation stage is connected to the atmosphere via a reflux condenser and a glycerine seal. The carbonation process was terminated when the absorption of carbon dioxide by the reaction mass ceased and the pressure in the system increased. A dispersion of calcium carbonate was obtained. To isolate calcium carbonate crystallites, the dispersed system was centrifuged at 3000 rpm for 15 min. The calcium carbonate crystallites were washed several times with ethyl alcohol and distilled water, and then dried.

### *Analytical methods*

The phase identification of the products was examined under X-ray diffraction (XRD) using the MiniFlex 300/600 diffractometer (Rigaku, Japan). The diffraction patterns were recorded using  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.15418$  nm), the operating voltage of 40 kV and a current of 15 mA. XRD pattern of samples was obtained in the  $2\theta$  range between 2° and 100° with a step of 0.02°. The scanning electron microscopy (SEM) images were taken using Zeiss Evo-10 (Carl Zeiss Microscopy, USA) microscope

working at 20.0 kV. The IR spectra of products were recorded on the surface of the diamond prism of the IR-spectrometer with Fourier transform Shimadzu IRAffinity-1Sn (Japan) with ATR-console Speacac GS 10801-B.

## Results and Discussion

### X-ray diffraction phase analysis

Figures 1 a, 2 a, and 3 a show XRD patterns of the synthesized samples (1, 2, 3) of calcium carbonate crystallites. It can be seen that with an increase in the concentration of bioFAA, the polymorphic modification of  $\text{CaCO}_3$  crystallites changes with size from 7-15 to 32 nm for vaterite (Fig. 1 a, method 1), 15-44 nm for calcite (Fig. 2 a, method 1) and 7-39 nm for calcite (Fig. 3 a, method 2).

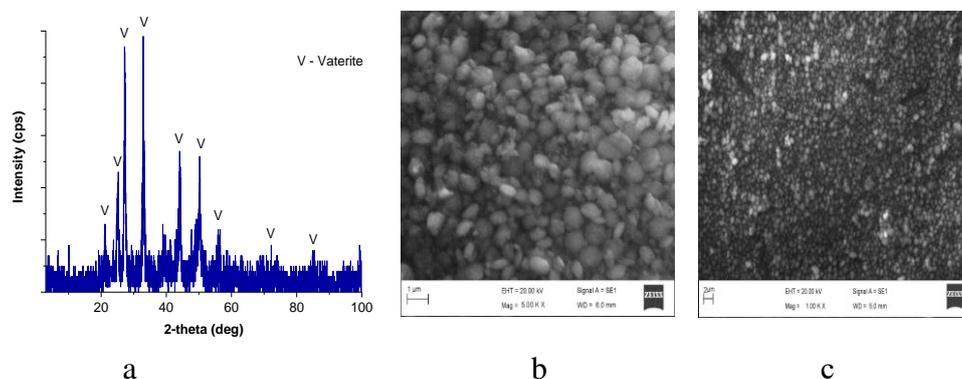
### Scanning electron microscopy

Scanning electron micrographs Figures 1 b, 2 b, 3 b and in diminished view – Figures 1 c, 2 c, 3 c illustrate dispersed calcium carbonate in ellipsoidal, cubic, and spherical shapes.

The study of the properties of nanoparticles is one of the most important areas of physical chemistry, the development of which is associated with the development of simple and affordable synthesis methods that allow for the production of objects of a certain shape and a given size. The use of microemulsions with an internal aqueous phase in which the starting reagents are dissolved makes it possible to produce new substances and materials with dimensions down to 100 nm. Due to the nanoscale, the starting materials are actively involved in Brownian motion, during which they continuously collide, coalesce, and break up again. This makes it possible to carry out a variety of chemical reactions between substances contained in the polar phase and forming insoluble ultrafine substances in it, such as  $\text{CaCO}_3$ .

The size of  $\text{CaCO}_3$  crystallites decreases after the addition of surfactant salts to aqueous solutions as emulsifiers-stabilizers. bioFAA, adsorbed on the surface of crystallites, facilitates their dispersion and simultaneously prevents their growth. The smallest size is achieved when a saturated monolayer of bioFAA molecules forms around the particles. An important tool in controlling the modifications and size of solid nanoparticles is the change in surfactant concentrations, the nature of bioFAA and co-bioFAA, the ratio of water/surfactant concentrations, the type and concentration of reagents, the properties of the aqueous and hydrocarbon phases, etc.

Using our own developments and information from the literature, we propose to develop dispersions of calcium carbonate that can be used as technological systems in places of depressurization and elimination of intercinging gas manifestations in oil and gas wells [1, 8, 19].

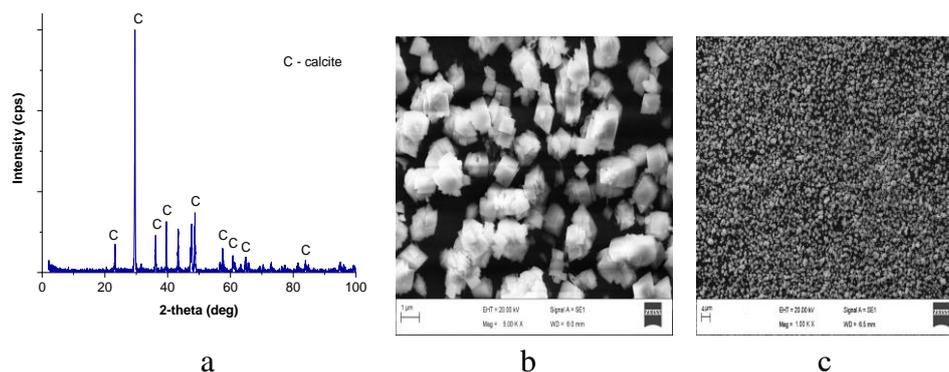


**Fig. 1.** XRD pattern (a) and SEM image (b), diminished (c) of  $\text{CaCO}_3$  crystallites at a surfactant concentration of 0.02 M (method 1)

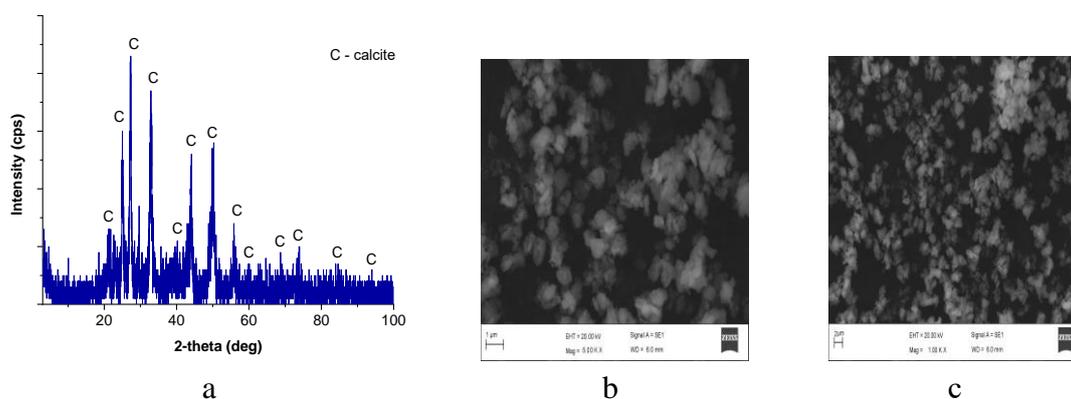
Depending on the intensity of gas occurrences, gas migration paths, and the size of gas pipeline channels, as well as the location of depressurized areas, thermobaric conditions, and the condition of the wells (technical, operational, etc.), it is proposed to perform sealing in the following ways:

1. Transportation of highly mobile, low-viscosity solutions containing chemical reagents in a colloidal state to depressurization sites, followed by the creation of conditions for their reaction and formation of solid or gel-like sealants.

2. Transportation of a low-viscosity solution containing one of the reagents in a colloidal state and the second reagent in a gaseous state to the depressurization sites, followed by creation of conditions for their reaction and formation of solid or gel-like sealants.



**Fig. 2.** XRD pattern (a) and SEM image (b), diminished (c) of  $\text{CaCO}_3$  crystallites at a surfactant concentration of 0.04 M (method 1)



**Fig. 3.** XRD pattern (a) and SEM image (b), diminished (c) of  $\text{CaCO}_3$  crystallites at a surfactant concentration of 0.04 M (method 2)

To implement the first method, one inverted microemulsion is prepared, the internal phase of which is an aqueous solution with the ionic reagent  $\text{CaCl}_2$ , and the second with the ionic reagent  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Method 1), which are injected together under stirring by the “jet to jet” method to form  $\text{CaCO}_3$  crystallites and are forced by carbon dioxide into depressurized areas [4, 8, 24]. The size of  $\text{CaCO}_3$  crystallites is 7–44 nm.

The adsorption-solvent layer of the bioFAA performs a dual function. On the one hand, it prevents the instantaneous interaction of ionic reagents, and on the other hand, it prevents the growth of crystallites and allows controlling these processes in the desired direction at the stage of reagent transport and, in fact, during well-sealing.

At a constant ratio of the aqueous phase to the hydrocarbon phase, the properties of the emulsion systems change viscosity – from 0.15 to 0.44 Pa·s; density,  $\text{kg/m}^3$  – 950–1070; resistance to phase

separation in time from 4 days to 12 months; electrical stability – 125-340 V; thermal stability at 80 °C – more than 9 days. The hydrocarbon phase is ethyl esters of higher fatty acids of oils. Due to the use of raw materials of plant origin in biosurfactants and dispersed systems, the environmental indicator, biodegradability, is 83-87 %.

To implement the second method of sealing microscopic gas flow channels, the technical result is achieved by the interaction of calcium hydroxide contained in the polar phase of the inverted micelle with carbon dioxide, which is pre-filled in the well (Method 2). The permeability of CO<sub>2</sub> through the membrane-like adsorption-solvent shell of biosynthetic surfactants around the calcium hydroxide facilitates the formation of CaCO<sub>3</sub> and the pushing of ultrafine calcium carbonate by carbon dioxide into the gas-fluid channels. The well is treated using the “sliding tamping” method in the repression-depression mode [4, 22-23]. Subsequently, an increase in the CO<sub>2</sub> concentration leads to emulsion degassing, and an increase in the rate of formation and growth of CaCO<sub>3</sub> crystallites with the corresponding sealing of the intercasing and annulus spaces.

The high CO<sub>2</sub> concentration and prevention of natural gas emissions into the atmosphere are achieved by pre-filling the well with a 2-fold volume of carbon dioxide and subsequent tamping of gas pipeline channels with an inverted microemulsion under carbon dioxide pressure not exceeding the production string pressure. An important feature of the process is a gradual increase in CO<sub>2</sub> with a simultaneous decrease in each repression-depression cycle of the microemulsion volume by 5-10 % and a holding time of 10-15 min to form a highly dispersed sealing emulsion-suspension system in the gas flow channels [8, 16-18].

The developed dispersed calcium carbonate systems can be used to develop high-temperature complex lubricants with improved tribological properties and increased oxidation stability.

### **Conclusions**

Dispersed calcium carbonate systems with CaCO<sub>3</sub> crystallite size of 7-44 nm have been developed for use in well depressurization sites and the elimination or prevention of fluid manifestations in oil and gas wells. Depending on the intensity of gas occurrences, gas migration paths, the size of gas pipeline channels, the location of depressurization areas, thermobaric conditions, as well as the technical and operational condition of wells, it is proposed to perform sealing in one of two effective ways. The first method of sealing microscopic gas flow channels involves transporting highly mobile low-viscosity solutions containing chemical reagents in a colloidal state to the depressurization sites, followed by creating conditions for their reaction and the formation of solid or gel-like sealants. The second method of sealing microscopic gas flow channels involves transporting a low-viscosity solution containing one of the reagents in a colloidal state and the second reagent in a gaseous state to the depressurization sites, followed by creating conditions for their reaction and the formation of solid or gel-like sealants.

### **References**

1. Bodachivska L.Yu., Verba A.Yu., Safronov O.I., Davitadze D.Z., Papeikin O.O., Venger I.O. Surfactants based on lipid biomass and their use in technological systems for gas and crude oil production. *Catalysis and Petrochemistry*, 2019, **28**, 1–19.
2. Shamilov V.M. Prospects for application of carbon nanomaterials in oil production. *SOCAR Proceedings*, 2020, **22**(3), 90–107.
3. Agista M., Guo K., Yu Z. A state-of-the-art review of nanoparticles application in petroleum with a focus on enhanced oil recovery. *Appl. Sci.*, 2018, **8**(871), 1–29.

4. Niu Y., Liu J., Aymonier C., Fermani S., Kralj D., Falini G., Zhou C. Calcium carbonate: controlled synthesis, surface functionalization, and nanostructured materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**, 7883–7943.
5. Ghiasi M., Abdollahy M., Khalesi M.R., Ghiasi E. Control of the morphology, specific surface area and agglomeration of precipitated calcium carbonate crystals through a multiphase carbonation process. *CrystEngComm*, 2020, **22**, 1970–1984.
6. Yu W., Xie H. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications. *J. Nanomater.*, 2012, **1**, 1–17.
7. Serrano E., Rus G., García-Martínez J. Nanotechnology for sustainable energy. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2009, **13**(9), 2373–2384.
8. Pop G.S. New insights into the carbonation process in microemulsions. *Catalysis and Petrochemistry*, 2012, **20**, 35–37.
9. Kazemzadeh Y., Shojaei S., Riazi M., Sharifi M. Review on application of nanoparticles for EOR purposes; a critical of the opportunities and challenges. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2018, **27**(2), 237–246.
10. Gbadamosi A. O., Junin R., Manan M. A., Yekeen N., Agi A., Oseh J.O. Recent advances and prospects in polymeric nanofluids application for enhanced oil recovery. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2018, **66**, 1–19.
11. Giraldo, J., Benjumea, P., Lopera, S., Cortés F.B., Ruiz M.A. Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids. *Energy Fuels*, 2013, **27**(7), 3659–3665.
12. Hammond P.S., Unsal E. Spontaneous imbibition of surfactant solution into an oil-wet capillary: wettability restoration by surfactant-contaminant complexation. *Langmuir*, 2011, **27**(8), 4412–4429.
13. Cao N., Mohammed A., Babadagli T. Wettability alteration of heavy-oil/bitumen containing carbonates using solvents, high pH solution and nano/ionic liquids. *OTC-26068-MS. In Offshore Technology Conference. Society of Petroleum Engineers*, 2015, 1–18.
14. Yu J., An C., Mo D, Liu N., Lee R. Study of adsorption and transportation behavior of nanoparticles in three different porous media. *In SPE Improved Oil Recovery Symposium. Society of Petroleum Engineers*, 2012, 1–13.
15. Pop G.S., Vecheric R.L., Haeckiy Yu.B., Bodachivska L.Yu. Elimination of man-made gas leaks in the course of operation of natural gas fields and underground storage facilities. *IFNTUOG*, 2004, **2**(8), 173–175.
16. Patent 88740 Ukraine. E21B33/138. Pop G.S., Bodachivska L.Yu., Kostiv V.V., Gebura M.D., Shabo M.G. A method for eliminating inter-column and bottom hole gas flow in wells. 2009.
17. Patent 89577 Ukraine. E21B33/138, C09 K8/50. Pop G.S., Bodachivska L.Yu., Shabo M.G. A method for eliminating inter-column and bottom hole gas flow in wells. 2010.
18. Patent 65646 Ukraine. E21B 33/138, E21B 43/32. Pop G.S., Bodachivska L.Yu., Govdun V.V., Perepichay V.O. A method for eliminating inter-column and bottom hole gas flow in wells. 2011.
19. Bodachivska L.Yu. Biodegradable surfactants from side streams of the vegetable oils production in technical systems. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2022, **6**, 3–11.
20. Bodachivska L.Yu. Sidestreams from the vegetable oil production as feedstock for surfactants and their derivative technical systems. *Catalysis and Petrochemistry*, 2021, **31**, 55–61.
21. Kumar A.R., Hota G., Mehra A. Modeling of nanoparticles formation by mixing of two reactive microemulsions. *AIChE*, 2004, **50**, 1556–1560.
22. Ghiasi M., Abdollahy M., Khalesi M.R., Ghiasi E. Control of the morphology, specific surface area and agglomeration of precipitated calcium carbonate crystals through a multiphase carbonation process. *CrystEngComm*, 2020, **22**, 1970–1984.
23. Bayoumi R.A., Ahmed T.S., Soliman A., Ismail I.M. Nanocalcium carbonate production utilizing solvay-process industrial waste water and carbon dioxide. *Key Eng. Mater.*, 2019, **821**, 350–358.
24. Shen Y., Hao S., Suonan A., Liu Y., Li H., Ma W., Zhao L., Zhang Y. Controllable Synthesis of Nano-Micro Calcium Carbonate Mediated by Additive Engineering. *Crystals*, 2023, **13**(10), 1432–1443.

Надійшла до редакції 25.04.2024

## Використання синтезованих ультрадисперсних речовин в технологічних системах

Лариса Ю. Бодачівська

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім.В.П. Кухаря Національної академії наук України  
вул. Академіка Кухаря, 1, Київ, 02094, Україна, e-mail: bodach@ukr.net*

Синтезовано ультрадисперсний карбонат кальцію реакцією обміну та методом карбонатації з розміром кристалітів 7-44 нм. Розмір останніх, поліморфну модифікацію та морфологію підтверджено рентгенофазовим аналізом та скануючою електронною мікроскопією. Основну увагу сфокусовано на розробленні способів синтезу ультрадисперсного карбонату кальцію безпосереднього в місцях розгерметизації свердловин (утворених мікротріщин) та основи технології ліквідації чи попередження ними флюїдопроявів в нафтогазових свердловинах. Залежно від інтенсивності газопроявів, шляхів міграції газу, величини газопровідних каналів, положення розгерметизувальних ділянок, термобаричних умов, а також технічного та експлуатаційного стану свердловин, пропонується проводити герметизацію одним із двох ефективних способів. За першим способом герметизації мікроскопічних газоплинних каналів здійснюється шляхом транспортування в місця розгерметизації високорухливих малов'язких розчинів, що містять хімічні реагенти в колоїдному стані, з подальшим створенням умов для їх реагування та утворення твердих або гелеподібних герметиків. Для реалізації даного способу готують одну інвертну мікроемulsію, внутрішня фаза якої є водний розчин з іонним реагентом  $\text{CaCl}_2$ , другу – з іонним реагентом  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , які разом закачують при перемішуванні методом «струмина в струмину» з утворенням кристалітів  $\text{CaCO}_3$  і протискуються вуглекислим газом в розгерметизовані ділянки. За другим способом герметизації мікроскопічних газоплинних каналів відбувається транспортування в місця розгерметизації малов'язкого розчину, що містить один з реагентів в колоїдному стані, другий реагент в газоподібному стані, з подальшим створенням умов для їх реагування та утворення твердих або гелеподібних герметиків. Технічний результат даного способу досягається взаємодією гідроксиду кальцію, що містяться у полярній фазі інвертної міцели, з вуглекислим газом, яким попередньо заповнюють свердловину. Проникність  $\text{CO}_2$  через мембраноподібну адсорбційно-сольватну оболонку біосинтетичних поверхнево-активних речовин навколо гідроксиду кальцію сприяє процесу утворення  $\text{CaCO}_3$  і протискування ультрадисперсного карбонату кальцію вуглекислим газом в газоплинні канали. Обробка свердловини проводять методом «ковзаючого тампонування» в режимі репресія-депресія.

**Ключові слова:** ультрадисперсний карбонат кальцію, поліморфна модифікація, герметизація, мікротріщини, нафтогазові свердловини



<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.116>

## Мій шлях в каталізі

Юрій І. Пятницький

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України  
просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна, e-mail: yuryat@gmail.com*

Народився 8 травня 1938 року в Києві. Коротко про моїх батьків. Батько Ігор Володимирович Пятницький (05.11.1910-13.07.2000), професор, доктор хімічних наук, до виходу на пенсію очолював кафедру аналітичної хімії Київського державного університету імені Тараса Шевченка. Мати Тетяна Омелянівна Гетьман (24.01.1911-13.07.2000), кандидат хімічних наук, до виходу на пенсію працювала молодшим науковим співробітником Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР.

В роки війни батька мобілізували в армію, ми з мамою були в Києві, спробували евакуюватися, але десь під Харковом німці нас випередили. Зиму ми провели з мамою в селі Огульці під Харковом і повернулися в нашу комунальну квартиру на вулиці Короленка (нині Володимирська), 45, де у дворі Будинок вчених. Потім німці виселили нас на вулицю Німецьку, в якій прожили до 1959 р.

У 1945 році вступив до середньої школи № 131, яку закінчив у 1955 році зі срібною медаллю. Всі ці роки вся сім'я жила в маленькій кімнаті комунальної квартири.

У шкільні роки часто слухав Еллу Фіцджеральд, Доріс Дей, Пегі Лі та інших джазових співаків на «Голосі Америки». Серед інших захоплень були заняття спортом - футбол та інші ігри у дворі, а також в спортивних секціях з плавання і водного поло. У Києві на той час знаходився єдиний 25-метровий басейн біля центрального стадіону, він був влаштований в приміщенні, що залишилося після дореволюційної Всеросійської виставки. Неодноразово був чемпіоном міста з водного поло серед юнаків середнього віку у складі команди «Труд», одного разу посів 3 місце на чемпіонаті міста з плавання на дистанції 100 м вільним стилем.

Вдома була своя бібліотека, багато читав книги Жюль Верна, Марка Твена, О'Генрі, Бредбері, Теодора Драйзера, Бальзака, Чехова, Купріна і багатьох інших авторів. Крім художньої літератури, захоплювався науково-популярною літературою, особливо тією, яка стосувалася фізики. Ейнштейн, Бор, Гейзенберг, Шредінгер, Паулі були моїми кумирами. Інтерес до фізики підігрівався уроками в школі, які проводив Григорій Петрович Дубовик, його уроки були дуже захоплюючими, він ілюстрував суть фізики різними розповідями в дусі «Занимательной физики» Перельмана.

Після закінчення школи вступив на хімічний факультет Київського державного університету імені Т.Г. Шевченка. Я вступив до університету срібним призером, мені потрібно було скласти один письмовий іспит і пройти співбесіду; для срібних призерів було 7 місць для 49 претендентів. Срібну, а не золоту медаль я отримав за 4 бали за твір на випускному іспиті в школі, хоча насправді оцінка мала бути нижчою. Справа в тому, що я не вмів писати шкільні твори за прийнятими на той момент канонами. Хоча завжди любив літературу, навіть у середній школі вирішив написати щось

на кшталт оповідання чи роману (хто з нас не мріяв якось прославитися в шкільні роки). Але моя книжкова мудрість не допомогла мені в написанні шкільних творів.

У шкільні роки був аполітичним, інстинктивно не симпатизував радянській владі, а з віком все більш свідомо ставав антирадянським. Цьому сприяли книги, що вийшли з друку під час «відлиги», потім читання «самвидаву», який таємно переходив з рук в руки, регулярне прослуховування радіопередач «Свободи» та інших крамольних радіостанцій. Одного разу, на 1-му курсі університету, на лекції з марксистської філософії, на запитання, що таке радянська влада, відповів: «комунізм мінус електрифікація». Мене вигнали з аудиторії заради власного задоволення. На той час такий вчинок вже залишався без серйозних наслідків. Поступово перестав вболювати за радянські команди на міжнародних змаганнях, окрім тих випадків, коли, наприклад, футбольна команда складалась з дев'яток українців, одного грузина і одного татарина.

Після закінчення університету тих, хто мав хороші оцінки, рекомендували до аспірантури. На кафедрі неорганічної хімії мені рекомендації до аспірантури не дали, хоча у мене були кращі за інших оцінки, це відбулось через мої недобрі стосунки з партійними та комсомольськими органами факультету.

При влаштуванні на роботу серед академічних установ було багато можливостей для вибору, і вакансій було багато скрізь. Я вибрав Інститут фізичної хімії (ІФХ), де хотів працювати в галузі каталізу у відділі гетерогенного каталізу, який очолював Володимир Андрійович Ройтер.

Перший рік я працював інженером, хотів озирнутися по сторонах перед вступом до аспірантури. Моїм першим учителем був Григорій Петрович Корнейчук. Я навіть був співавтором статті в журналі «Кінетика і каталіз», присвяченої одному з «реакторів Корнейчука» [1]. В той рік я набув навичок експериментальної роботи на каталітичних установках, їх створенні та в роботі на станках, які були в механічній майстерні відділу.

У 1961 році вступив до аспірантури Володимира Андрійовича Ройтера, співкерівником була Ніна Олександрівна Стукановська. Склав вступний іспит з фізичної хімії (голова комісії Дмитро Миколайович Стражеско) з оцінкою всього 3 бали. Надмірна впевненість в собі мене занапастила, до іспиту практично не готувався.

В аспірантурі працював з великим ентузіазмом і самостійно. Про свою роботу говорив зі своїм науковим керівником В.А. Ройтером лише 3 рази за весь час аспірантури. В один зі своїх візитів я прийшов до нього з питанням про кінетику, на який ми не могли знайти відповіді. А під час конференції в Москві В.А. Ройтер познайомив мене з Михайлом Ісааковичем Тьомкіним, з яким ми обговорили мою проблему. На все моє життя М.І. Тьомкін став для мене незаперечним авторитетом.

Аспірантуру закінчив достроково. Тоді Ройтер був зайнятий підготовкою «Довідника з каталізу» і запропонував мені приєднатися до цієї роботи за шість місяців до закінчення аспірантури.

Після захисту кандидатської дисертації (1965) мріяв працювати з Григорієм Ізраїєвичем Голодцем. Він закінчив університет всього на рік раніше за мене і вступив до ІФХ. Моя мрія здійснилася, ми почали працювати разом у тісній групі – Григорій Ізраїєвич Голодець, Ніна Іванівна Ільченко та я. І ми втрьох працювали пліч-о-пліч до 1981 року, поки тодішній директор Костянтин Борисович Яцимирський не запропонував мені очолити відділ гетерогенного каталізу, який тоді очолював Г.П. Корнейчук.

Моя перша реакція – відмова. Я не уявляв себе без роботи з Голодцем та Ільченко, нас так багато пов'язувало. Можна сказати, що ми доповнювали один одного в нашій спільній роботі. Конфлікти теж були, але брудну білизну на людях не прали, знаходили компроміси. На великий жаль, мої друзі пішли з життя: Голодец – 17.07.1992; Ільченко – 17.06.2001. Їхній відхід став для мене важким ударом. Я був з ними до самого кінця їхнього життя, з Голодцем у лікарні, де він пролежав близько 2-х місяців, з Ільченко до останнього її подиху, буквально.

Повертаючись до роботи в аспірантурі. Тема дисертації: «Дослідження кінетики каталітичного синтезу аміаку в умовах хімічної рівноваги». Основні результати роботи опубліковані в статті [2]. У даній роботі був встановлений швидкий ізотопний обмін між газоподібним аміаком і азотом, адсорбованим на залізному каталізаторі, тобто було отримано пряме свідчення того, що адсорбція азоту є лімітуючою стадією реакції синтезу аміаку. Також експериментально обґрунтовано, що адсорбція азоту описується ізотермою, яка відома як ізотерма Тьомкіна.

Під час навчання в аспірантурі мене захопили роботи Тьомкіна з механізму та кінетики синтезу аміаку, концепція Д. Хоріуті про стехіометричні числа хімічних реакцій та її використання для визначення лімітуючих стадій у перебігу реакцій. Ці знання багато в чому визначили для мене характер моїх власних досліджень.

У групі Голодця я зайнявся вивченням взаємозв'язку між термодинамічними та каталітичними властивостями твердих каталізаторів [3-7], а також систематизацією та класифікацією газових гетерогенно-каталітичних реакцій за участю молекулярного кисню [8, 9].

На початку моєї роботи в групі Голодця я також спроектував вакуумну установку з двома реакторами та циркуляційним насосом для дослідження адсорбції кисню та кінетики каталітичної реакції окислення водню [10-17] (примітно, що установка перебувала в експлуатації аж до 2000 року). Серед іншого, отримано переконливі докази того, що реакція окиснення водню на каталізаторах  $V_2O_5$  і  $V_2O_5-MoO_3$  відбувається за певних умов за гетерогенно-гомогенним механізмом. Вперше для цього виду каталізу була запропонована кінетична модель, в основі якої лежав детальний механізм гетерогенного окиснення водню на оксидних каталізаторах.

У 1971 р. з ініціативи Г.І. Голодця були намічені напрямки майбутніх досліджень для Н.І. Ільченко та мене, як основа наших майбутніх докторських дисертацій: для Н.І. Ільченко – гетерогенно-каталітичне селективне окиснення аміаку, для мене – селективне окиснення о-ксилолу. Одним із завдань таких досліджень було вплив на міцність зв'язку кисень-каталізатор, а також кислотно-основних властивостей каталізаторів на їх активність і вибірковість в процесах окиснення неорганічних і органічних речовин молекулярним киснем.

Селективне окиснення о-ксилолу в цільовий продукт фталевий ангідрид на твердих каталізаторах протікає з послідовним утворенням проміжних продуктів – о-толуїлового альдегіду, о-толуїлової кислоти, фталіду. Знаючи це, я почав замислюватися про те, як цей процес може протікати на гетерогенних каталізаторах, і прийшов до думки, що окиснення о-ксилолу на оксидних каталізаторах має протікати послідовно на поверхні каталізатора з виділенням проміжних продуктів реакції в газову фазу. Пізніше це припущення було підтверджено експериментальним шляхом.

Докторська дисертація «Дослідження кінетики, механізму і закономірностей підбору каталізаторів для окиснення ароматичних вуглеводнів» була захищена в 1978 році, одним з опонентів був М.І. Темкін. У дисертації були отримані наступні основні результати [18-36]:

газофазне гетерогенно-каталітичне окислення ароматичних вуглеводнів здійснюється за механізмом почергового окиснення-відновлення за участю поверхневих кисневих оксидних каталізаторів.

Взаємодія ароматичного вуглеводню R з поверхнею каталізатора включає ряд послідовних стадій, в ході яких утворюються адсорбовані органічні сполуки з поступово наростаючим ступенем окиснення. Деякі з цих сполук можуть не тільки піддаватися подальшому окисненню, але і десорбувати, даючи продукти часткового окиснення. Імовірність цих процесів залежить від поверхневої концентрації кисню, що визначається співвідношенням парціальних тисків R і O<sub>2</sub> (P<sub>R</sub>/O<sub>2</sub>). Тому величина P<sub>R</sub>/O<sub>2</sub> істотно впливає на селективність (з її збільшенням зростає селективність для продуктів з меншим ступенем окиснення).

Вплив поверхневої концентрації кисню на селективність було безпосередньо підтверджено в експериментах по відновленню оксиднонадієвих каталізаторів о-ксилолом.

На основі запропонованого механізму отримано відповідні кінетичні рівняння як для швидкостей сумарного перетворення вуглеводнів (о-ксилол, м-ксилол, толуол, нафталін), так і для швидкостей парціальних реакцій і селективностей. При цьому константи швидкості адсорбції кисню однакові для різних вуглеводнів.

Вивчення конкуруючих реакцій окиснення ароматичних вуглеводнів показало, що взаємне гальмування реакцій обумовлено зменшенням поверхневої концентрації кисню. Показано, що за допомогою методу конкуруючих реакцій можна порівняно легко визначити відносну реакційну здатність ароматичних сполук при їх каталітичному окисненні. Показано також, що реакційна здатність ароматичних сполук залежить від міцності атакованого зв'язку С-Н в окисненому вуглеводні; при зменшенні енергії розриву цього зв'язку реакційна здатність зростає.

Розроблено метод вимірювання поверхневої концентрації кисню безпосередньо при каталітичному окисненні ароматичних вуглеводнів методом ЕПР.

Зроблено припущення про можливість регулювання селективності шляхом зміни концентрації каталітично активного компонента на інертному носії. Ця гіпотеза ґрунтується на тому, що ймовірність поверхневого окиснення проміжних органічних частинок залежить від частки «кластерних» іонів активного металу. Справедливість цих уявлень була кількісно підтверджена експериментальними даними по окисненню о-ксилолу.

Показано, що в умовах селективного окиснення ароматичних вуглеводнів на оксидних контактах каталітична активність визначається головним чином енергією кисневого зв'язку з поверхнею каталізатора.

Енергія зв'язку кисню також багато в чому визначає селективність. У разі кислотних продуктів цей зв'язок спотворюється, якщо кислотність поверхні оксидного каталізатора нижче певного рівня.

Знайдено новий тип каталізаторів окиснення о-ксилолу до фталевого ангідриду - активні вугілля, які поєднують високу селективність зі значною загальною активністю за певних умов. Вибір активованого вугілля в якості каталізаторів був заснований на підставі раніше висловленої гіпотези Г.І. Голодця про комбінований вплив енергії зв'язку кисню і кислотності на селективність для кислих продуктів.

Пізніше були продовжені роботи по селективному окисненню ароматичних вуглеводнів [37-44]. Зокрема, показано, що загальний механізм реакцій, придатний для всього спектру умов,

включає як стадії спонтанної десорбції проміжних сполук, так і стадії спряження десорбції з окисненням поверхні каталізатора.

Також були продовжені роботи на вуглях [45]. Крім того, за пропозицією В.Д. Походенко було проведено дослідження [46], в якому вивчалось окиснення о-ксилолу на меланіні, що має ряд характеристик, властивих каталізаторам газофазних окиснювальних реакцій. Було показано, що меланін має високу селективність за фталевим ангідридом у поєднанні з високою специфічною активністю.

Деякий час група Г.І. Голодця працювала над гомогенним і ферментативним окисненням пірокатехолу [47-53] з метою встановлення спільних рис і відмінностей у перебігу гетерогенних і гомогенних каталітичних процесів. Був запропонований механізм процесу, що каталізується іонами міді  $\text{Cu}^{2+}$ , істотною особливістю механізму є одночасна участь обох реагентів (пірокатехолу і  $\text{O}_2$ ) у взаємодії з каталізатором. Екстремальна залежність швидкості окиснення пірокатехолу від рН розчину кількісно описується кінетичним рівнянням, що впливає із запропонованого механізму.

У 1981 році мене призначили завідувачем відділу гетерогенного каталізу, який проіснував до початку 1989 року, коли я перейшов на посаду головного наукового співробітника відділу каталітичних синтезів на основі молекул  $\text{C}_1$ , де працюю і по сьогоднішній день. В мене не було хисту до адміністративної роботи, тим не менш відділ працював непогано, навіть у такому екзотичному виді, як «соціалістичне змагання», відділ не пас задніх.

У відділі гетерогенного каталізу працювали чотири групи співробітників під керівництвом В.П. Стасевич, М.Г. Марценюка-Кухарук, Ю.В. Білокопитова та Н.П. Євмененко, з якими у мене швидко склалися добрі ділові відносини. Робота, що виконувалася у відділі, в якій я брав активну участь, була спрямована на вивчення реакцій каталітичного окислення, а також на роботу за популярним на той час напрямком «Хімія  $\text{C}_1$ » [54-119]. Багато з цих праць лягли в основу докторських дисертацій М.Г. Марценюк-Кухарук, Ю.В. Білокопитова та С.М. Орлик.

Було запропоновано нетривіальний механізм впливу діоксиду сірки на кінетику окиснення  $\text{CO}$  на платинових металах, що узгоджується з експериментальними даними.

Особливо мене цікавили такі явища, як множинність стаціонарних станів (МСС), автоколивання, незвичайні види взаємного впливу конкуруючих реакцій, що зустрічаються в каталітичних реакціях.

З використанням методу роздільного калориметрування при дослідженні окислення бензолу було виявлено дивовижний факт: у присутності платинового або паладієвого каталізатора завдяки переходу в гетерогенно-гомогенний режим реакція перебігає з високою швидкістю навіть при кімнатній температурі. Для пояснення виявленого ефекту вперше було зроблено припущення, що каталізатор може не тільки ініціювати ланцюговий процес, але й брати участь в розгалуженні ланцюгів. Запропонована схема реакції дозволила також пояснити наявність двох стаціонарних режимів процесу за однакових зовнішніх умов.

Перші спроби виявлення автоколивань були зроблені мною за допомогою наявного в продажу програмованого калькулятора, який тоді випускався одним з київських заводів мікроелектроніки. Калькулятор був оснащений програмою розрахунку за методом Рунге-Куты, що дозволило знаходити автоколивання в кінетиці реакцій за заданим механізмом. Розрахунки вимагали багато часу і посидючості, але коли вони були знайдені, я відчував величезне задоволення, як, наприклад, від прекрасної музики.

З літературних джерел було відомо, що в реакції окиснення водню можливо існування не одної, а двох меж спалаху в залежності від напрямку переходу між спалахом та практичною відсутністю реакції. Мною було подано пояснення цього факту. Замість класичного запису цієї стадії ( $H + \text{стінка} \rightarrow \text{обрив ланцюгів}$ ) запропоновано її деталізований механізм ( $H + Z \rightarrow ZH$ ,  $H + ZH \rightarrow Z + H_2$ ) та стадію гетерогенного розвитку ланцюгів ( $ZH + O_2 \rightarrow Z + HO_2$ ). Тоді можливо існування двох стійких стаціонарних станів і відповідно двох різних положень межі спалаху.

В роботах відділу гетерогенного каталізу при гідруванні CO на нанесеному паладії були виявленні автоколювання швидкостей утворення продуктів реакцій, а також хлористого метилу, який утворювався в результаті взаємодії реакційної суміші з хлорвмісним каталізатором. Для останнього випадку було запропоновано механізм, який дозволив інтерпретувати знайдені автоколювання.

Різні типи кінетичних осциляторів були запропоновані в роботі [120], в тому в тому числі найпростіший в гетерогенному каталізі осцилятор [121].

Були суттєво розвинуті основи методу конкуруючих реакцій в гетерогенному каталізі [87, 92, 95, 96, 100-102, 110, 122, 123]. Зокрема, теоретично і експериментально показано, що в певних умовах одна з реакцій може прискорювати іншу. Інший нетривіальний ефект взаємного впливу конкуруючих реакцій полягав у сильному гальмуванні однієї реакції іншою навіть тоді, коли покриття поверхні адсорбованими сполуками є незначним.

Роботи, які стосуються множини стаціонарних станів, автоколювань та методу конкуруючих реакцій в гетерогенному каталізі, були згодом узагальнені в монографії [124].

В 90-х роках минулого сторіччя та на початку нинішнього проводились роботи з іноземним фінансуванням:

- корпорації AMOCO, США у 1994-1995 рр. з окиснювального сполучення метану;
- корпорації BP AMOCO, США у 1996-1999 рр. з каталітичної конверсії метану у формальдегід та метанол;
- INCO-Corpornicus, Європа у 1997-2000 рр. з окиснювального сполучення метану;
- Petroleum Energy Center, Японія у 1999-2000 рр. з Фішер-Тропш процесу;
- Swiss National Science Foundation, Швейцарія у 2000-2003 рр. з парціального окиснення метану киснем та  $N_2O$  у формальдегід; сумісно з Swiss Federal Institute of Technology, Institute of Chemical Engineering (LGRC/EPFL).

Також завдяки іноземному фінансуванню я взяв участь у міжнародних конференціях:

- 5th European Workshop Meeting on Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Берлін, ФРГ, 1995;
- Third European Congress on Catalysis, Краков, Польща, 1997;
- 12th International Congress on Catalysis, Гранада, Іспанія, 2000;
- EuropaCat-VI, Інсбрук, Австрія, 2003.

В квітні 1991 р. я вперше відвідав США. В аеропорту Нью-Йорка мене зустрів мій давній друг Юрій Берій з дружиною. Біля півтора місяці я гостював у них в Коламбусі (штат Огайо). За цей період ми навідали декілька міст: Цінцинаті, Пітсбург, Вашингтон, Нью-Йорк (побувати в Нью-Йорку було моєю мрією з дитинства). Потім знову за запрошенням Юрія я гостював у нього в 1995, 1998 і 2001 роках в Епплетоні (Вісконсін), в 2006 і 2012 роках в Боніта Спрінгс (Флорида). У мене зберіглись найкращі враження від Сполучених штатів і американського народу.

За час поїздки в США в 1995 р. я також відвідав один із департаментів наукового центру корпорації АМОСО біля Чикаго, директор департаменту Карл Удович. Невдовзі я подружився з ним. Карл подарував мені Іар-тор комп'ютери (як директор департаменту, він не був забор'язаний звітувати про це). З допомогою цих комп'ютерів я розробив алгоритми розрахунків термодинаміки та моделювання кінетики систем, які складаються з багатьох хімічних реакцій. Згодом запропоновані способи розрахунків стали основою посібника, викладеного українською, російською і англійською мовами [125-127] (станом на жовтень 2024 р. було понад 170 скачувань англійської версії посібника). Стисло способи розрахунків наведені в недавній роботі [128].

В 90-х роках і далі проводились дослідження окиснювального сполучення метану (ОСМ), започатковані Н.І. Ільченко [129-146]. Були розроблені детальні кінетичні схеми процесу, які включають кілька десятків гетерогенних і гомогенних елементарних стадій, і на основі таких схем проведено моделювання кінетики та розподілу основних продуктів реакції ( $C_2+$  вуглеводнів та оксидів вуглецю). Показано, що ключовим чинником підвищення селективності і виходу вищих вуглеводнів є здатність каталізаторів селективно активувати  $CH_4$  в напрямку утворення в газовій фазі метильних радикалів, а також впливати на перебіг ланцюгового розгалуженого процесу окислення вуглеводню в газовій фазі. Результати цього циклу робіт узагальнені в монографії [124].

Вивчалось також парціальне окиснення метану у формальдегід і метанол [147-150]. Були розроблені кількісні критерії оцінки максимального виходу формальдегіду – початкова селективність  $S_0$  та константа доокиснення  $b$  ( $Y_{max} = S_0 b^{b/(1-b)}$  в проточному реакторі). Важливо, що для визначення цих параметрів досить двох окремих дослідів (в деяких випадках одного), що значно полегшує аналіз літературних даних з метою співставлення різних каталізаторів. Запропонована кінетична модель окиснення метану  $N_2O$  та киснем на  $V_2O_5/SiO_2$ . Для гомогенного окиснення метану  $N_2O$  та киснем з утворенням метанолу та формальдегіду розроблена кінетична модель, що складається з 114 елементарних реакцій; показано, що ця модель задовільно узгоджується з експериментальними даними.

Цикл робіт було присвячено гідруванню  $CO$ , включно з синтезом Фішера-Тропша [89, 151-160]. Узагальнено дані про кінетику та механізм гідрування монооксиду вуглецю з утворенням алканів, алкенів та спиртів на нанесених перехідних металах, наведено детальні механістичні схеми та відповідні кінетичні моделі. Швидкість реакцій певним чином залежить від теплоти адсорбції  $CO$ , а селективність також від енергій зв'язку реагентів з поверхнею металу. Розглянуто, як впливає на розподіл продуктів в синтезі Фішера-Тропша введення в механізм процесу стадій рекомбінаційної взаємодії адсорбованих сполук. Показано, що у такому випадку має місце відхилення від класичного розподілу Шульца-Флорі, яке якісно подібне наведеному в літературі. Запропоновано метод кінетичного моделювання процесу Фішера-Тропша, який є корисним допоміжним інструментом для аналізу експериментальних даних. Одержано модель для кінетики прямого перетворення синтез-газу в диметилловий ефір на біфункціональному каталізаторі.

В останні роки я приділяв увагу дослідженням в галузі перетворення біоетанолу в цінні продукти [161-182]. Знайдено нові конкурентноздатні каталізатори парового риформінгу етанолу (ПРЕ) у водень; зокрема, на фериті марганцю досягається вихід водню 94 %. Розглянуто зв'язок між хімічним складом феритів та їх активністю і селективністю в процесі ПРЕ. Для одержання пропілену з етанолу запропоновано двоступеневий процес, який має суттєво покращити селективність за пропіленом. З використанням концепції об'єднаного хімічного рівняння [183],

знайдені формули, які пов'язують вихід водню з виходами вуглецевмісних продуктів. Ці формули були застосовані для визначення коректності задекларованих в деяких літературних джерелах величин виходу водню.

Відомий англійський каталітик Г. Бонд зазначив (Catal. Reviews, 50: 532–567, 2008), що «існує безліч статей, в яких фізико-хімічна будова каталізаторів повідомляється дуже докладно, в той час як їх дія як каталізаторів вивчається лише побіжно (іноді не вивчено зовсім). Начебто частина тижневої роботи з каталізу починається після полуденного чаю в п'ятницю». При написанні обзору [165] я повністю переконався у правдивості заяви Бонда.

За своє життя я був опонентом багатьох докторських і кандидатських дисертацій, рецензентом наукових публікацій, виступав з лекціями в різних установах. Нині я член спеціалізованої вченої ради із захисту дисертацій Інституту фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського НАН України, вхожу в склад редколегій журналів «Теоретична та експериментальна хімія» і «Каталіз та нафтохімія».

Маю нагороди і відзнаки:

2000 р. – лауреат премії ім. Л.В. Писаржевського НАН України за роботу «Проблема селективності в складних і суміщених гетерогенно-каталітичних реакціях»;

2007 р. – відзнака НАН України «За наукові досягнення»;

2014 р. – державна премія України в галузі науки і техніки за роботу «Нові каталізатори та гетерогенно-каталітичні процеси: розвиток наукових основ та використання в хімії, нафтохімії та енергетиці»;

2018 р. – орден «За заслуги III ступеня»;

2023 р. – відзнака НАН України «За професійні здобутки».

24 лютого 2022 року РФ віроломно напала на Україну, почалась повномасштабна війна. Ворог сподівався захопити Київ за лічені дні. Але бліцкриг з тріском провалився, хоча в перші дні росіяни дійшли до околиць Києва. Весь український народ повстав проти цієї орди, єдність була безпрецедентною і Україна вистояла, ворог був відкинутий назад.

Минуло майже три дуже важких років війни. Збройні Сили України відбивають атаки ворога, люди в тилу допомагають їм, чим можуть. Україна зазнає великих втрат, втрачає своїх найкращих людей, але віра в перемогу є непохитною, Україна обов'язково переможе і буде жити у вільному світі.

### Література

1. Корнейчук Г.П., Пятницкий Ю.И. Проточно-циркуляционные реакторы для измерения каталитической активности. *Кинетика и катализ*, 1962, **3**(1), 157–161.
2. Пятницкий Ю.И., Стукановская Н.А., Ройтер В.А. Кинетика разложения аммиака на железном катализаторе в условиях химического равновесия. *Укр. хим. журнал*, 1965, **31**(3), 244–252.
3. Голодец Г.И., Пятницкий Ю.И., Гончарук В.В. О связи между химическим строением углеводородов и их реакционной способностью в процессах полного окисления на окисных контактах. *Теор. эксперим. химия*, 1967, **3**(6), 830–835.
4. Голодец Г.И., Пятницкий Ю.И., Гончарук В.В. О термодинамических и кинетических характеристиках, применяемых для оценки относительной каталитической активности окислов. *Теор. эксперим. химия*, 1968, **4**(1), 53–60.

5. Голодец Г.И., Пятницкий Ю.И. Некоторые закономерности гетерогенных каталитических реакций с участием молекулярного кислорода. I. Окисление неорганических веществ. *Катализ и катализаторы*, 1968, **4**, 25–41
6. Голодец Г.И., Пятницкий Ю.И. Некоторые закономерности гетерогенных каталитических реакций с участием молекулярного кислорода. II. Полное окисление органических веществ. *Катализ и катализаторы*, 1968, **4**, 41–55.
7. Ройтер В.А., Голодец Г.И., Пятницкий Ю.И. About the Use of Thermodynamics for Predicting Catalyst Action. In: *Proceed. Fourth Int. Congress on Catalysis (Moscow, 23-29 June 1968). Vol. I. Academiai Kiado. Budapest*, 1971, 466–476.
8. Голодец Г.И., Пятницкий Ю.И. Про систематизацію та класифікацію газових гетерогенно-каталітичних реакцій за участю молекулярного кисню. *Доповіді АН УРСР*, 1969, **5**, 416–419.
9. Голодец Г.И., Пятницкий Ю.И. О систематизации и классификации газовых гетерогенно-каталитических реакций с участием молекулярного кислорода. *Катализ и катализаторы*, 1970, **6**, 5–17.
10. Ильченко Н.И., Пятницкий Ю.И., Голодец Г.И., Ройтер В.А. Исследование влияния небольших добавок платины на энергию связи кислорода с пятиокисью ванадия. *Доклады АН СССР*, 1969, **187**(5), 1085–1088.
11. Ильченко Н.И., Пятницкий Ю.И., Голодец Г.И., Ройтер В.А. Исследование влияния небольших добавок платины на энергию связи кислорода с пятиокисью ванадия. *Катализ и катализаторы*, 1970, **6**, 31–38.
12. Голодец Г.И., Ильченко Н.И., Пятницкий Ю.И. Зависимость между начальной скоростью восстановления систем  $V_2O_5$  и энергией связи кислорода с поверхностью. *Теор. эксперим. химия*, 1971, **7**(3), 326–331.
13. Ильченко Н.И., Голодец Г.И., Пятницкий Ю.И. Особенности каталитического окисления водорода на ванадий-молибденовых катализаторах при широком вариации состава реакционной смеси. I. Окисление водорода на пятиокиси ванадия. *Кинетика и катализ*, 1972, **13**(6), 1444–1452.
14. Ильченко Н.И., Голодец Г.И., Пятницкий Ю.И. Некоторые закономерности гетерогенно-гомогенного окисления водорода на окисных катализаторах. *Доклады АН СССР*, 1972, **203**(1), 112–115.
15. Ильченко Н.И., Голодец Г.И., Пятницкий Ю.И. Особенности каталитического окисления водорода на ванадий-молибденовых катализаторах при широком вариации состава реакционной смеси. II. Окисление водорода на пятиокиси ванадия с добавками трехокси молибдена. *Кинетика и катализ*, 1973, **14**(2), 372–380.
16. Пятницкий Ю.И., Голодец Г.И., Ильченко Н.И. Зависимость между прочностью связи кислорода с ванадиймолибденовыми окисными катализаторами и их каталитическими свойствами. *Катализ и катализаторы*, 1971, **7**, 5–11.
17. Голодец Г.И., Пятницкий Ю.И., Ильченко Н.И. Зависимость между термодинамическими и каталитическими свойствами ванадий-молибденовых окисных катализаторов. *Доклады АН СССР*, 1971, **196**(3), 579–582.
18. Воротынцев В.М., Пятницкий Ю.И., Голодец Г.И. Исследование методом ЭПР взаимодействия о-ксилола и кислорода с окиснованадиевым катализатором. *Теор. эксперим. химия*, 1973, **9**(6), 770–775.
19. Пятницкий Ю.И., Воротынцев В.М., Голодец Г.И. Каталитическое окисление о-ксилола на пятиокиси ванадия. I. Кинетика и механизм суммарного превращения о-ксилола. *Катализ и катализаторы*, 1974, **11**, 27–34.
20. Пятницкий Ю.И., Воротынцев В.М., Голодец Г.И. Каталитическое окисление о-ксилола на пятиокиси ванадия. II. Кинетика и механизм окисления о-ксилола в отдельные продукты. *Катализ и катализаторы*, 1974, **11**, 35–43.
21. Пятницкий Ю.И. О возможностях и ограничениях метода конкурирующих реакций при исследовании механизма гетерогенного катализа. *Теор. эксперим. химия*, 1974, **10**(2), 167–175.

22. Пятницкий Ю.И., Воротынцев В.М., Голодец Г.И. О механизме селективного газофазного окисления о-ксилола на окисных катализаторах. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1974, **1**(2), 231–237.
23. Воротынцев В.М., Пятницкий Ю.И., Голодец Г.И. Исследование методом ЭПР взаимодействия толуола и бензола с окиснованадиевыми катализаторами. *Кинетика и катализ*, 1974, **15**(6), 1604–1606.
24. Пятницкий Ю.И., Скорбилина Т.Г. Низкотемпературное некаталитическое окисление о-ксилола в газовой фазе. *Кинетика и катализ*, 1974, **15**(6), 1609–1610.
25. Пятницкий Ю.И., Воротынцев В.М., Голодец Г.И. Каталитическое окисление о-ксилола на пятиокиси ванадия. III. Исследование взаимодействия о-ксилола с поверхностным кислородом пятиокиси ванадия. *Катализ и катализаторы*, 1974, **12**, 28–35.
26. Ryatnitsky Yu.I., Golodets G.I. On the Mechanism of the Heterogeneous Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbons. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1975, **2**(1–2), 143–149.
27. Скорбилина Т.Г., Пятницкий Ю.И., Голодец Г.И. Каталитическое парофазное окисление о-ксилола на окислах различных металлов. *Кинетика и катализ*, 1975, **16**(5), 1207–1210.
28. Ryatnitsky Yu.I., Vorotyntsev V.M., Golodets G.I. The Mechanism of the Selective Gas-Phase Oxidation of o-Xylene over Oxide Catalysts. *Intern. Chem. Eng.*, 1975, **15**(4), 733–735.
29. Пятницкий Ю.И., Голодец Г.И., Скорбилина Т.Г. Зависимость активности и селективности катализаторов окисления ароматических соединений от величин энергии связи кислород-катализатор. *Кинетика и катализ*, 1976, **17**(1), 148–154.
30. Пятницкий Ю.И., Голодец Г.И., Скорбилина Т.Г. Парофазное окисление о-ксилола во фталевый ангидрид на угле. *Кинетика и катализ*, 1976, **17**(3), 814–815.
31. Пятницкий Ю.И., Скорбилина Т.Г. Кинетика и механизм селективного окисления о-ксилола на ванадийкалийсульфатном катализаторе. *Теор. эксперим. химия*, 1976, **12**(3), 351–360.
32. Пятницкий Ю.И. Газофазное гетерогенно-каталитическое окисление ароматических углеводородов. *Успехи химии*, 1976, **45**(8), 1505–1532.
33. Воротынцев В.М., Пятницкий Ю.И., Голодец Г.И. Исследование методом ЭПР состояния окиснованадиевого катализатора в процессе окисления о-ксилола. *Теор. эксперим. химия*, 1976, **12**(4), 488–493.
34. Ryatnitsky Yu.I., Golodets G.I. Effect of the Active Component Concentration in Supported Catalyst on the Selectivity. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1976, **5**(3), 345–351.
35. Пятницкий Ю.И., Голодец Г.И. Влияние концентрации активного компонента на селективность его действия. *Кинетика и катализ*, 1977, **18**(3), 589–590.
36. Пятницкий Ю.И., Голодец Г.И., Скорбилина Т.Г., Бирюкович О.К. О роли энергии связи поверхностного кислорода и кислотности поверхности при окислении о-ксилола на ванадий-молибденовых окисных катализаторах. *Теор. эксперим. химия*, 1977, **13**(5), 638–645.
37. Раевская Л.Н., Пятницкий Ю.И. О кинетической модели окисления ароматических соединений на окисных катализаторах. *Теор. эксперим. химия*, 1983, **19**(1), 96–99.
38. Пятницкий Ю.И., Раевская Л.Н. О кинетике низкотемпературного окисления ароматических углеводородов на окисных катализаторах. *Теор. эксперим. химия*, 1983, **19**(4), 470–475.
39. Раевская Л.Н., Пятницкий Ю.И. Кинетика окисления толуола и его производных на пятиокиси ванадия. *Кинетика и катализ*, 1984, **25**(2), 386–391.
40. Голодец Г.И., Пятницкий Ю.И., Раевская Л.Н. Взаимосвязь между механизмами каталитических реакций, включающими простое и сложное реокисление поверхности. *Кинетика и катализ*, 1984, **25**(3), 571–577.
41. Raevskaya L.N., Ryatnitsky Yu.I. Influence of Conjugate Reoxidation of the Surface on the Oxidation Kinetics of Alkylaromatic Compounds over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1984, **26**(1–2), 173–178.

42. Пятницкий Ю.И. Газофазное парциальное окисление ароматических углеводородов на гетерогенных катализаторах. В кн.: *Парциальное окисление органических соединений (Проблемы кинетики и катализа, т.19)*. Москва: Наука, 1985, 132–146.
43. Пятницкий Ю.И. Кинетика гетерогенно-каталитических окислительных процессов. *Катализ и катализаторы*, 1986, **24**, 3–14.
44. Pyatnitsky Yu.I. Pchenko N.I. Some kinetic aspects of unsteady-state partial oxidation reactions. Dynamic processes on metal oxide surfaces. *Catal. Today*, 1996, **32**, 21–28.
45. Пятницкий Ю.И., Скорбилина Т.Г., Тарковская И.А. Каталитическое парофазное окисление о-ксилола на углях. *Катализ и катализаторы*, 1981, **19**, 41–45.
46. Походенко В.Д., Пятницкий Ю.И., Мележик А.В., Лукомская А.Ю., Раевская Л.Н. Растительный меланин - гетерогенный катализатор газофазного окисления о-ксилола. *Кинетика и катализ*, 1983, **24**(2), 510–511.
47. Голодец Г.И., Ильченко Н.И., Пятницкий Ю.И., Воротынцев В.М., Кузнецова Э.П. Сопоставление механизмов реакций окисления на гетерогенных и гомогенных катализаторах. В кн.: *Четвертая конф. по окисл. гетер. катализу*. Баку: АзиНефтехим, 1978, ч. I, 11–14.
48. Голодец Г.И., Пятницкий Ю.И., Воротынцев В.М., Кузнецова Э.П. Кинетика и механизм гомогенно-каталитического окисления пирокатехина в присутствии Cu(II). *Кинетика и катализ*, 1979, **20**(4), 870–877.
49. Vorotyntsev V.M., Kuznetsova E.P., Pyatnitsky Yu.I., Golodets G.I. Homogeneous Catalytic Oxidation of Pyrocatechol in the Presence of Transitional Metal Ions. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1980, **13**(4), 373–378.
50. Vorotyntsev V.M., Kuznetsova E.P., Biryukovich O.K., Pyatnitsky Yu.I., Golodets G.I. On the Mechanism of Pyrocatechol Oxidation in Aqueous Solution Containing Cu(II) and Amino Acids. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1980, **13**(4), 379–383.
51. Пятницкий Ю.И., Воротынцев В.М., Бирюкович О.К., Кузнецова Э.П. Кинетика гомогенно-каталитического окисления 3,5-дитрет-бутилпирокатехина в присутствии ионов Cu(II). *Кинетика и катализ*, 1982, **23**(3), 608–611.
52. Воротынцев В.М., Бирюкович О.К., Пятницкий Ю.И., Голодец Г.И., Качоровский Б.В., Криворучко Р.А., Миндюк М.В. Кинетика каталитического окисления пирокатехина в водных растворах церулоплазмينا в присутствии ионов железа. *Биохимия*, 1982, **47**(3), 374–377.
53. Воротынцев В.М., Пятницкий Ю.И., Голодец Г.И. Механизм каталитического окисления пирокатехина в растворах комплексов металлов. В кн.: *Механизм каталит. р-ций, ч.2*. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1982, 55–58.
54. Пятницкий Ю.И., Стасевич В.П., Болдырева Н.А. О критических явлениях и множественности стационарных состояний в гетерогенно-гомогенных окислительных реакциях. В кн.: *Нестационарные процессы в катализе. Часть I*. Новосибирск: СО АН СССР, 1983, 57–60.
55. Стасевич В.П., Пятницкий Ю.И., Корнейчук Г.П., Шапринская Т.М. К вопросу о механизме низкотемпературного окисления бензола на платиновых металлах. В кн.: *Гетерогенный катализ, Часть I*. София: Болгарская Академия наук, 1983, 159–164.
56. Белокопытов Ю.В., Гребенников Ю.Н., Пятницкий Ю.И., Телятник А.И. Исследование взаимодействия бензола с ванадий-молибденовым окисным катализатором методом программированной термодесорбции. *Катализ и катализаторы*, 1983, **21**, 57–63.
57. Пятницкий Ю.И., Орлик С.Н., Марценюк М.Г. О механизме влияния диоксида серы на кинетику окисления монооксида углерода в присутствии палладиевого катализатора. *Кинетика и катализ*, 1983, **24**(6), 1415–1419.
58. Shaprynskaya T.M., Pyatnitsky Yu.I. Oxidation Benzene over Palladium. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1983, **23**(1–2), 107–111.

59. Belokopytov Yu.V., Grebennikov Yu.N., Pyatnitsky Yu.I., Telyatnyk A.I. TPD Studies of the Adsorption of Benzene over an Oxidized Vanadium-Molybdenum Catalyst at High Temperatures. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1983, **23**(1–2), 99–102.
60. Пятницький Ю.И., Воротынцев В.М. Об условиях возникновения критических явлений в каталитической реакции с квазиравновесными адсорбционными стадиями. *Теор. эксперим. химия*, 1984, **20**(2), 238–241.
61. Пятницький Ю.И., Орлик С.Н. Влияние биографической неоднородности поверхности катализатора на множественность стационарных состояний. *Теор. эксперим. химия*, 1984, **20**(2), 241–244.
62. Пятницький Ю.И. О гетерогенно-гомогенном механизме реакции окисления окиси углерода на палладии. *Кинетика и катализ*, 1984, **25**(3), 620–624.
63. Белокопытов Ю.В., Пятницький Ю.И., Татарина Т.А., Страшненко А.В. О влиянии состава реакционной смеси на избирательность ванадий-молибденового окисного катализатора. *Теор. эксперим. химия*, 1985, **21**(1), 105–108.
64. Белокопытов Ю.В., Пятницький Ю.И., Гребенников Ю.Н. Исследование методом программированной термодесорбции взаимодействия бензола с окисными ванадий-молибденовыми катализаторами. *Теор. эксперим. химия*, 1985, **21**(2), 252–255.
65. Шапринская Т.М., Пятницький Ю.И. Влияние температуры и концентрации реагентов на скорость и число стационарных состояний при окислении бензола на палладии. *Кинетика и катализ*, 1985, **26**(5), 1122–1125.
66. Стасевич В.П., Пятницький Ю.И., Корнейчук Г.П., Гриценко В.И., Гируштин Г.Г. Исследование кинетики окисления бензола на платине в области существования множественности стационарных состояний. *Кинетика и катализ*, 1985, **26**(5), 1126–1130.
67. Стасевич В.П., Корнейчук Г.П., Пятницький Ю.И., Гриценко В.И., Гируштин Г.Г. Экспериментальное кинетическое исследование низкотемпературного окисления бензола на платине в области существования множественности стационарных состояний. I. Температурная зависимость скорости процесса. *Катализ и катализаторы*, 1985, **23**, 46–50.
68. Стасевич В.П., Корнейчук Г.П., Пятницький Ю.И., Гриценко В.И., Гируштин Г.Г. Экспериментальное кинетическое исследование низкотемпературного окисления бензола на платине в области существования множественности стационарных состояний. II. Зависимость скорости процесса от концентрации бензола. *Катализ и катализаторы*, 1985, **23**, 50–54.
69. Пятницький Ю.И., Стасевич В.П., Шапринская Т.М. О кинетике и механизме гетерогенно-гомогенного окисления углеводородов на платиновых металлах. *Кинетика и катализ*, 1985, **26**(6), 1365–1372.
70. Пятницький Ю.И., Стасевич В.П., Шапринская Т.М., Остапюк В.А. Кинетические модели некоторых каталитических реакций, характеризующихся множественностью стационарных состояний. В сб.: *Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели органических реакций. Черногловка*, 1985, 68–75.
71. Пятницький Ю.И., Азатян В.В., Болдырева Н.А., Шапринская Т.М. Обнаружение хемилюминесценции при окислении водорода и гексана на платиновых металлах при низких температурах. В сб.: *Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели неорганических реакций. Черногловка*, 1985, 87–93.
72. Пятницький Ю.И., Остапюк В.А. Кинетическая модель каталитического окисления монооксида углерода на никеле. *Теор. эксперим. химия*, 1986, **22**(1), 83–87.
73. Шапринская Т.М., Пятницький Ю.И. Факторы, влияющие на гетерогенно-гомогенное окисление бензола на палладии. *Укр. хим. журнал*, 1986, **52**(6), 601–605.
74. Марценюк М.Г., Орлик С.Н., Корнейчук Г.П., Пятницький Ю.И. Палладийсодержащие и меднохромовоокисные катализаторы в реакции окисления оксида углерода в присутствии SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O. *Укр. хим. журнал*, 1986, **52**(7), 715–718.

75. Пятницький Ю.И., Стасевич В.П., Шапринская Т.М. Кинетическая модель гетерогенно-гомогенного окисления углеводов на платиновых металлах. *Укр. хим. журнал*, 1986, **52**(8), 824–827.
76. Пятницький Ю.И. О влиянии гетерогенных стадий на положение первого предела воспламенения в реакции окисления водорода. *Кинетика и катализ*, 1986, **27**(5), 1081–1085.
77. Лейтис Л.Я., Белокопытов Ю.В., Пятницький Ю.И., Сколмейстере Р.А., Шиманская М.В. Исследование взаимодействия метилпиридинов с ванадиевомолибденовым оксидным катализатором методом программированной термодесорбции. *Кинетика и катализ*, 1986, **27**(5), 1267–1271.
78. Белокопытов Ю.В., Пятницький Ю.И., Глушук Н.В., Астрелин Н.М. Сравнительное исследование кинетики окисления бензола и хлорбензола на оксидном ванадий-молибденовом катализаторе. *Укр. хим. журнал*, 1986, **52**(11), 1144–1149.
79. Belokopytov Yu.V., Pyatnitsky Yu.I., Grebennikov Yu.N. Mutual Effect of Benzene and Maleic Anhydride in their Adsorption on  $V_2O_5$ - $MoO_3$  Catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1986, **31**(1), 181–185.
80. Пятницький Ю.И. Предельные явления и множественность стационарных состояний в газофазных окислительных процессах. *Теор. эксперим. химия*, 1987, **23**(1), 28–33.
81. Пятницький Ю.И., Боровик В.В. Расчет выхода целевого продукта реакций избирательного каталитического окисления в проточном и безградиентном реакторах. *Теор. эксперим. химия*, 1987, **23**(3), 345–349.
82. Пятницький Ю.И., Марценюк М.Г., Орлик С.Н., Остапюк В.А. О механизме реакции CO с NO на палладиевых катализаторах. *Теор. эксперим. химия*, 1987, **23**(4), 484–489.
83. Шапринская Т.М., Пятницький Ю.И., Азатян В.В. Гетерогенно-гомогенное окисление гексана в присутствии палладия. *Кинетика и катализ*, 1987, **28**(6), 1504–1507.
84. Пятницький Ю.И., Азатян В.В., Болдырева Н.А., Шапринская Т.М. Обнаружение хемиллюминесценции при окислении водородсодержащих соединений на поверхности платиновых металлов. *Химическая физика*, 1988, **7**(2), 235–239.
85. Пятницький Ю.И., Нестерова О.П. О взаимном ускорении реакций с общим реагентом при их совместном протекании на гетерогенных катализаторах. *Теор. эксперим. химия*, 1988, **24**(5), 637–638.
86. Марценюк М.Г., Орлик С.Н., Остапюк В.А., Пятницький Ю.И. Исследование взаимодействия между оксидами углерода и азота на палладиевом катализаторе. *Укр. хим. журнал*, 1988, **54**(11), 1147–1151.
87. Филоненко Г.В., Пятницький Ю.И., Шапринская Т.М., Стасевич В.П., Гриценко В.И., Гируштин Г.Г., Стружко В.Л. Образование ароматических углеводов при гидрировании CO на палладии, нанесенном на силикагель. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1989, **38**(1), 39–44.
88. Белокопытов Ю.В., Пятницький Ю.И., Татаринова Т.А. О каталитическом окислении фторбензола молекулярным кислородом. *Теор. эксперим. химия*, 1989, **25**(1), 116–119.
89. Пятницький Ю.И. Влияние рекомбинационного взаимодействия адсорбированных соединений на распределение продуктов в синтезе Фишера-Тропша. *Теор. эксперим. химия*, 1989, **25**(1), 96–99.
90. Пятницький Ю.И., Шапринская Т.М., Стасевич В.П., Филоненко Г.В., Стружко В.Л., Гриценко В.И., Гируштин Г.Г. Каталитические свойства палладия, нанесенного на оксиды различной химической природы, в реакции гидрирования CO. *Укр. хим. журнал*, 1989, **55**(2), 151–157.
91. Пятницький Ю.И., Марценюк М.Г., Орлик С.Н., Остапюк В.А. Влияние кислорода на реакцию восстановления NO монооксидом углерода. *Теор. эксперим. химия*, 1989, **25**(3), 289–294.
92. Пятницький Ю.И., Нестерова О.П., Орлик С.Н., Марценюк М.Г., Остапюк В.А. Effect of Combination of Heterogeneous Catalytic Reactions with a Common Reagent on their Rates. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1989, **39**(1), 107–113.
93. Пятницький Ю.И., Филоненко Г.В., Шапринская Т.М., Стасевич В.П., Гриценко В.И., Стружко В.Л., Гируштин Г.Г. Гидрирование оксида углерода на нанесенных палладиевых катализаторах. *Нефтехимия*, 1989, **29**(3), 374–383.

94. Пятницький Ю.И., Филоненко Г.В., Стасевич В.П., Шапринская Т.М., Гриценко В.И., Гируштин Г.Г. Влияние кислорода на каталитические свойства нанесенных палладиевых катализаторов в процессе гидрирования СО. *Теор. эксперим. химия*, 1989, **25**(5), 557–563.
95. Пятницький Ю.И., Нестерова О.П. О неоднозначном влиянии совместного осуществления гетерогенных каталитических реакций с общим реагентом на их скорость. *Кинетика и катализ*, 1989, **30**(6), 1401–1406.
96. Пятницький Ю.И., Орлик С.Н., Марценюк М.Г., Нестерова О.П., Остапюк В.А. Взаимодействие углеводородов, H<sub>2</sub>, СО с O<sub>2</sub> и NO на нанесенном палладиевом катализаторе. *Кинетика и катализ*, 1990, **31**(1), 127–131.
97. Пятницький Ю.И., Филоненко Г.В., Стасевич В.П., Шапринская Т.М., Гриценко В.И. Autooscillations in CO hydrogenation over supported palladium Catalysts. *Unsteady State Processes in Catalysis: Proceed. Int. Conf., 5-8 June, 1990, Novosibirsk, USSR/ (ed. Yu. Sh. Matros)-Utrecht: VSP - III*, 1990, 401–406.
98. Пятницький Ю.И., Филоненко Г.В., Стасевич В.П., Шапринская Т.М., Гриценко В.И. Автоколебательный режим образования некоторых продуктов гидрирования СО на Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Теор. эксперим. химия*, 1990, **26**(3), 384.
99. Давиденко И.В., Давыдов А.А., Пятницький Ю.И., Белокопытов Ю.В., Агазаде А.Г. Исследование превращений хлорбензола на поверхности оксидного ванадиевого катализатора методами ИК-спектроскопии и термодесорбции. *Теор. эксперим. химия*, 1990, **26**(4), 468–473.
100. Пятницький Ю.И., Нестерова О.П. О кинетике совместно протекающих гетерогенных каталитических реакций с общим реагентом (конкурирующих реакций). *Теор. эксперим. химия*, 1990, **26**(4), 497–501.
101. Пятницький Ю.И., Орлик С.Н., Нестерова О.П., Остапюк В.А., Гируштин Г.Г. Гидрирование СО и ацетилена на плавленном железном катализаторе при атмосферном давлении. *Теор. эксперим. химия*, 1990, **26**(5), 615–619.
102. Нестерова О.П., Марценюк М.Г., Пятницький Ю.И., Орлик С.Н., Остапюк В.А. Восстановление NO водородом и углеводородами на палладиевом катализаторе. *Катализ и катализаторы*, 1990, **27**, 29–35.
103. Давиденко И.В., Давыдов А.А., Пятницький Ю.И., Белокопытов Ю.В., Агазаде А.Г. Формы адсорбции бензола и его хлорпроизводных на поверхности оксидного ванадиевого катализатора. *Журнал физ. химии*, 1991, **65**(1), 164–169.
104. Остапюк В.А., Марценюк М.Г., Пятницький Ю.И. Реакция между NO<sub>2</sub> и СО на палладиевом катализаторе. *Кинетика и катализ*, 1991, **32**(1), 212–214.
105. Пятницький Ю.И., Давиденко И.В. Определение относительной реакционной способности реагентов в конкурирующих гетерогенно-каталитических реакций с необратимыми начальными стадиями. *Теор. эксперим. химия*, 1991, **27**(1), 228–230.
106. Давиденко И.В., Белокопытов Ю.В., Пятницький Ю.И. Газофазное каталитическое окисление изомеров дихлорбензола. *Укр. хим. журнал*, 1991, **57**(1), 18–22.
107. Пятницький Ю.И., Филоненко Г.В. On the mechanism of auto-oscillations in CO hydrogenation on supported palladium catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1991, **44**(2), 499–503.
108. Шапринская Т.М., Пятницький Ю.И., Филоненко Г.В., Стружко В.Л., Стасевич В.П., Гриценко В.И. Каталитические свойства палладия, нанесенного на SiO<sub>2</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> в реакции гидрирования монооксида углерода. *Кинетика и катализ*, 1991, **32**(5), 1181–1186.
109. Орлик С.Н., Гируштин Г.Г., Пятницький Ю.И. Гидрирование СО, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и их смеси на родий-титановом катализаторе. *Укр. хим. журнал*, 1991, **57**(8), 823–826.
110. Пятницький Ю.И., Орлик С.Н., Нестерова О.П., Гируштин Г.Г. Совместное и раздельное гидрирование СО и ацетилена на катализаторах, содержащих металлы VIII группы. *Нефтехимия*, 1991, **31**(4), 482–489.
111. Пятницький Ю.И., Давиденко И.В., Белокопытов Ю.В. Определение методом конкурирующих реакций относительной реакционной способности органических соединений при их окислении на оксидных катализаторах. *Кинетика и катализ*, 1992, **33**(1), 227–230.

112. Пятницький Ю.И., Филоненко Г.В. Mechanism oxygen on hydrogenation rate of CO over palladium catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1992, **47**(2), 299–304.
113. Орлик С.Н., Пятницький Ю.И., Гируштин Г.Г. Гидрирование CO, ацетилен и их смеси на катализаторах, содержащих металлы VIII группы. *Укр. хим. журнал*, 1992, **58**(9), 737–742.
114. Пятницький Ю.И. Множественность стационарных состояний в окислительном гетерогенном катализе. *Теор.эксперим. химия*, 1992, **28**(4), 285–300.
115. Филоненко Г.В., Шапринская Т.М., Пятницький Ю.И., Стасевич В.П., Гриценко В.И. Стимулирующее действие кислорода на реакции образования метанола и диметилового эфира при гидрировании CO на нанесенных палладиевых катализаторах. *Теор. эксперим. химия*, 1992, **28**(4), 359–363.
116. Филоненко Г.В., Шапринская Т.М., Пятницький Ю.И., Стасевич В.П., Гриценко В.И. Нестационарные эффекты при превращении синтез-газа с добавками кислорода на нанесенных палладиевых катализаторах. *Теор.эксперим. химия*, 1992, **28**(4), 364–367.
117. Филоненко Г.В., Шапринская Т.М., Пятницький Ю.И., Стасевич В.П., Гриценко В.И. Влияние кислорода на каталитические свойства некоторых платиновых металлов в реакции гидрирования монооксида углерода. *Химия твердого топлива*, 1992, **6**, 56–62.
118. Орлик С.Н., Пятницький Ю.И., Марценюк М.Г., Остапюк В.А. Кинетика реакций, идущих в системах  $Rd-NO-O_2$ , на нанесенных палладиевых катализаторах. *Укр. хим. журнал*, 1992, **58**(10), 842–852.
119. Шапринская Т.М., Пятницький Ю.И., Филоненко Г.В., Стасевич В.П., Гриценко В.И. Влияние кислорода на каталитические свойства платины, палладия и родия, нанесенных на оксид алюминия, в реакции гидрирования монооксида углерода. *Кинетика и катализ*, 1993, **34**(4), 670–673.
120. Пятницький Ю.И. Простые типы кинетических осцилляторов в гетерогенном катализе. *Теор. эксперим. химия*, 1993, **29**(4), 306–318.
121. Пятницький Ю.И. Простейшая модель кинетического гетерогенно-каталитического осциллятора. *Теор. эксперим. химия*. 1992, **28**(2), 152–154.
122. Ryatnitsky Yu.I. Some new approaches to the competitive catalytic reaction kinetics. *Appl.Catal. A*, 1994, **113**, 9–28.
123. Пятницький Ю.И. Кинетика совместно протекающих гетерогенных каталитических реакций с общим реагентом. *Кинетика и катализ*, 1995, **36**(1), 37–45.
124. Ryatnitsky Yu.I., Pavlenko M.V., Ilchenko N.I. Introduction to Non-Linear Kinetics in Heterogeneous Catalysis. *Nova Science Publishers, Inc., New York*, 2000.
125. Пятницький Ю.И., Стрижак П.Є. Розрахунки рівноваг і моделювання кінетики гетерогенно-каталітичних реакцій. – *Київ: Видавець Вадим Карпенко*, 2011, с. 168.
126. Пятницький Ю., Стрижак П. Расчеты равновесий и моделирование кинетики химических реакций. *Lambert Academic Publishing*, 2016.
127. Ryatnitsky Yu.I.; Strizhak P. E. Calculating Equilibrium and Simulating Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions. 2018, <https://www.free-ebooks.net/ebook/Calculating-Equilibriumand-Simulating-Kinetics-of-Heterogeneous-Catalytic-Reactions>
128. Капран А.Ю., Пятницький Ю.И., Чедрик В.И., Орлик С.М. Парофазне карбонілювання метанола з отриманням ацетилів на твердофазних катализаторах (огляд). *Теор. експерим. хімія*. 2024, **60**(2), 69–78.
129. Ilchenko N.I. Ryatnitsky Yu.I. Carbides of Transition Metals as Catalysts for Oxidation Reactions. *In: Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides (S.T. Oyama, Editor), Chapman & Hall, New York*, 1996, 311–326.
130. Ryatnitsky Yu.I. Ilchenko N.I. Some kinetic aspects of unsteady-state partial oxidation reactions. Dynamic processes on metal oxide surfaces. *Catal. Today*, 1996, **32**, 21–28.
131. Raevskaya L.N., Ilchenko N.I., Ryatnitskii Yu.I., Pavlenko N.V. Effect of the nature of the metal oxide on selective transformation of methane under unsteady conditions in the absence of oxidant in the gaseous phase. *Theor. Exp. Chem.* 1997, **33**, 78–81.

132. Pyatnitsky Yu.I., Ilchenko N.I., Pavlenko M.V. Kinetic aspects of the methane oxidative coupling at elevated pressures. *Catalys. Today*, 1998, **42**(3), 233–240.
133. Ильченко Н.И., Пятницкий Ю.И., Павленко Н.В. Каталитические свойства карбидов переходных металлов в реакциях окисления. Теор. эксперим. химия, 1998, **34**(5), 265–281.
134. Pyatnitsky Yu.I., Ilchenko N.I., Dolgikh L.Yu., Pavlenko N.V. Methane Oxidative Coupling over SrCoO<sub>3</sub>-Based Perovskites in Periodic Regime. *Topics in Catalysis*, 2000, **11/12**, 229–237.
135. Pyatnitsky Yu.I., Ilchenko N.I., Raevskaya L.N., Dolgikh L.Yu., Pavlenko N.V. Methane Coupling over SrCoO<sub>3</sub>-Based perovskites in the Absence of Gas-Phase Oxygen. *Studies in Surface Science and Catalysis (Proceedings of the 12 Intern. Congr. Catalysis, Granada, Spain, July 9-14 2000)*, Elsevier: Amsterdam, 2000, **130A**, 707–712.
136. Пятницкий Ю.И., Ильченко Н.И., Павленко Н.В., Раевская Л.Н., Бостан А.И. Кинетика нестационарного процесса конденсации метана на перовскитном катализаторе. Теор. эксперим. химия, 2000, **36**(3), 182–187.
137. Пятницкий Ю.И., Павленко Н.В., Ильченко Н.И. Моделирование кинетики гетерогенно-гомогенного превращения метана в этан и этилен в отсутствие кислорода в газовой фазе. Теор. эксперим. химия, 2000, **36**(4), 222–225.
138. Пятницкий Ю.И., Ильченко Н.И. Кинетика гомогенного окислительного сочетания метана при атмосферном давлении. Теор. эксперим. химия, 2000, **36**(6), 372–375.
139. Ильченко Н.И., Пятницкий Ю.И., Павленко Н.В. Окислительное сочетание метана на металлоподобных катализаторах. Укр. хим. журнал, 2001, **67**(1), 40–48.
140. Ilchenko N.I., Pyatnitsky Yu.I., Raevskaya L.N., Bostan A.I. Methane Oxidative Coupling in Different Operating Modes. *Book of Extended Abstracts, 4th World Congress on Oxidation Catalysis, Postdam, Germany, Sept. 2001*, **II**, 469–473.
141. Долгих Л.Ю., Ильченко Н.И., Павленко Н.В., Пятницкий Ю.И., Старая Л.Н. Влияние щелочных металлов на прочность связи кислород-катализатор в Со-содержащих перовскитах. Теор. эксперим. химия, 2002, **38**(1), 40–44.
142. Пятницкий Ю.И. Современные способы прямой каталитической конверсии метана. Теор. эксперим. химия, 2003, **39**(4), 199–214.
143. Бостан А.И., Пятницкий Ю.И., Кондратенко Е.В. Механизм раздельного взаимодействия кислорода и метана с перовскитным катализатором SrCoO<sub>3-x</sub>, модифицированным щелочными металлами. Теор. эксперим. химия, 2004, **40**(5), 312–315.
144. Бостан А.И., Пятницкий Ю.И., Раевская Л.Н., Пряникова В.Г., Недилько С.А., Дзясько А.Г., Зенькович Е.Г. Влияние состава перовскитов на основе SrMnO<sub>3</sub> на их каталитические свойства в реакции окислительного сочетания метана. Теор. эксперим. химия, 2005, **41**(1), 30–34.
145. Пятницкий Ю.И., Бостан А.И., Раевская Л.Н., Недилько С.А., Дзясько А.Г., Зенькович Е.Г. Влияние состава Mn-, Со- и Ni-содержащих перовскитов на их каталитические свойства в реакции окислительного сочетания метана. Теор. эксперим. химия, 2005, **41**(2), 110–114.
146. Решетников С.И., Пятницкий Ю.И., Долгих Л.Ю. Влияние подвижности кислорода в перовскитном катализаторе на динамику окислительного сочетания метана. Теор. эксперим. химия, 2011, **47**(1), 45–49.
147. Бостан А.И., Ильченко Н.И., Пятницкий Ю.И., Раевская Л.Н., Борисенко М.В., Дяченко А.Г. Влияние ванадия в V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторах на их активность и селективность в реакции парциального окисления метана. Теор. эксперим. химия, 2002, **38**(5), 288–292.
148. Бостан А.И., Пятницкий Ю.И., Раевская Л.Н., Борисенко М.В., Пряникова В.Г. Влияние соотношения CH<sub>4</sub>/воздух на селективность парциального окисления метана на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторе. Теор. эксперим. химия, 2002, **38**(6), 353–356.

149. Пятницкий Ю.И., Раевская Л.Н., Бостан А.И. Борисенко М.В. Сравнительная эффективность кислорода и закиси азота в процессе парциального окисления метана на  $V_2O_5/SiO_2$ . *Теор. эксперим. химия*, 2004, **40**(3), 167–171.
150. Пятницкий Ю.И. Влияние оксидов азота  $NO_x$  на газофазное окисление метана кислородом. *Теор. эксперим. химия*, 2006, **42**(2), 113–118.
151. Чашечникова И.Т. Пятницкий Ю.И. Павленко Н.В. Влияние химической природы оксидного носителя на селективность железных катализаторов гидрирования монооксида углерода. *Теор. эксперим. химия*, 1994, **30**(3), 152–157.
152. Пятницкий Ю.И. Чашечникова И.Т. Павленко Н.В. Влияние оксида калия на кинетические особенности образования олефинов при гидрировании  $CO$  на металлах. *Теор. эксперим. химия*, 1994, **30**(3), 192–196.
153. Чашечникова И.Т., Пятницкий Ю.И., Петросян М.Г. Павленко Н.В. Кинетические закономерности гидрирования  $CO$  на железо-алюминиевом катализаторе. *Теор. эксперим. химия*, 1996, **32**(1), 36–39.
154. Пятницкий Ю.И., Чашечникова И.Т., Павленко Н.В. Механизм и кинетика гидрирования  $CO$  с образованием парафинов и олефинов на железном катализаторе. *Теор. эксперим. химия*, 1996, **32**(2), 118–123.
155. Чашечникова И.Т. Пятницкий Ю.И. Стружко В.Л. Павленко Н.В. Влияние малых добавок никеля на каталитические свойства диоксида циркония в реакции гидрирования монооксида углерода. *Теор. эксперим. химия*, 1996, **32**(6), 353–357.
156. Чашечникова И.Т., Пятницкий Ю.И., Чебуракова Е.В., Павленко Н.В. Промотирующее влияние железа на каталитические свойства диоксида циркония в реакции образования легких олефинов. *Теор. эксперим. химия*, 1996, **32**(6), 367–371.
157. Чашечникова И.Т. Пятницкий Ю.И., Стружко В.Л., Чебуракова Е.В., Павленко Н.В. Влияние содержания железа на каталитические свойства диоксида циркония в реакции гидрирования монооксида углерода. *Теор. эксперим. химия*, 1997, **33**(3), 153–158.
158. Павленко Н.В., Ильченко Н.И., Пятницкий Ю.И. Особенности кинетики и механизма гидрирования монооксида углерода на нанесенных переходных металлах. *Теор. эксперим. химия*, 1997, **33**(5), 291–305.
159. Пятницкий Ю.И., Лунев Н.К. Кинетическое моделирование процесса Фишера-Тропша. *Каталіз и нефтехимия*, 2001, **9–10**, 1–4.
160. Пятницкий Ю.И., Стрижак П.Е., Лунев Н.К. Моделирование кинетики превращения синтез-газа в диметилвый эфир на смешанном катализаторе  $Cu-ZnO-Al_2O_3$  с  $\gamma-Al_2O_3$ . *Теор. эксперим. химия*, 2009, **45**(5), 312–316.
161. Долгих Л.Ю., Пятницкий Ю.И., Решетников С.И., Дейнега И.В., Старая Л.А., Мороз Э.М., Стрижак П.Е. Влияние кристаллической модификации носителя на восстановление и каталитические свойства  $Cu/ZrO_2$  катализаторов в реакции парового риформинга биоэтанола. *Теор. эксперим. химия*, 2011, **47**(5), 309–314.
162. Столярчук И.Л., Долгих Л.Ю., Василенко И.В., Пятницкий Ю.И., Стрижак П.Е. Катализ парового риформинга этанола наноразмерным ферритом марганца для получения водорода. *Теор. эксперим. химия*, 2012, **48**(2), 119–125.
163. Пятницкий Ю.И., Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л., Стрижак П.Е. Взаимосвязь между выходом водорода в паровом риформинге этанола и селективностями по углеродсодержащим продуктам. *Теор. эксперим. химия*, 2013, **49**(2), 99–103.
164. Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л., Василенко И.В., Пятницкий Ю.И., Стрижак П.Е. Влияние состава наноразмерных шпинелей  $MFe_2O_4$  ( $M = Ni, Co, Mn$ ) на их каталитические свойства в реакции парового риформинга этанола. *Теор. эксперим. химия*, 2013, **49**(3), 172–177.
165. Пятницкий Ю.И., Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л., Стрижак П.Е. Получение водорода паровым риформингом этанола. *Теор. эксперим. химия*, 2013, **49**(5), 265–283.

166. Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л., Старая Л.А., Василенко И.В., Пятницкий Ю.И. Каталитические свойства оксидов  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  и  $MnFe_2O_4$  в процессе парового риформинга этанола. *Теор. эксперим. химия*, 2014, **50**(4), 244–247.
167. Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л., Старая Л.А., Василенко И.В., Пятницкий Ю.И., Стрижак П.Е. Каталитические свойства  $CuFe_2O_4$  в паровом риформинге этанола. *Теор. эксперим. химия*, 2015, **51**(4), 225–229.
168. Dolgykh L.Yu., Stolyarchuk I.L., Staraya L.A., Vasylenko I.V., Pyatnytsky Y.I., Strizhak P.E. Steam reforming of ethanol over manganese and iron oxides for hydrogen production. *Ads. Sci. Technol.* 2015, **33**(6–8), 715–721.
169. Сенчило Л.Н., Долгих Л.Ю., Пятницкий Ю.И., Стрижак П.Е. Влияние температуры на равновесный выход пропилена в процессах каталитического превращения этанола. *Теор. эксперим. химия*, 2016, **52**(3), 175–182.
170. Столярчук И.Л., Долгих Л.Ю., Василенко И.В., Пятницкий Ю.И., Стрижак П.Е. Ферриты  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg, Mn, Fe, Zn$ ) как катализаторы парового риформинга этанола. *Теор. эксперим. химия*, 2016, **52**(4), 244–248.
171. Dolgykh L.Yu., Pyatnytsky Y.I., Strizhak P.E. *In Bioethanol and beyond. Advanced in production process and future directions*, ed. M. Brienzo. Chapter 14. Hydrogen production from bioethanol on mixed oxide catalysts, – New York: Nova Science, 2018. P. 381–427.
172. Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л., Старая Л.А., Пятницкий Ю.И. Паровой риформинг этанола на ферритах. *Теор. эксперим. химия*, 2018, **54**(5), 318–325.
173. Пятницкий Ю.И., Долгих Л.Ю., Сенчило Л.Н., Старая Л.А., Стрижак П.Е. Каталитический двухстадийный процесс получения пропилена из биоэтанола. *Теор. эксперим. химия*, 2019, **55**(1), 47–51.
174. Dolgikh L.Yu., Stolyarchuk I.L., Staraya L.A., Vasylenko I.V., Pyatnitsky Y.I., Strizhak P.E. Efficient hydrogen production by steam reforming of ethanol over ferrite catalysts. *Catal. Petrochem.* 2020, **29**, 1–10.
175. Долгих Л.Ю., Старая Л.А., Столярчук И.Л., Пятницкий Ю.И. Низкотемпературный паровой риформинг этанола на железных катализаторах на оксидном и углеродном носителях. *Теор. эксперим. химия*, 2020, **56**(3), 181–186.
176. Pyatnitsky Y. I., Dolgikh L.Yu., Strizhak P. E. Hydrogen Selectivity in the Steam Reforming of Alcohols. *Theor. Exp. Chem.*, 2021, **57**(1), 71–76.
177. Pyatnitsky Y., Dolgikh L., Senchylo L., Stara L., Strizhak P. A two-step strategy of the selective conversion of ethanol to propene and hydrogen. *Chemical Papers*, 2021, **75**(11), 5773–5779.
178. Пятницкий Ю.И., Сенчило Л.М., Долгих Л.Ю., Стрижак П.Е. Процеси одержання пропену з етанолу: катализатори, реакційні шляхи та термодинамічні аспекти (огляд). *Теор. експерим. хімія*. 2022, **58**(1), 14–24.
179. Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л., Стара Л.О., Сенчило Л.М., Пятницкий Ю.И. Вплив кислотно-основних характеристик феритів  $MFe_2O_4$  ( $M(II) = Fe, Mg, Mn, Zn$ ) на їх селективність у процесі каталітичного перетворення етанолу в ацетон. *Теор. експерим. хімія*. 2022, **58**(4), 259–264.
180. Dolgikh L.Y., Zhokh A.A., Trypolskyi A.I., Stolyarchuk I.L., Pyatnitsky Y.I., Strizhak P.E. Conceptual design of an autonomous catalytic generator based on bioethanol steam reforming over the ferrite catalyst. *Sustainable Chemistry for Climate Action*, 2022, **1**, 100010.
181. Pyatnitsky Y., Dolgykh L., Stolyarchuk I., Strizhak P. Analysis of the hydrogen yield for the ethanol steam reforming. *Biomass Convers. Biorefin.*, 2024, **14**(18), 23143–23150.
182. Пятницкий Ю.И., Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л. Термодинамічний і кінетичний аналіз каталітичних процесів перетворення біоетанола з одержанням водню та пропілену. *Теор. експерим. хімія*. 2023, **59**(5), 314–319.
183. Пятницкий Ю.И. Объединенное химическое уравнение многозначной реакции. *Теор. эксперим. химия*, 1994, **30**(5), 289–292.

Надійшла до редакції 11.11.2024

## My way in catalysis

Yury I. Pyatnitsky

*L.V. Pisazhevskii Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
31 Nauky Aven., Kyiv, 03028, Ukraine, e-mail: yupyat@gmail.com*

In this paper, I attempt to summarize my research in heterogeneous, heterogeneous-homogeneous, and homogeneous catalysis and memories of events that have influenced my worldview. Among the reactions that have been investigated are the following: ammonia synthesis and decomposition, hydrogen oxidation, selective oxidation of aromatic hydrocarbons, oxidation of CO and CO-NO mixtures, CO hydrogenation including Fischer-Tropsch synthesis, oxidative coupling of methane, conversion of ethanol to hydrogen and C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefins. A rapid isotopic exchange between gaseous ammonia and nitrogen adsorbed on an iron catalyst has been established. This is direct evidence of nitrogen adsorption as a limiting stage of the ammonia synthesis reaction. It has been experimentally substantiated that nitrogen adsorption is described by an isotherm known as the Temkin isotherm. Consistent evidence has been obtained that the hydrogen oxidation reaction on the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> catalysts occurs under certain conditions by a heterogeneous homogeneous mechanism. For the first time, a kinetic model was proposed for this type of catalysis based on a detailed mechanism of heterogeneous oxidation of hydrogen on oxide catalysts. The mechanism and kinetic model of selective oxidation of aromatic hydrocarbons on oxide catalysts are proposed. They have been successfully applied to explain experimental data. A new type of catalyst for the oxidation of o-xylene to phthalic anhydride has been found - activated carbons, which combine high selectivity with significant overall activity. A non-trivial mechanism of the effect of sulfur dioxide on the kinetics of oxidation of CO on platinum metals was proposed. An amazing fact was revealed: in the presence of a platinum or palladium catalyst, due to the transition to a heterogeneous-homogeneous mode, the reaction proceeds at a high speed even at room temperature. To explain the effect found, it was first suggested that the catalyst could not only initiate a chain process, but also participate in the branching of chains. The proposed reaction scheme also made it possible to explain the presence of two stationary process modes under the same external conditions. Various types of kinetic oscillators have been proposed, including the simplest in heterogeneous catalysis oscillators. The foundations of the method of competing reactions in heterogeneous catalysis are significantly developed. It has been shown theoretically and experimentally that under certain conditions one of the reactions can accelerate the other. Another non-trivial effect of the mutual influence of competing reactions was the strong inhibition of one reaction by another, even when the surface coverage of adsorbed compounds is negligible. New competitive catalysts for steam reforming of ethanol (PRE) into hydrogen have been found.

Unconsciously in my work, I tried to follow Albert Einstein's advice: "We must make things as simple as possible – but not simpler."

**Keywords:** heterogeneous, heterogeneous-homogeneous, homogeneous catalysis, mechanism, kinetic model, memories

## 70-річчя В.І. Кашковського

*Світлій пам'яті Дослідника і Творця*



8 листопада 2024 року мав би відзначати свій 70-літній ювілей кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, заступник директора ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України Володимир Ілліч Кашковський. Але доля розпорядилась інакше – 21 грудня 2021 року після тривалої хвороби він відійшов у вічність.

Володимир Ілліч відомий науковій спільноті як один із дослідників хімічних процесів на цеолітних каталізаторах і талановитий розробник новітніх методів і технологій мінімізації шкідливого впливу на довкілля техногенних забруднень та способів переробки промислових і сільсько-господарських відходів у практично корисні продукти.

Народився Володимир Ілліч 8 листопада 1954 року в селі Шершні на Вінниччині, 1972 року закінчив середню школу. Початок його трудової діяльності був дуже далекий від науки – робітник Піщанської райспоживспілки. Та завдяки притаманній юнакові жадобі знань він у 1974 р. вступив до Київського державного університету, в 1979 р. закінчив хімічний факультет за спеціальністю «фізична хімія полімерів і колоїдів» і був направлений на роботу в Сектор нафтохімії ІнФОВ (Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії) АН УРСР.

Молодий спеціаліст під керівництвом професора П.М. Галича розпочав дослідження хімічних перетворень органічних сполук на цеолітних каталізаторах. Накопичений дослідником за кілька років експериментальний матеріал був узагальнений в кандидатській дисертації «Шляхи підвищення тривалості роботи цеолітних каталізаторів алкілування» яку Володимир Ілліч захистив у 1990 р. Вчене звання старшого наукового співробітника йому присвоєно у 2000 р.

З 2003 р. Володимир Ілліч очолив відділ органічного та нафтохімічного синтезу, продовжив і розширив започатковані проф. А.О. Григор'євим дослідження реакцій метатезису ненасичених сполук та сформував у відділі групу молодих, талановитих і амбітних співробітників, яких з батьківською теплотою називав «мої парубки».

Молоді вчені під безпосереднім керівництвом шефа з ентузіазмом розпочали вивчення, розробку методів і технологій, конструювання і виготовлення експериментального обладнання для вирішення нагальних екологічних проблем Києва і всієї країни. За досить короткий термін (10-15 років) було створено, випробувано і підготовлено до впровадження низку оригінальних, ефективних розробок:

- Технологія утилізації токсикантів із фільтрату міського звалища твердих побутових відходів (полігон № 5);
- Спосіб зменшення водонасичення мулової суспензії і касетна установка фільтрування стоків (Бортницька станція аерації);
- Нові високоефективні коагулянти-флокулянти для очищення питної води (успішно випробувані на Деснянській і Дніпровській водопровідних станціях);

- Біологічне очищення стічних вод з використанням психрофілних проточних реакторів (м. Канів);

- Спосіб і експериментальна технологія переробки зольних залишків теплових електростанцій, що дозволяє одержувати діоксид кремнію високої чистоти для «сонячної» енергетики (м. Павлоград);

- Спосіб переробки рослинних відходів методом вибухового гідролізу з метою одержання ліквідних продуктів (фурфуролу, бетуліну, кормових добавок та ін.).

Крім творчої і науково-організаційної діяльності, яка займала чільне місце в житті Володимира Ілліча, він уважно слідкував за подіями в світі, любив літературу, мав тонке почуття гумору. Йому були притаманні висока відповідальність, вимогливість до себе і своїх колег, доброзичливість, готовність допомогти словом і ділом

Світла пам'ять про Володимира Ілліча – вченого, організатора, наставника, надійну і високопорядну людину назавжди збережеться в серцях рідних, друзів, учнів і колег.



## Зміст

Окислювальне дегідрування пропану за участю м'яких окисників (N <sub>2</sub> O та CO <sub>2</sub> ) на металоксидних цеолітних каталізаторах <i>Валерій І. Чедрик, Тетяна М. Бойчук, Михайло М. Курмач, Павло С. Яремов, Андрій Ю. Капран, Світлана М. Орлик</i>	1
Парофазна конденсація метилгліколату до гліколіду на оксидних каталізаторах за зниженого тиску <i>Анатолій М. Варварін, Світлана І. Левицька, Олексій Ю. Зінченко, Артур М. Милін, Володимир В. Брей</i>	11
Активация промислового мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора одержання метанолу <i>Наталія Ю. Хімач, Світлана Л. Мельникова, Михайло М. Філоненко, Віталій О. Євдокименко</i>	19
Каталітичне окиснення ароматичних альдегідів на Se-модифікованих мікрогелях <i>Анастасія С. Павлюк, Володимир В. Івасів, Роман В. Небесний</i>	32
Доповані неметалами наноструктури TiO <sub>2</sub> : одержання, стан допантів, властивості <i>Наталія І. Романовська, Петро А. Манорик</i>	41
Regularities of epoxidized alkyl oleates ring-opening reactions with alcohols, water and organic acids in the presence of commercial sulfonated resins as catalysts <i>David Z. Davitadze, Sergiy V. Konovalov</i>	72
Гідрогеноліз дисахаридів до пропіленгліколю на мідьвмісних оксидах <i>Анатолій М. Варварін, Іван С. Горбанюк, Володимир В. Трачевський, Володимир В. Брей</i>	91
Синтез похідних імідазоліну – активної основи антикорозійних засобів <i>Ігор М. Картун, Богдан Ф. Кочірко</i>	98
Use of synthesised ultradispersed substances in technological systems <i>Larysa Yu. Bodachivska</i>	107
Мій шлях в каталізі <i>Юрій І. Пятницький</i>	116
До 70-річчя В.І. Кашковського	135
Зміст	137

## Contents

Oxidative dehydrogenation of propane with the participation of mild oxidants (N <sub>2</sub> O and CO <sub>2</sub> ) on metal(oxide)-zeolite catalysts <i>Valeriy Chedryk, Tetiana M. Boichuk, Mykhailo M. Kurmach, Pavlo S. Yaremov, Andriy Yu. Kapran, Svitlana M. Orlyk</i>	1
Vapour-phase condensation of methyl glycolate into glycolide over oxide catalysts at the lowered pressure <i>Anatolii M. Varvarin, Svitlana I. Levytska, Oleksii Yu. Zinchenko, Artur M. Mylin, Volodymyr V. Brei</i>	11
Activation of the industrial copper-zinc-aluminum catalyst for the production of methanol <i>Nataliia Y. Khimach, Svitlana L. Melnykova, Mykhailo M. Filonenko, Vitalii O. Yevdokymenko</i>	19
Catalytic Oxidation of Aromatic Aldehydes on Se-Modified Microgels <i>Anastasiia S. Pavliuk, Volodymyr V. Ivasiv, Roman V. Nebesnyi</i>	32
Nonmetal doped TiO <sub>2</sub> nanostructures: preparation, chemical states of dopants, properties <i>Natalia I. Romanovska, Petro A. Manoryk</i>	41
Regularities of epoxidized alkyl oleates ring-opening reactions with alcohols, water and organic acids in the presence of commercial sulfonated resins as catalysts <i>David Z. Davitadze, Sergiy V. Konovalov</i>	72
Hydrogenolysis of disaccharides into propylene glycol on copper-containing oxides <i>Anatolii M. Varvarin, Ivan S. Horbaniuk, Volodymyr V. Trachevskiy, Volodymyr V. Brei</i>	91
Synthesis of imidazoline derivatives – the active basis of anticorrosion agents <i>Igor M. Kartun, Bogdan F. Kochirko</i>	98
Use of synthesised ultradispersed substances in technological systems <i>Larysa Yu. Bodachivska</i>	107
My way in catalysis <i>Yuriy I. Pyatnitsky</i>	116
To the 70th anniversary of V.I. Kashkovsky	135
Contents	137

Надруковано в типографії ООО «Про формат»,  
тел. +380 44 353-85-58  
Реєстраційне свідоцтво № 5942 серії ДК від 11.01.2018 р.

Підписано до друку 16.12.2024 р.  
Формат 60×84/8, папір офс.  
Друк цифровий.  
Ум. друк. арк. Тираж 100 екз.  
Замовлення №