

УДК 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2023.34.001>

## Розвиток окислювального гетерогенного каталізу в Інституті сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України \*

Валерій О. Зажигалов

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, e-mail: zashigal@ispe.kev.ua*

В даній роботі узагальнені результати досліджень гетерогенно-каталітичних процесів окиснення різних речовин як в продуктивному, так і екологічному каталізі, одержані в Інституті за 30-річний період, розглянуті питання синтезу ефективних каталізаторів для цих реакцій та розвитку нетрадиційних підходів до технології каталізаторів. Наведено результати, що досягнуті при дослідженні процесів парціального окиснення насичених вуглеводнів: метану, етану, пропану, бутану та пентану в цінні продукти органічного синтезу: формальдегід, етилен, пропілен, малеїновий та фталевий ангідриди. Розглянуто механізми перетворення парафінових вуглеводнів в цільові продукти. Продемонстровано підходи до синтезу ефективних каталізаторів цих процесів, які в більшості випадків базуються на використанні альтернативних методів приготування (механохімія, сонохімія, баротермальний синтез, іонна імплантація). Проведено співставлення одержаних результатів на нових синтезованих каталізаторах з відомими літературними аналогами. Показано, що в більшості випадків синтезовані в Інституті каталізатори перевищують по своїм показникам ці аналоги. Запропоновані нові схеми одержання малеїнового ангідриду з н-бутану при підвищеній концентрації вуглеводню в реакційній суміші, та фталевого ангідриду при окисненні н-пентану.

Досліджено процес окиснення етанолу в оцтовий альдегід та розроблені ефективні каталізатори цього процесу, які по своїм показникам перевищують відомі аналоги.

Розглянуто синтез каталізаторів для процесів екологічного напрямку: окиснення  $H_2S$ ,  $CO$  та  $CO$  в надлишку водню та показано, що розроблені каталізатори не поступаються відомим закордонним аналогам. Розглянуто результати, досягнуті при синтезі каталізаторів для фотокаталітичних процесів, в тому числі нейтралізації медичних препаратів та гербіцидів у водному середовищі. Показано перспективність нетрадиційних підходів до синтезу цих каталітичних композицій. Показані перспективні напрямки досліджень окислювальних каталітичних процесів та застосування альтернативних методів до синтезу каталізаторів для їх реалізації.

**Ключові слова:** окислювальний гетерогенний каталіз, фотокаталіз, каталізатори, парафінові вуглеводні, етанол

### Вступ

З самого початку існування Інституту сорбції та проблем ендоекології його засновник та директор академік В.В. Стрелко добре усвідомлював, що тверді тіла, сорбенти, як вуглецеві, так і оксидні, які синтезували в Інституті можуть виступати в якості каталізаторів різних гетерогенних реакцій, демонструючи при цьому неабиякі показники (наприклад, [1-3]). В той же час, відсутність в новоствореному Інституті обладнання для проведення каталітичних процесів та досвідчених дослідників в цій області в якийсь мірі стримувало розвиток цих досліджень, тому фактично каталітичні дослідження були сконцентровані на простих реакціях, які використовували як тестові, для характеристики фізико-хімічних властивостей твердих тіл, які синтезували в різних відділах Інституту. Однією з таких реакцій був розклад пероксиду водню, яку успішно застосовувала С.С. Ставицька [наприклад, 3, 4]. У відношення до процесів

\* До 30-річчя Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України та пам'яті засновника Інституту та його першого директора академіка НАН України В.В. Стрелка

каталітичного окиснення піонерською роботою було дослідження реакції окиснення сірководню на вуглецевих каталізаторах, яку успішно виконали С.В. Михаловський та Ю.П. Зайцев [5] (детально одержані та опубліковані ними результати будуть розглянуті нижче).

В 1999 році до Інституту перейшла Українсько-Польська лабораторія по каталізу на чолі з професором В.О. Зажигаловим і на базі цієї лабораторії та відділу, яким до цього керував С.В. Михаловський (який в 1998 році переїхав працювати за кордон), було створено відділ окислювальних гетерогенно-каталітичних процесів.

Основним напрямком діяльності лабораторії було дослідження процесів селективного окиснення вуглеводнів, в першу чергу парафінових вуглеводнів, та створення ефективних каталізаторів для цих реакцій, що і стало базовим для розвитку робіт відділу.

Дещо пізніше (в 2000 році), за ініціативою академіка В.В. Стрелка, до Інституту перейшов працювати член-кореспондент НАН України В.М. Власенко та було створено, під його керівництвом, лабораторію, яка проводила дослідження процесів окислювального каталізу в екологічному напрямку. Найбільш вагомим і значущим результатом цих років роботи В.М. Власенко в ІСПЕ НАН України (2000-2012 рр.) стала публікація монографії «Екологічний каталіз» [6]. В ній представлено фізико-хімічні основи екологічного каталізу та представлено деякі конкретні технології технічного каталізу. Монографія широко використовується в навчальних курсах вищих учбових закладах України та при підготовці аспірантів в Інститутах НАН України.

### ***Процеси екологічного окислювального каталізу в газовій фазі***

#### ***а) Каталізатори на основі вуглецевих матеріалів***

Автори роботи [5], про яку було згадано вище, провели дослідження значної кількості вуглецевих матеріалів (ВМ), таких як КАУ, СКН, СКТ, АГ-5, антрацит, в процесах адсорбції сірководню та його окиснення в різних за складом реакційних сумішах. Було встановлено, що за температури 25 °С найбільша кількість сірководню (8.6 %, ваг. H<sub>2</sub>S/ваг. ВМ) сорбується вуглицем КАУ (до проскоку), при цьому, як показали дослідження зразку методом РФЕС, фіксується лише один сигнал від елементарної сірки, той час як, наприклад, на вуглиці СКН адсорбція H<sub>2</sub>S супроводжується утворенням не тільки сірки, але й окисненням сірководню з формуванням на поверхні сірки, зв'язаної з киснем (+4 та +6). Проведення реакції окиснення сірководню (1 об. % в повітрі) при 200 °С дозволило встановити, що хоча в присутності СКН кількість утвореної сірки зростає до 95 %, однак селективність по сірці складає 89 % (11 % складають SO<sub>x</sub>). В той же час, на вуглиці КАУ окиснення протікає практично до утворення лише елементарної сірки (селективність 99.2 %), хоча при цьому кількість перетвореного сірководню була дещо менша (75 %). Різницю між цими вуглецевими каталізаторами підтверджують і дані РФЕС: так на КАУ, після проведення каталітичної реакції, фіксується лише один сигнал, який відповідає S<sup>0</sup>.

В зв'язку з високою селективністю окиснення сірководню на вуглиці КАУ до сірки, в роботі [5] було проведено дослідження впливу каталізаторів на основі КАУ з нанесеними на його поверхню іонами металів (V, Fe, Mo, Mn) на цей процес. Встановлено, що найбільш перспективним каталізатором, є зразок з нанесеним ванадієм, при цьому було показано, що нанесення ванадію відомим мокрим методом з використанням NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> веде до формування каталізатору, окиснення сірководню на якому протікає зі значним утворенням оксидів сірки (селективність 52.4 %), при цьому кількість перетвореного H<sub>2</sub>S також знижується у порівнянні

з вихідним носієм. Інші результати були одержані на зразку, синтезованому шляхом прищеплення ванадію на поверхню носія в неорганічному розчиннику при використанні  $\text{VOCl}_3$ . Цей каталізатор веде окиснення сірководню зі 100 % селективністю по утворенням елементарної сірки. Таким чином, в роботі [5] було одержано дуже цікаві дані, які було покладено в основу подальших поглиблених досліджень цього процесу в присутності ВМ.

Так, Д.В. Бражником було проведено дослідження окисненого вугілля КАУ в реакції окиснення сірководню [7] та показано, що окиснення ВМ веде до підвищення його активності в цьому процесі, але ще більш позитивно впливає подальша температурна обробка ВМ в аргоні (табл. 1). Після прогріву зразка при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  кількість перетвореного сірководню при кімнатній температурі збільшується в 4 рази, а підвищення температури реакції окиснення  $\text{H}_2\text{S}$  до  $180\text{ }^\circ\text{C}$  дозволяє окислити  $1.9\text{ г H}_2\text{S/г}$  каталізатора, тобто забезпечує повне перетворення сірководню в сірку протягом 19 годин його експлуатації (при вхідній концентрації  $\text{H}_2\text{S}$  – 1 об. % в повітрі). Ці результати перевищували відомі з літератури [5, 8, 9] дані по окисненню сірководню на ВМ. Вперше було проведено детальне дослідження наявності на поверхні ВМ функціональних груп, які містять кисень, з використанням традиційного методу титрування по методу Бьома та методу РФЕС. Останній метод дозволив встановити, наявність на поверхні вуглецевих каталізаторів, окрім традиційних С-ОН, С=О, С-О-С груп, адсорбованого негативного зарядженого кисню ( $\text{O}_{3.1}$  з енергією зв'язку електронів близько  $537\text{ eV}$ ). Співставлення активності зразків ВМ з відносною кількістю цього кисню на поверхні (рис. 1) показало, що він приймає активну участь у процесі селективного окиснення сірководню, але, незважаючи на здатність його відновлення на поверхні ВМ при підвищених температурах, утворення шару сірки на поверхні (рис. 2) веде до дезактивації ВМ, як каталізаторів окиснення сірководню.

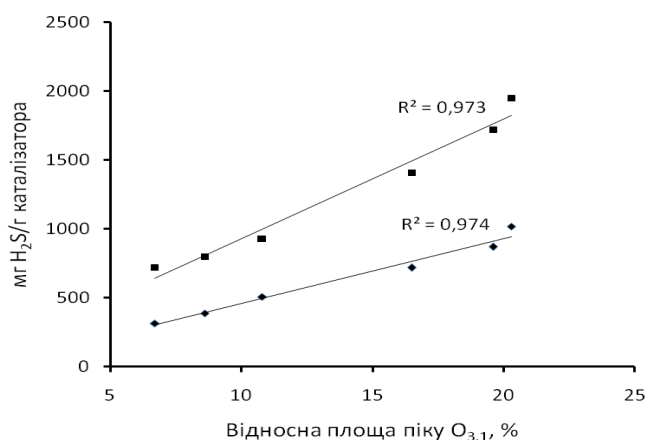
Враховуючи результати роботи [5], які показали позитивний вплив нанесення ванадію на поверхню ВМ при окисненні  $\text{H}_2\text{S}$ , було здійснено синтез зразку на окисненому вугіллі КАУ двома методами: просочення водним розчином  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  та  $\text{OV}(\text{асас})_2$  в ацетонітрилі при однаковій кількості ванадію ( $2 \cdot 10^{-4}$  атомаV/г носія). Показано [10], що при температурах реакції окиснення сірководню до  $100\text{ }^\circ\text{C}$  активність зразків з нанесеним ванадієм незначно вище, ніж вихідного ВМ, однак, при температурах  $150$  та  $180\text{ }^\circ\text{C}$  ці каталізатори дозволяють переробити більшу кількість  $\text{H}_2\text{S}$ . При цьому, зразок одержаний з використанням  $\text{OV}(\text{асас})_2$  після 40 год роботи продовжує окислювати сірководень без втрати активності з утворенням лише елементарної сірки (окиснення більш ніж  $5000\text{ мг H}_2\text{S/г}$  каталізатора), в той час, як зразок одержаний з застосуванням  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  через 30 год експлуатації починає втрачати свою активність (наявність  $\text{H}_2\text{S}$  на виході з реактора). Методом АСМ було встановлено [10], що причиною втрати активності цього зразка є утворення шару сірки на його поверхні, в той час, як на зразку синтезованому з  $\text{OV}(\text{асас})_2$  частина активного оксиду ванадію залишається вільною від сірки. В результаті роботи було одержано перспективний каталізатор нейтралізації викидів сірководню в повітрі його прямим окисненням без використання двостадійного Клаус-процесу.

Іншим напрямком робіт відділу було дослідження процесу окиснення СО в повітрі, включаючи процеси його окиснення в надлишку водню (очищення водню від домішок СО) в присутності каталізаторів, які містили оксиди металів та метали на поверхні ВМ. В роботах [11, 12] було досліджено зразки з нанесеними Pd, Au та Pd-Au на поверхню вуглеців СКН та КАВ та показано, що нанесення цих металів на СКН дозволяє одержати більш активні каталізатори. При цьому встановлено, що температура повного перетворення СО (1 об. % СО) на найбільш

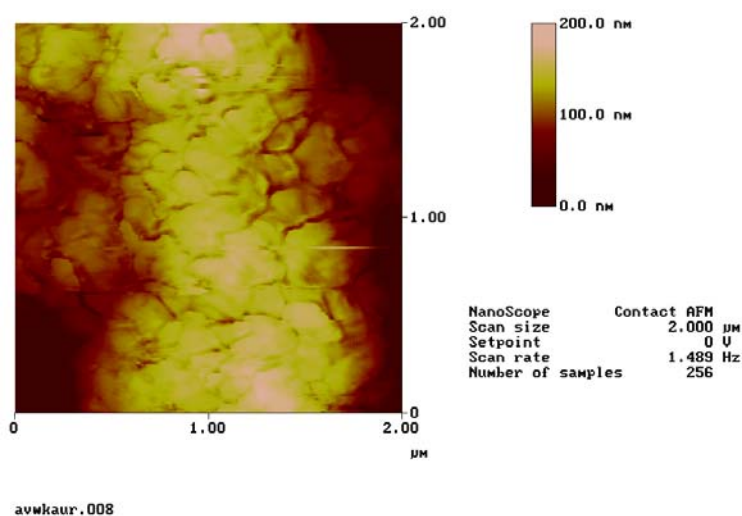
активному каталізаторі Pd/СКН досягається при 150 °С. Каталізатор виявився достатньо активним та перспективним для до окиснення СО в повітрі, однак, при цій же температурі, при наявності надлишку водню, ступень перетворення Н<sub>2</sub> досягає 30 %, що унеможлиблює його застосування для очищення водню від СО.

**Таблиця 1.** Окиснення сірководню на модифікованому вугіллі КАУ

Зразок	Кількість перетвореного H <sub>2</sub> S при температурах реакції, мг H <sub>2</sub> S/г каталізатора					Час роботи при X <sub>H<sub>2</sub>S</sub> = 100 %, год	
	25 °С	70 °С	100 °С	150 °С	180 °С	25 °С	180 °С
КАУ <sub>вих</sub>	34	нд	45	235	810	0.4	7.2
КАУ <sub>ок</sub>	37	нд	75	315	720	0.4	6.8
КАУ600	32	36	нд	510	930	0.4	10.2
КАУ800	89	92	260	720	1410	1.0	13.7
КАУ1000	157	169	-	1020	1950	1.7	19.3

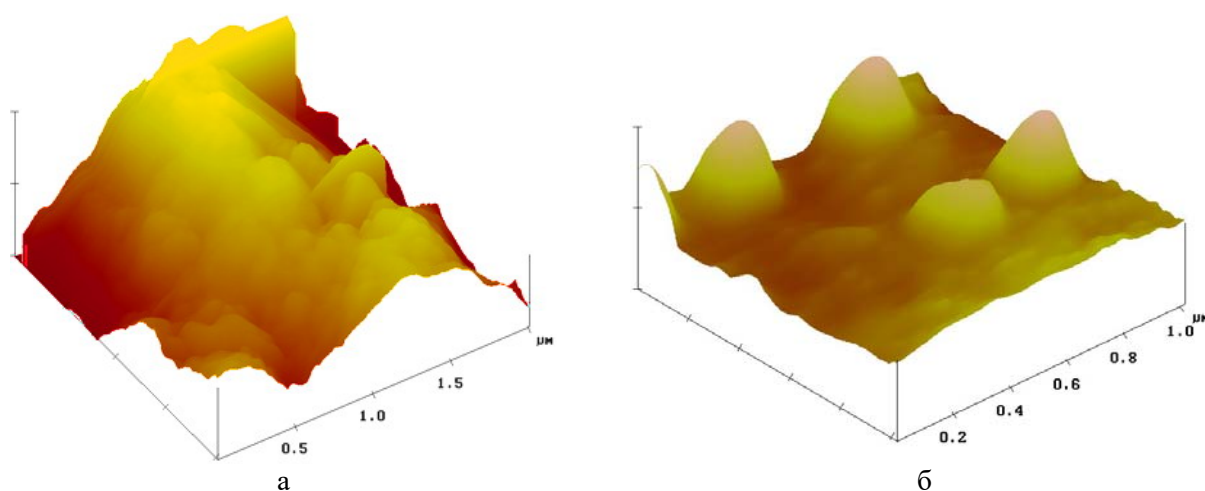


**Рис. 1.** Залежність кількості перетвореного сірководню від відносної кількості хемосорбованого негативного зарядженого кисню на поверхні ВМ, прогрітих при різних температурах. Температура реакції 150 °С (нижня пряма) та 180 °С (верхня пряма)



**Рис. 2.** Вигляд поверхні ВМ за даними АСМ після проведення каталітичної реакції окиснення сірководню при 180 °С

Дослідження оксидних систем, нанесених на вуглець КАВ, показало [13], що серед досліджених оксидів (Co, Mn, V, Fe, Mo) найбільш активним є оксид кобальту, який не поступається Pd/СКН, і при температурі 150 °С на ньому досягається та сама 100 % конверсія СО. При цьому було встановлено, що нанесення з неводного розчину  $\text{Co}(\text{acac})_2$  менш ефективно (температура досягнення 100 % конверсії на 100 °С вища), ніж використання водного розчину  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Це було пояснено тим, що при нанесенні з водного розчину відбувається більш рівномірне покриття поверхні ВМ активним елементом (його оксидом), в той час як синтез з  $\text{Co}(\text{acac})_2$  веде до утворення окремих значних за розмірами кластерів оксиду кобальту (рис. 3). На жаль, і для цих каталізаторів було встановлено, що при наявності надлишку водню в реакційній суміші температура досягнення 100 % конверсії СО зсувається до 210 °С і при цьому перебігає конкурентне окиснення  $\text{H}_2$ .



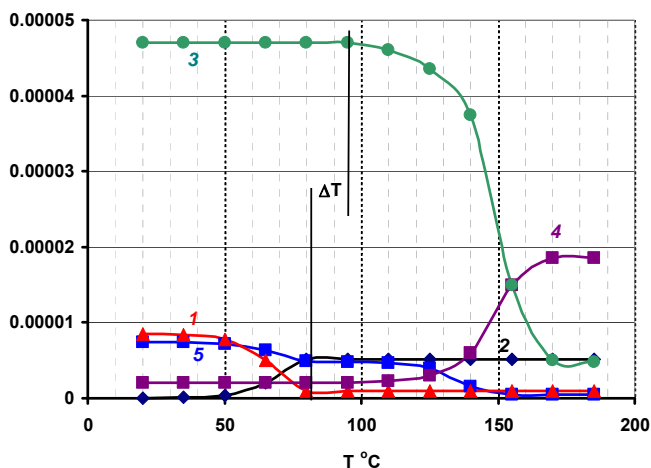
**Рис. 3.** Морфологія поверхні зразків Co/КАВ одержаних при нанесенні з водного розчину солі кобальта (а) та неводного розчину  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (б)

#### б) Каталізатори на базі оксидних носіїв

Глибоке окиснення різних за класом сполук (метанол, СО, метан) на каталізаторах, які містили оксиди різних металів, нанесені на поверхню деяких природних цеолітів, показали, що найбільш ефективними є зразки з оксидами Co та Cu на їх поверхні, при цьому у випадку органічних сполук досягається 100 % селективність по  $\text{CO}_2$  при повному перетворенні вихідного реагенту [14-16]. Показано, що дані каталізатори по своїх показниках кращі ніж зразки, на інших оксидних носіях [17, 18], а в окисненні метану кращі ніж ті, які містять Pd (5 % мас) на різних оксидних носіях [19], і лише незначно поступаються зразку каталізатора Pd/синтетичний цеоліт HZSM-5 [20].

В подальшому були проведені дослідження з використанням іншого оксидного носія ( $\text{CeO}_2$ ) та показано, що найбільш перспективним в окисненні СО є зразок  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  [21]. На цьому каталізаторі повна ступень перетворення СО досягалася при температурах 110-130 °С. Модифікація даного зразка, шляхом його механохімічної обробки, дозволила досягти суттєвого зниження температури повного перетворення СО до 80 °С [22], при цьому каталізатор стабільно працював протягом більш ніж 100 год та, на відміну від низькотемпературного каталізатора окиснення СО, який містить нанодисперсне золото на різних оксидних носіях [23-25], його показники не знижувалися в присутності вологи, або  $\text{CO}_2$  в реакційній суміші. Більш того,

виявилось, що каталізатор ефективно працює в окисненні CO при присутності надлишку водню в реакційній суміші [22], температура повного перетворення CO незначно змінюється (82 °C), в той час, як температура початку окиснення водню становить 95 °C (рис. 4). Таким чином, даний каталізатор може бути ефективно застосований для очищення водню від домішок CO, з використанням H<sub>2</sub> в паливних комірках.



**Рис. 4.** Термопрограмована реакція (суміш 1 об. % CO, 50 об. % H<sub>2</sub>, 10 об. % O<sub>2</sub>, інше Ar) з мас-спектрометричним аналізом продуктів на Cu-Ce-O каталізаторі після механохімічної обробки: 1 - CO, 2 - CO<sub>2</sub>, 3 - H<sub>2</sub>, 4 - H<sub>2</sub>O, 5 - O<sub>2</sub>

#### в) Каталізатори на металічних носіях

З легкої руки В.М. Власенка відділ проводив дослідження по синтезу нанесених оксидних каталізаторів на металічних носіях та їх використанню в різних процесах. Ці каталізатори привертають увагу не тільки своєю стійкістю до температури і механічних дій, але й високою теплопровідністю (зняття перегрівів) та можливістю досить легкої зміни форми (сітчасті або фольгові), в залежності від форми реактора, тоді як, для керамічного носія, його форма заздалегідь визначається місцем використання. Ще однією особливістю, при використанні металевих носіїв, на яку звертав увагу В.М. Власенко, є можливість безпосереднього нагріву каталізатора (наприклад, електричним струмом), замість нагріву реакційного потоку, в якому, основну масу складає повітря, а не реагент, тобто виникає перспектива проведення реакції в енергозберезувальному режимі.

В якості методу синтезу каталізаторів на металічних носіях було застосовано низькотемпературну іонну імплантацію, коли йони металів не тільки покривають поверхню носія, але й частково інтеркалюються в приповерхневий шар носія формуючи проміжний шар, що фактично забезпечує їх високу механічну стійкість (відсутність відшарування активних компонентів від поверхні носія при зміні форми) [26, 27]. При цьому було встановлено, що в результаті імплантації міцність поверхні каталізатора збільшується у порівнянні з вихідним носієм (фольгою з нержавіючої сталі 12X18H10T - НС), а температурна обробка синтезованого композиту на повітрі з метою одержання оксиду активного металу, лише незначно зменшує його механічну міцність (табл. 2) [26-29]. Одержані експериментальні дані було підтверджено теоретичними розрахунками, проведеними з використанням програм SRIM-2012, Gwyddion, RIO [30, 31]. Методом атомно силової мікроскопії було показано, що імплантація металів в поверхневому шарі

веде до зміни їх шорсткості та утворення вторинних макропор в поверхневому шарі [27-29], що веде до збільшення питомої поверхні на два порядки (у вихідної фольги питома поверхня практично не відрізняється від її геометричної поверхні). Це дозволяє використовувати синтезовані методом іонної імплантації композити в якості носіїв при нанесенні інших елементів з водних та неводних розчинів з одержанням каталізаторів та сенсорів [28, 29, 32-35].

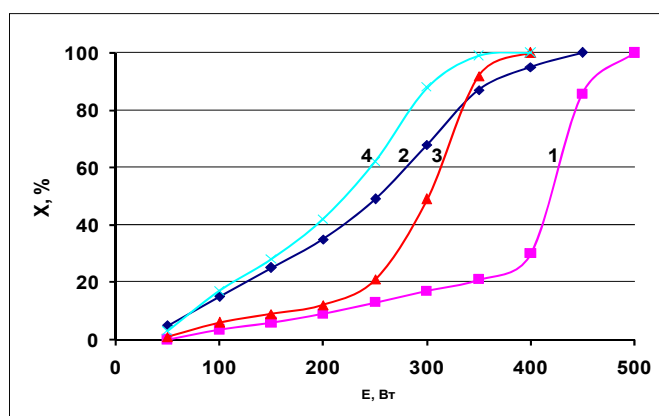
**Таблиця 2.** Механічна міцність (ММ, ГПа) поверхневого шару композитів на нержавіючій сталі (НС)

Зразок	НС	Cr/НС	Ti/НС	Al/НС	Mo/НС	Ti/НС/ox*	Al/НС/ox*
ММ	1.7	2.1	5.3	5.7	6.8	4.1	3.7

\*ox – після окиснення на повітрі при 600 °С

Методом рентгено-фотоелектронної спектроскопії, вперше в світовій літературі, було встановлено, що при синтезі композитів методом іонної імплантації на поверхні одержаних композитів, в залежності від природи імпланту, можуть утворюватися оксидні, нітридні, оксинітридні сполуки металу. При цьому, відбувається інтеркаляція азоту (супроводжуючий газ) в структуру вихідного металічного носія, а глибина його впровадження значно більша ніж іонів металів [27, 30-32].

Дослідження каталітичних властивостей синтезованих композитів дозволило встановити їх високу активність в процесі окиснення метану [28, 32], при цьому імплантований зразок Pd/Ni/НС незначно поступається по своїм показникам зразку Pd/Ni/Al/НС, синтезованому плазмохімічним методом, при низьких концентраціях метану в реакційній суміші (температура повного перетворення близько 560 °С) і в той же час показує значно кращі показники при підвищеній концентрації метану в реакційній суміші. Одночасно встановлено, що повне перетворення СО, навіть у присутності в реакційній суміші парів води, досягається при 350 °С, що дозволяє рекомендувати даний каталізатор для застосування в газових турбінах чи каталітичних горілках при спаленні метану без наявності СО у викидних газах. Було показано високу ефективність Ni/Al/НС каталізатора в процесі парової конверсії етанолу [28, 32] при значному виході водню (82 %) та відсутності СО в продуктах. Це дозволяє використовувати даний каталізатор для одержання водню з відновлюваної сировини (етанолу) з прямим його використанням в паливних комірках без додаткового очищення від СО.



**Рис. 5.** Термічний розклад етанолу до водню в залежності від потужності електричного струму при проведенні реакції в традиційному режимі при нагріві реакційної суміші ((1, 2) та при нагріві електричним струмом каталізатора (3, 4). Каталізатори: Ni/НС (1, 3), Mo/Ti/Al/НС (2, 4)

Дослідження електротехнічних властивостей композитів на нержавіючій сталі дозволило встановити, що температура на їх поверхні на 80-100 °С при пропусканні електричного струму вища, ніж на поверхні стандартної ніхромової спіралі для нагрівних приладів. Більш того, було показано, що при подачі повітря в зону нагріву (обдув спіралі) різниця температур на користь синтезованого методом іонної імплантації композиту ще більша і сягає 130-150 °С [28, 29, 36]. Це дозволило рекомендувати використовувати дані композити замість стандартних нагрівних елементів в побутових електротехнічних виробках з суттєвою економією електричної енергії.

З іншого боку, встановлений факт достатньо ефективного нагріву електричним струмом синтезованих композитів дозволив реалізувати ідею В.М. Власенка про реалізацію каталітичної реакції при безпосередньому нагріві електричним струмом власне каталізатора, а не нагрів всієї реакційної суміші, де основну масу має повітря. Було показано, що при безпосередньому нагріві каталізатора електричним струмом процес окиснення метану та термічного розкладу етанолу до водню (рис. 5) реалізується при меншій потужності електричного струму [28, 29].

### **Фотокаталітичні процеси знешкодження шкідливих речовин в воді**

Після переведення до відділу групи фотохімії, якою керував Є.І. Капінус, у відділі достатньо широко розпочалися дослідження процесів фотокаталітичної деградації різних шкідливих речовин у водному середовищі. Є.І. Капінус свої роботи узагальнив в статтях (наприклад, [37-40]) та двох монографіях [41, 42]. Після нього цей напрямок продовжила Т.А. Халявка, роботи якої було присвячено модифікації відомого фотокаталізатора  $\text{TiO}_2$  з метою підвищення його активності в процесах деградації шкідливих домішок в воді. Було вивчено ефект введення таких домішок, як метали (La, Sn, Fe, Ce), оксиди металів ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ) на структурні характеристики одержаного каталізатора та показано, що, наприклад, введення домішки оксиду ванадію дозволяє в два рази підвищити його фотокаталітичну активність в деградації барвників сафраніну Т та родаміну В при УФ-опроміненні, а введення домішки  $\text{C}_3\text{N}_4$ , в чотири рази та одержати каталізатор активний при опроміненні видимим світлом [43-45]. В своїх подальших дослідження Т.О. Халявка детально вивчила ефект введення домішок вуглецю та сірки та їх сумісного введення на властивості диоксиду титану. Показано, що сумісне введення цих домішок веде до зменшення ширини забороненої зони та значного покращення фотокаталітичної активності в розкладі барвників у порівнянні з вихідним оксидом титану чи стандартним фотокаталізатором P25 [46-48]. Показано також, що застосування модифікованого оксиду титану веде до збільшення швидкості утворення водню з водно-етанольної суміші (наприклад, табл. 3 та [49, 50]).

**Таблиця 3.** Швидкості ( $\nu_{\text{H}_2}$ ) отримання водню

№	Кількість модифікатора, ваг. %	Зразок	$\nu_{\text{H}_2} \times 10^{-7}$ , моль/(хв·г $\text{TiO}_2$ )
1	-	$\text{TiO}_2$	3.3
2	1.69	1Sn/ $\text{TiO}_2$	5.3
3	2.29	2Sn/ $\text{TiO}_2$	6.7
4	3.77	3Sn/ $\text{TiO}_2$	3.8

Інший шлях для одержання ефективних фотокаталізаторів було обрано С.В. Халамейдою та В.В. Сидорчуком, які застосували альтернативні методи (механохімію та ультразвукову



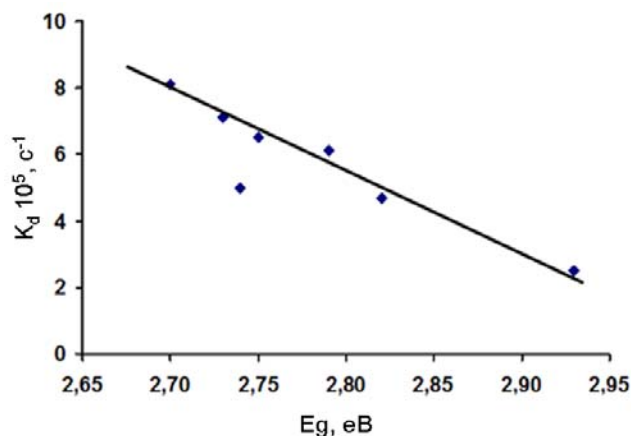
обробку) для введення в базові оксиди домішок інших металів чи синтезу подвійних оксидів. Було показано, що дані методи синтезу ведуть до утворення дефектів в структурі оксидів титану, олова, ніобію та ін., внаслідок чого збільшується поглинання видимого світла синтезованими модифікованими оксидами [51-54]. В результаті цього модифіковані оксиди набувають фотокаталітичну активність під дією видимого світла. Механохімічне та сонохімічне допування діоксидів титану та олова металами та неметалами веде до зміщення краю поглинання у видиму область та звуження ширини забороненої зони, а в результаті до підвищення фотокаталітичної активності допованих оксидів [55, 56] (деякі з одержаних даних представлені в табл. 4).

**Таблиця 4.** Результати фотокаталітичної деградації родаміну Б в водних розчинах під дією видимого опромінення

Склад фотокаталізатора	Умови синтезу *	$E_g$ , eV	$K_d \cdot 10^5$ , $c^{-1}$	Ступінь деградації **
P-25	Порівняльний зразок	3.30	1.1	32/13
TiO <sub>2</sub> пірогенний	МХО суха	3.19	6.5	78/51
TiO <sub>2</sub> допований CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	МХО суха	3.05	8.3	86/65
SnO <sub>2</sub> осаджений	Вихідний	4.19	2.9	16/5
SnO <sub>2</sub> осаджений	МХО суха	3.58	9.3	96/70
SnO <sub>2</sub> допований 1 %Ag	УЗО + ТО при 300 °C	2.59	99.7	98/75
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> осаджений	МХО суха	3.64	4.2	48/22
ZnO-SnO <sub>2</sub> суміш 1:1	МХО суха	3.20	4.8	65/40
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub> суміш 1:1	МХО суха	3.01	2.8	42/22
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub> суміш 1:1	МХО суха + ТО 500 °C	2.74	4.9	70/54
BaTiO <sub>3</sub>	МХО суха	2.86	5.0	85/46

\* МХО - механохімічна обробка, УЗО - ультразвукова обробка, ТЛ - термічна обробка

\*\* ступінь деградації оцінювався за ступенем знебарвлення (в чисельнику) та ступенем мінералізації - за зменшенням вмісту органічного вуглецю (в знаменнику)

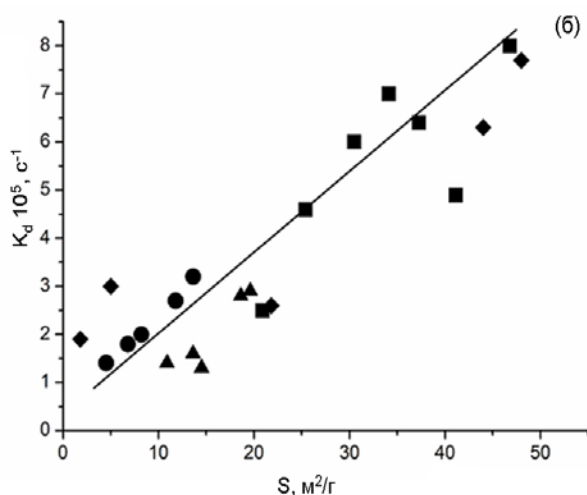


**Рис. 6.** Залежність константи швидкості фотокаталітичної деградації родаміну Б від ширини забороненої зони  $E_g$  для зразків BaTiO<sub>3</sub> синтезованих МХО в різних умовах

Було показано, що типові широкозонні напівпровідники зі структурою перовскіту, отримані механохімічним шляхом з різних вихідних речовин, а саме титанат барію та ніобат літію, теж демонструють досить високу фотокаталітичну активність в деградації родаміну Б під дією видимого світла [57-63]. При цьому, в залежності від умов синтезу, відбувається зменшення ширини забороненої зони та підвищення фотокаталітичної активності (рис. 6), одночасно, механохімічний синтез веде до утворення BaTiO<sub>3</sub> з значно підвищеним значенням питомої

поверхні, у порівнянні з традиційним твердофазним синтезом ( $2-4\text{ м}^2/\text{г}$ ), і це також супроводжується підвищенням фотокаталітичної активності (рис. 7).

Перший крок до практичного застосування наших фотокаталітичних процесів та фотокаталізаторів було зроблено Д.В. Бражником. Було створено фотокаталітичні установки з коаксіально розташованим джерелом освітлення (УФ- або видиме світло) з рециркуляцією реакційної суміші та ємністю по ній до 500 мл (рідкої фази) [64] та розпочато дослідження по деградації органічних речовин (бензолу, фенолу), медичних препаратів та гербіцидів. Створення цих установок дало можливість використовувати в якості каталізатора фрагменти фольги з імплантованим титаном (більш детально в розділі «альтернативні методи синтезу матеріалів») розмірами  $10 \times 29$  см, розташованої вздовж стінки циліндричного реактора, що при можливості одноразової деградації 50-100 ампул застарілих медпрепаратів, фактично може розглядатися як пілотна установка [29, 32, 64, 66-68]. При цьому, вона моделює реальні установки по очищенню водних стоків, де використовують скляні труби з покриттям нижньої частини діоксидом титану. Використання замінних фотокаталізаторів на фользі, для яких дуже легко змінювати розміри та форму, відкриває нові перспективи для практичного використання фото каталітичних процесів очищення води.



**Рис. 7.** Залежність константи швидкості фотокаталітичної деградації родаміну Б від питомої поверхні зразків BaTiO<sub>3</sub> одержаних методом МХО в різних умовах

### **Парціальне окиснення вуглеводнів та їх похідних (продуктивний каталіз)**

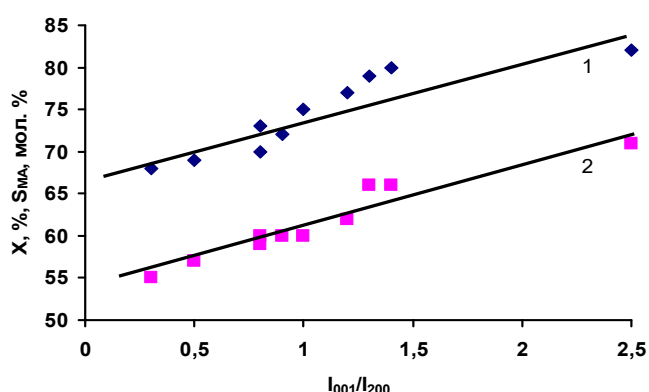
У відділі продовжилися дослідження парціального окиснення парафінових вуглеводнів, а власне *n*-бутану та *n*-пентану, в такі цінні напівпродукти органічного синтезу як малеїновий та фталевий ангідрид, які успішно проводила Українсько-Польська лабораторія з каталізу в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України. Незважаючи на те, що обидва перспективні процеси не було впроваджено в Україні, в результаті проведених в ІСПЕ НАН України досліджень було одержано ряд нових результатів відносно механізму самих процесів та синтезовано ряд нових каталізаторів, які по своїм показникам перевищують відомі закордонні промислові аналоги. Одержано значний об'єм результатів, але в цій статті буде розглянуто лише найбільш перспективні.

а) *Окиснення n-бутану.* Процес окиснення *n*-бутану до малеїнового ангідриду (світове виробництво в 2017 р. – 1.8 млн. т, при зростанні 3.7 % на рік [69]) за останні 20 років фактично

замінив стару технологію на основі бензолу в усьому світі (виключенням є незначні старі потужності в Китаї та Індії). Однак, проблемою є такий собі нонсенс, що за ці ж роки жодного поступу вперед відносно виходу базового продукту, не відбулося. Незважаючи на численні дослідження по модифікації одержання оксидного ванадій-фосфорного (VPO) каталізатора базовим методом, вони не дозволили досягти успіху і вихід залишається на рівні 56-60 мол. % [70-75]. Для підвищення продуктивності по малеїновому ангідриду в літературі з'явилися пропозиції проводити процес окиснення н-бутану з надлишком вуглеводню (традиційна реакційна суміш містить до 1.7 об. %  $C_4H_{10}$ ) [70, 71, 76-78]. Однак, як виявилось, при використанні VPO каталізатора, синтезованого традиційним методом, підвищення концентрації вуглеводню веде до суттєвого зменшення селективності по МА, його виходу (фактичного до 10 %) та продуктивності по цьому продукту. В зв'язку з цим, основні дослідження відділу було присвячено застосуванню альтернативних методів синтезу або використанню альтернативного методу на одному з етапів одержання VPO каталізатора.

**Таблиця 5.** Властивості VPO зразків, синтезованих традиційним методом з використанням  $V_2O_5$  після механохімічної обробки (в дужках час обробки в хв)

Вихідний реагент $V_2O_5$	Властивості синтезованих VPO зразків		
	Фазовий склад	$I_{001}/I_{200}$	$S_{пит.}, m^2/g$
$V_2O_5(MXO30)$	$VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$	1.4	12.6
$V_2O_5(MXO60)$	$VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$	2.5	15.7

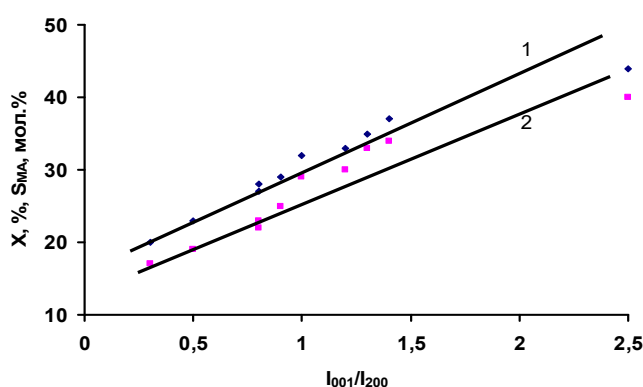


**Рис. 8.** Залежність конверсії н-бутану (1) та селективності утворення малеїнового ангідриду (2) від відносного вмісту базальної площини в VPO каталізаторі при використанні традиційної реакційної суміші (1.7 об. %  $C_4H_{10}$  в повітрі)

Так було показано, що використання попередньо обробленого механохімічним методом  $V_2O_5$ , вихідного реагенту в синтезі VPO каталізатора, при використанні традиційного методу приготування дозволяє значно спростити його (зменшити час синтезу в 5 разів, зменшити кількість органічного розчинника в 3 рази, непотрібно додатково вводити відновник). Одночасно, як показують дані табл. 5, використання механохімічно обробленого оксиду ванадію веде до збільшення відносного вмісту базальної площини (001) в активній фазі VPO каталізатора, а це відповідно веде до збільшення активності та селективності каталізатора в процесі окиснення н-бутану до малеїнового ангідриду (рис. 8) при використанні традиційної реакційної суміші (1.7 об. %  $C_4H_{10}$  в повітрі). Збільшення концентрації вуглеводню в реакційній суміші (рис. 9), у відповідності до наведеного вище, веде до зменшення активності та селективності каталізатора

(порівняння рис. 8 та рис. 9), але все одно, вихід продукту є в 1.5 рази вищим, ніж було встановлено в літературі.

Якщо враховувати, що конверсія вуглеводню (рис. 9) при підвищеному вмісті  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  в реакційній суміші не перевищує 50 %, стає можливим та економічно вигідним рецикл  $n$ -бутану, який було запропоновано в [78, 79]. Нами запропоновано інший варіант проведення процесу окиснення  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ . Після першого реактора, на вхід якого поступає суміш з надлишком вуглеводню, та виділення малеїнового ангідриду з продуктів реакції після першого реактора, газова суміш (концентрація не прореагованого  $n$ -бутану близько 1.7 об. %) поступає на другий реактор з каталізатором, на якому відбувається окиснення  $n$ -бутану. При цьому реалізується, так звана, каскадна схема проведення процесу. Сумарна продуктивність, в цьому випадку, може досягати 2.34 моль МА/(год·кг VPO), що практично в 2 рази перевищує традиційну продуктивність. В результаті проведених досліджень було одержано патенти України [80, 81].



**Рис. 9.** Залежність конверсії  $n$ -бутану (1) та селективності утворення малеїнового ангідриду (2) від відносного вмісту базальної площини в VPO каталізаторі при використанні реакційної суміші збагаченої вуглеводнем (3.5 об. %  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  в повітрі)

**Таблиця 6.** Каталітичні властивості  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2$  каталізаторів в реакції окиснення  $n$ -бутану

Атомне співвідношення V/Si (об'єм)	Окиснення $n$ -бутану ( $\text{C}_{4\text{H}_{10}} = 1.7$ об. %)			Окиснення $n$ -бутану ( $\text{C}_{4\text{H}_{10}} = 12.5$ об. %)			
	Температура реакції, °C	Конверсія $n$ -бутану, %	Селективність за МА, мол. %	Температура реакції, °C	Конверсія $n$ -бутану, %	Селективність за $\text{C}_4\text{H}_8$ , мол. %	Селективність за $\text{C}_4\text{H}_6$ , мол. %
0.08	480	34	21	540	11	15	7
0.15	450	41	29	520	23	34	14
0.20	440	48	41	500	29	42	22
0.35	450	42	32	510	27	40	25

Проблема зміни параметрів окиснення  $n$ -бутану при підвищенні його концентрації в реакційній суміші була підмічена досить давно, при дослідженні механізму цього процесу методом TAP [82] в присутності VPO каталізатора, коли було встановлено утворення ненасичених вуглеводнів  $\text{C}_4$ , як основних продуктів. Це ж було нами показано в роботі [83] для  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2$  каталізаторів, що представлено в табл. 6. Принципово, це може бути пояснено на базі механізмів окиснення  $n$ -бутану [84, 85] та бутенів [86], які базуються на міграції вуглеводневих фрагментів по поверхні каталізатора з залученням кисню від різних сусідніх груп, а при наявності значної кількості вуглеводню адсорбованого на поверхні, ця можливість блокується, тому в процесі приймають 1-2 атоми кисню, що веде власне до утворення продуктів дегідратування.

б) Окиснення *n*-пентану. Перші дослідження цього процесу [87-89] дозволили встановити, що окиснення цього вуглеводню в присутності  $(VO)_2P_2O_7$  каталізатора веде до утворення двох цікавих з практичної точки зору продуктів – малеїнового та фталевого ангідриду. Відносно останнього продукту, то зростання цін на о-ксилол, традиційну сировину виробництва фталевого ангідриду, визначило практичний інтерес, а з теоретичної точки зору цікавим було формування продукту, який містить вісім атомів вуглецю з вихідної речовини, в якій є тільки п'ять атомів вуглецю. В роботі [88] була запропонована схема утворення фталевого ангідриду через послідовне дегідрування *n*-пентану до пентену та пентадієну, з циклізацією останнього та утворенням складного темплату, який власне і окислюється до фталевого ангідриду. Дана схема викликала ряд суттєвих питань та не зовсім узгоджувалася з рядом експериментальних фактів, в результаті чого у відділі було проведено додаткові дослідження з цього питання [90-93] та запропонована принципова інша схема процесу (базується на схемі окиснення парафінів [85]), за якою на першому етапі відбувається відрив  $CH_3$ -групи та утворення олефінів  $C_4$ , а утворення фталевого ангідриду є результатом реакції Дільса-Альдера між малеїновим ангідридом та олефінами  $C_4$ . Було показано зв'язок між селективністю утворення фталевого ангідриду (ФА) та кислотністю Льюїса поверхні модифікованих домішками різних металів VPO каталізаторів (рис. 10) та запропоновано шляхи підвищення селективності та виходу ФА при окисненні *n*-пентану [93-97]. Так, в роботі [95] було показано, що використання двох послідовних реакторів, в які завантажені два різних (модифікованих домішками різних металів) VPMeO каталізатора дозволяє підвищити селективність по фталевому ангідриду до 44 %, та висунута гіпотеза про те, що можливо використати один реактор з пошаровим завантаженням цих каталізаторів. Результати дослідження показали, що такий варіант дозволяє ще підвищити селективність по фталевому ангідриду до 48 % (табл. 7) та досягти виходу цього продукту – 40 мол. % [97]. Сумарна селективність по двом ангідридам (МА + ФА) досягає 57 %, при їх сумарному виході 47 мол. %. Враховуючи різницю в цінах на традиційну сировину одержання ФА (о-ксилол) та *n*-пентан (перша в 2.5 рази вища), навіть при нижчому виході фталевого ангідриду новий процес його одержання стає економічно вигідним.

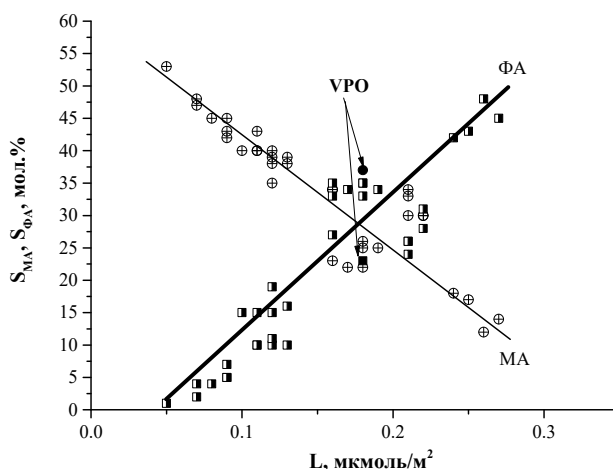
**Таблиця 7.** Співставлення результатів окиснення *n*-пентану (350 °С) при завантаженні в реактор одного за природою каталізатора та пошаровому завантаженні двох різних каталізаторів

Каталізатор		Селективність, мол. %		Вихід ФА, мол. %
Верхній шар	Нижній шар	МА	ФА	
VPtO	VPtO	54	11	9
VPbO	VPbO	11	42	34
VPtO	VPbO	9	48	40

в) Окиснення пропану. Механізм активації парафінів в присутності VPO каталізаторів, запропонований в [85], передбачав можливість підвищення виходу олефінів в реакціях окислювального дегідрування пропану, шляхом модифікації різними домішками базової каталітичної композиції. Дійсно, було встановлено [98], що введення деяких елементів в склад VPO каталізатора дозволяє при тій самій конверсії парафіну збільшити селективність утворення пропілену з 25 до 40 % (при конверсії парафіну 10 %).

Однак, в цілому показники по виходу продукту залишалися на рівні відомих з світової літератури, хіба що температура процесу була на 50-100 °С нижча. Значно перспективнішими виявилися зразки каталізаторів, які містять оксид ванадію, впроваджений в матрицю  $SiO_2$  [83]. Як

показують наведені в табл. 8 результати, в їх присутності досягається (при температурах нижче 500 °С) селективність та вихід продукту, які перевищують відомі аналоги.

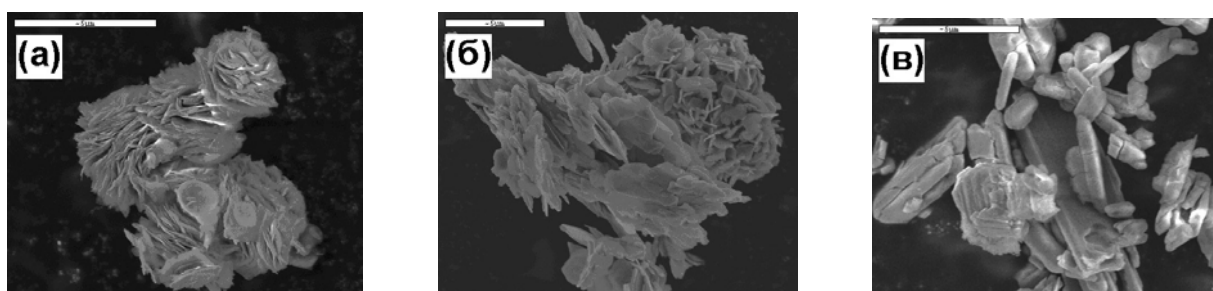


**Рис. 10.** Залежність селективності утворення малеїнового (МА) та фталевого (ФА) ангідридів від кількості кислотних центрів Льюїса на поверхні  $VPMcO$  каталізаторів

**Таблиця 8.** Каталітичні властивості  $VO_x/SiO_2$  каталізаторів в реакції окиснення пропану

Атомне співвідношення V/Si (об'єм)	Окиснення пропану			
	Температура реакції, °С	Конверсія пропану, %	Селективність за пропіленом, мол. %	Продуктивність по пропілену, г-моль/(кг <sub>кат</sub> год)
$V_2O_5$ [99]	500	5	40	0.6
0.15	460	35	43	4.5
0.20	450	41	45	5.6
0.35	470	33	37	3.7
$VO_x/MCM-41$ [100]	550	31	35	3.2

г) *Окиснення етану.* В основі досліджень процесу окиснення етану до етилену було покладено ті ж самі уявлення про активацію парафінів на поверхні VPO каталізаторів [85]. В роботах [101, 102] було показано, що введення домішок деяких елементів до базової VPO композиції дозволяє суттєво підвищити селективність утворення етилену (до 75-80 %) при конверсії етану 10 %. В цілому було показано, що дані каталізатори дозволяють досягти виходу етилену 18-19 % мол при продуктивності біля 80 г/(кг<sub>кат</sub> год). В подальшому, з метою підвищення показників процесу було застосовано подвійну механохімічну обробку при синтезі VPO каталізатора



**Рис. 11.** Морфологія зразка (SEM) VPO-каталізатора, синтезованого на основі  $V_2O_5(MXO60)$  (а) та після його MXO протягом 2 год (б), 4 год (в)

(спочатку обробляли вихідний реагент оксид ванадію, а в подальшому проводили обробку синтезованого на його основі прекурсора – полугідрата гідрофосфата ванаділу). Результатом цього є суттєва зміна морфології частинок каталізатора (рис. 11) та збільшення відносного вмісту бокової площини (220) в зразку (табл. 9). У відповідності до гіпотези [85] це веде до підвищення ефективності окислювального дегідрування етану до етилену, що показано в табл. 9. Одержані показники перевищують відомі світові аналоги, результатом чого було одержано патент України на спосіб одержання каталізатора [103].

**Таблиця 9.** Деякі властивості VPO каталізаторів, синтезованих на основі оксиду ванадію після 60 хв його МХО, після їх повторної МХО

Параметр	Час МХО синтезованого прекурсора, год				
	0	1	2	4	6
$I_{(001)}/I_{(220)}$	2.5	1.3	0.8	0.5	0.3
$S_{\text{шт}}, \text{м}^2/\text{г}$	16	17	18	22	22
$X, \%*$	19	30	58	56	48
$S_{C_2=}, \%*$	18	34	52	57	57
$Y_{C_2=}, \%*$	9	10	30	32	27

\* Окислювальне дегідрування етану при 500 °С: X - конверсія етану,  $S_{C_2=}$  - селективність по етилену,  $Y_{C_2=}$  - вихід етилену

д) *Окиснення метану.* З літератури добре відомо, що найбільш перспективні результати в селективному окисненні метану до формальдегіду було одержано на нанесених оксидних молібденових та ванадієвих каталізаторах, хоча вони не дають змоги поки що реалізувати даний процес. Нами було запропонована гіпотеза, що показники процесу можуть бути підвищені при формуванні каталізатора, йони металів якого можуть утворювати пероксидний кисень на поверхні. Нанесення на поверхню  $\text{SiO}_2$  пероксокомплексу ванадію та дослідження цього зразка в реакції окиснення метану [104] показало, що існують два максимуми утворення формальдегіду: перший - при температурі близько 300 °С і другий в районі 550 °С. Зрозуміло, що при цих дослідях пероксокомплекс ванадію руйнувався, що відображено максимумом концентрації формальдегіду. Синтезований  $\text{VSiO}$  каталізатор також демонстрував наявність низькотемпературної активності в утворенні формальдегіду, а при високих температурах він працював достатньо стабільно (без максимуму концентрації формальдегіду), хоча як виявилось, в стаціонарному процесі окиснення метану, його показники по виходу та селективності формальдегіду не перевищували відомі [105]. Вдосконалення методу синтезу ванадієвих каталізаторів дозволило одержати [83] зразки, які по своїх показниках перевищують відомі аналоги (табл. 10). Високі показники, на нашу думку, зв'язані з можливістю тетраедрично координованого ванадію в матриці оксиду кремнію адсорбувати кисень з газової фази з утворенням власне пероксидного кисню на йоні  $\text{V}^{4+}$ .

е) *Окиснення о-ксилолу у фталевий ангідрид.* Даний процес реалізовано в промисловості і він достатньо ефективно протікає в присутності  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  каталізаторів [106, 107], які одержують шляхом просочення оксиду титану розчином метаванадату амонію (промисловий каталізатор також містить ряд домішок інших елементів). Нами [108] було запропоновано новий метод синтезу каталізатора, шляхом механохімічної обробки суміші оксидів ванадію та титану в етанолі. Одержаний каталізатор дозволяв отримувати фталевий ангідрид з селективністю 87 % при 89 % конверсії о-ксилолу, тобто фактично не поступався промисловим зразкам, однак при цьому працював при температурах на 100 °С нижчих.

**Таблиця 10.** Каталітичні властивості  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2$  каталізаторів в реакції окиснення метану

Атомне співвідношення V/Si (об'єм)	Окиснення метану			
	Температура реакції, °C	Конверсія метану, %	Селективність за формальдегідом, мол. %	Продуктивність по формальдегіду, г-моль/(кг <sub>кат</sub> год)
$\text{V}_2\text{O}_5$	610	4	0	0
0.08	560	9	4	1.4
0.15	530	14	17	7.9
0.20	510	18	18	9.2
0.35	540	14	12	5.3
0.60	560	12	6	2.8
$\text{VO}_x/\text{MCM-41}$ [105]	633	10	12	4.6

ж) Окиснення бензолу в фенол молекулярним киснем. В літературі було запропоновано одержання фенолу шляхом окиснення бензолу закисом азоту [109], як альтернатива промислового процесу його одержання через ізопропілбензол. Новий процес, незважаючи на досить високі показники, має ряд недоліків, тому досі не реалізований. Нами були розпочаті дослідження синтезу каталізаторів для окиснення бензолу молекулярним киснем повітря [110], однак, хоча перші результати показали можливість його протікання, одержані дані були далекі від бажаних (вихід фенолу на рівні 4 %). Дослідження останніх років дозволили синтезувати каталізатори, які забезпечують вихід продукту до 28-30 %, що є вже значно прийнятним для практичної реалізації.

з) Окиснення етанолу в ацетальдегід. Відомо, що базовим процесом одержання ацетальдегіду є Ваккер-процес з використанням етилену в якості вихідного реагенту. Двостадійний та одностадійний Ваккер-процеси мають ряд суттєвих недоліків, тому перспективи розвитку синтезу ацетальдегіду пов'язують з реакцією окиснення етанолу і на сьогодні вже біля 30 % всіх потужностей базуються на ній [111, 112]. В результаті проведених досліджень було розроблено механохімічний та сонохімічний способи одержання молібдату цинку [113, 114], який виявився ефективним каталізатором окиснення етанолу в оцтовий альдегід (одержаний механохімічним методом незначно ефективніший ніж сонохімічний) [115, 116]. Одержані каталізатори показують високі показники при низькій температурі реакції (трохи вище 200 °C), селективність утворення ацетальдегіду складає 95-96 % при конверсії спирту 100 % (табл. 11), продуктивність каталізатора сягає 2.2 моль/(кг<sub>кат</sub> за год). Як можна побачити з даних, представлених в табл. 11, розроблені каталізатори по своїх показниках перевищують опубліковані в літературі дані.

**Таблиця 11.** Каталітичні властивості  $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3$  композиції після механохімічної обробки в реакції окиснення етанолу до оцтового альдегіду

Час обробки, год	Температура, °C	Конверсія, %	Селективність за ОА, мол. %	Вихід ОА, мол. %
2	245	98	90	88
4	190	50	100	50
	225	100	96	96
8	170	50	100	50
	205	100	95	95
$\text{Cu-Ca-Si-O}$ [117]	270	57	95	54
$\text{Ag/SrFeO}_3$ [118]	250	80	92	74



Окрім зазначених реакцій, у відділі досліджували також процеси окиснення та термічної деструкції етанолу до водню, окиснення пропану до акрилової кислоти, окиснення етану до оцтової кислоти, однак синтезовані на сьогодні каталізатори поступаються відомим аналогам.

### **Висновки**

Представлено основні результати в галузі окислювального гетерогенного каталізу, одержані в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України.

Розроблено ефективні каталізатори для процесів екологічного каталізу (селективного окиснення сірководню, окиснення СО та нейтралізації СО в надлишку водню). Показана перспектива застосування каталізаторів на металічних носіях.

Встановлена перспектива застосування альтернативних металів синтезу (механохімія, сонохімія) для синтезу ефективних фотокаталізаторів нейтралізації шкідливих домішок органічних сполук, включаючи медпрепарати та гербіциди, у водному середовищі.

Розроблено ефективні каталізатори окиснення н-бутану в малеїновий ангідрид, н-пентану у фталевий ангідрид, етану в етилен, метану в формальдегід, які по своїм параметрам перевищують відомі закордонні аналоги.

Запропоновано нові схеми процесів окиснення н-бутану в малеїновий ангідрид, при підвищеній концентрації вуглеводню, та н-пентану у фталевий ангідрид.

Розроблені каталізатори окиснення етанолу в оцтовий альдегід з показниками, які значно перевищують відомі аналоги та працюють при більш низьких температурах. Процес на цих каталізаторах є конкурентоздатним відомому Ваккер-процесу.

### **Подяка**

Автор висловлює вдячність всім співробітникам відділу окислювальних гетерогенно-каталітичних процесів, нинішнім та колишнім, за проведення експериментальних досліджень та одержані результати, та колегам з інших вітчизняних та закордонних організацій, які приймали участь в роботах.

### **Література**

1. Ставицкая С.С., Стрелко В.В. Каталитические свойства углеродных энтеросорбентов. *Теоретическая и экспериментальная химия*, 1995, **31**(2), 76–80.
2. Сергучев Ю.А., Стецюк Г.А., Стрелко В.В., Томиленко Е.И. Каталитические свойства активных углей в реакциях жидкофазного хлорирования толуола. *Теоретическая и экспериментальная химия*, 1996, **32**(6), 358–361.
3. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Петренко Т.П. Основные факторы, определяющие каталитические свойства активных углей. *Теоретическая и экспериментальная химия*, 1996, **32**(6), 336–344.
4. Ставицкая С.С. Кислотный катализ окисленными углями различного происхождения. *Український хімічний журнал*, 1997, **63**(7), 27–36.
5. Mikhalovsky S.V., Zaitsev Y.P. Catalytic properties of activated carbons. 1. Gas-phase oxidation of hydrogen sulphide. *Carbon*, 1997, **35**(9), 1367–1374.
6. Власенко В.М. Экологический катализ: монографія. – Київ: Наукова думка, 2010. – 237 с.
7. Brazhnyk D.V., Zaitsev Yu.P., Bacherikova I.V., Zazhigalov V.A., Stoch J., Kowal A. Oxidation of H<sub>2</sub>S on activated carbon KAU and influence of the surface state. *Appl. Catal. B.*, 2007, **70**(1–4), 557–566.
8. Nhut J.M., Nguen P., Pham-Huu C., Kellere N., Ledoux M.J. Carbon nanotubes as nanosized reactor for the selective oxidation of H<sub>2</sub>S into elemental sulfur. *Catalysis Today*, 2004, **91/92**, 91–97.
9. Bagreev A., Badosz T.J. A role of sodium hydroxide in the process of hydrogen sulfide adsorption/oxidation on caustic impregnated activated carbon. *Industrial Engineering Chemical Researches*, 2002, **41**(4), 672–679.

10. Brazhnyk D.V., Bacherikova I.V., Zazhigalov V.A., Kowal A. Modification of activated carbon KAU surface properties. *Chemistry Physics and Technology of Surface*, 2011, **2**(1), 41–52.
11. Герасимюк І.П., Зажигалов В.О., Лапко В.Ф., Лисенко Ф.О., Тарасенко Ю.О. Нанесені на активне вугілля Pd- і Pd, Au-каталізатори в реакціях окиснення водню та моно оксиду вуглецю. Монографія. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – Київ: КМ «Академія», 2004, **10**, 151–155.
12. Зажигалов В.А., Лапко В.Ф., Бачерикова І.В., Зайцев Ю.П., Герасимюк І.П. Каталитическая активность нанесенных на активные угли Pd- и Pd-Au- катализаторов в реакции окисления монооксида углерода. *Український хімічний журнал*, 2011, **77**(3–4), 92–98.
13. Зайцев Ю.П., Бражник Д.В., Зажигалов В.А. Влияние метода приготовления на размер частиц и каталитические свойства Co/C катализатора в реакции окисления CO. *Наносистемы, наноматериалы, Нанотехнологии*, 2004, **2**(4), 1307–1312.
14. Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Гарибян Т.А., Зажигалов В.А. Использование природных цеолитов для создания катализаторов нейтрализации газовых выбросов. 1. Глубокое окисление метанола. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*, 2008, **5**, 24–30.
15. Бражник Д.В., Зажигалов В.А., Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Гарибян Т.А. Использование природных цеолитов для создания катализаторов нейтрализации газовых выбросов. 2. Окисление CO. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*, 2009, **1**, 27–32.
16. Бражник Д.В., Зажигалов В.А., Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Гарибян Т.А. Использование природных цеолитов для создания катализаторов нейтрализации газовых выбросов. 3. Окисление метана. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*, 2009, **2**, 34–38.
17. Hutchings G.J., Scurrell M.S. Designing oxidation catalysts. Are we getting better? *CATTECH*, 2003, **7**(3), 90–103.
18. Wang C.B., Tang C.W.Q., Tsai H.C., Chien S.H. Characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over supported cobalt catalysts. *Catalysis Letters*, 2006, **107**(3–4), 223–230.
19. Yoshida H., Nakajima T., Yazawa Y., Hattori T. Support effect on methane combustion over palladium catalysts. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 2007, **71**(1), 70–79.
20. Shi C.K., Yang L.F., Wang Z.C., He X.E., Cai J.X., Li G., Wang X.S. Promotion effects of ZrO<sub>2</sub> on the Pd/HZSM-5 catalyst for low-temperature catalytic combustion of methane. *Applied Catalysis, A: General*, 2003, **243**(2), 379–388.
21. Романова І.В., Фарбун І.А., Хайнаков С.А., Кириллов С.А., Зажигалов В.А. Исследование каталитических свойств материалов на основе оксидов переходных металлов и церия. *Доповіді НАН України (Reports of Nat. Acad. Sci. Ukraine)*, 2008, **10**, 154–159.
22. Zazhigalov V.A. Effect of mechanochemical treatment on the kinetic properties of V, Mo, Ti-containing oxide systems. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2013, **49**(3), 178–184.
23. Augouropoulos G., Manzoli M., Voccuzzi F., Tabakova T., Papavasiliou J., Ionnides T., Idakiev V. Catalytic performance and characterization of Au/doped-ceria catalysts for the preferential CO oxidation reaction. *Journal of Catalysis*, 2008, **256**(2), 237–247.
24. Qiao B., Zhang J., Liu L., Deng Y. Low prepared highly effective ferric hydroxide supported gold catalysts for carbon monoxide selective oxidation in the presence of hydrogen. *Applied Catalysis, A: General*, 2008, **340**(2), 220–228.
25. Imai H., Date M., Tsubota S. Preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gas at low temperatures over Au nanoparticles supported on metal oxides. *Catalysis Letters*, 2008, **124**(1), 68–73.
26. Черный А.А., Мащенко С.В., Гончаров В.В., Зажигалов В.А. Низкотемпературная наномодификация поверхности нержавеющей стали ионными пучками. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2014, **5**(2), 190–196.
27. Zazhigalov V.O., Honcharov V.V. The formation of nanoscale coating on the 12Cr18Ni10Ti steel during ion implantation. *Metallofizika Noveishie Tekhnologii*, 2014, **36**(6), 757–766.

28. Зажигалов В.А., Гончаров В.В., Бачерикова И.В. Низкотемпературная имплантация – перспективный метод синтеза новых катализаторов и функциональных материалов. Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства: монография. – Київ: Академперіодика, 2016, 279–288.
29. Honcharov V., Zazhigalov V., Sawlowicz Z., Socha R., Gurgul J. Structural, catalytic and thermal properties of stainless steel with nanoscale surface layer. *Springer Proceeding in Physics*, 2017, **195**, 355–364.
30. Cherny A.A., Maschenko S.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.A. Nanodimension layers on stainless steel surface synthesized by ionic implantation and their simulation. *Springer Proceeding in Physics*, 2015, **157**, 203–213.
31. Nikolaieva D.Yu., Honcharov V.V., Ivashin D.Yu., Zazhigalov V.O. Use of spectroscopy and computer simulation to the study of surfaces modified by ionic implantation. *Ukrainian Journal of Physics*, 2021, **66**(6), 511–517.
32. Zazhigalov V.A., Honcharov V.V., Bacherikova I.V., Socha R., Gurgul J. Formation of nanodimensional layer of catalytically active metals on stainless steel surface by ionic implantation. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2018, **54**(2), 128–137.
33. Honcharov V., Skarha-Bandurov, Zazhigalov V., Vasilenko N. The use of ionic implantation for medical materials modifying. *Biomedical Journal Science and Technology Researches*, 2018, **11**(3), 1–3.
34. Honcharov V., Zazhigalov V. The use of ionic implantation in the synthesis nano palladium for biosensors. *International Journal of Biosensors and Bioelectronics*, 2018, **4**(3), 98–100.
35. Kryvoruchko S.O., Kryvoruchko A.O., Honcharov V.V., Zazhigalov V.O. Properties of steel modified by surface ion implantation with Mo, Ti and Al. *Ukrainian Journal of Physics*, 2022, **67**(4), 292–298.
36. Katruha A.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.O. Steel heaters with implanted titanium. *International Journal of Energy Clean Environmental*, 2016, **17**(2–4), 133–144.
37. Kapinus E.I., Viktorova T.I., Khalyavka T.A. Dependence of the rate of photocatalytic decomposition of safranin on the catalyst concentration. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2009, **45**(2), 114–117.
38. Kapinus E.I., Viktorova T.I. Kinetics of the photocatalytic degradation of methylene blue on titanium dioxide. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2010, **46**(3), 163–167.
39. Kapinus E.I. Fluorescence properties of nanosized sulphides. *Russian Journal of Physical Chemistry, A*, 2011, **85**(4), 668–671.
40. Kapinus E.I., Kamyshan S.V. Autoinhibition of photocatalytic reduction of safranin and dichromate ions at anatase. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2011, **47**(5), 311–316.
41. Капинус Е. Фундаментальные концепции в химии: монография. – Saarbrucken, Germany: LAP LAMBERT acad. Publ., 2013. – 284 с.
42. Kapinus E.I. Energy, charge and electron transfer processes in chemistry: book. – Kyiv: Akadempriodika, 2016. – 134 с.
43. Kernazhitsky L., Shymanovska V., Gavrilkov T., Naumov V., Kshnyakin V., Khalyavka T. A comparative study of optical absorption and photocatalytic properties of nanocrystalline single-phase anatase and rutile TiO<sub>2</sub> doped with transition metal cations. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, **198**, 511–519.
44. Khalyavka T.A., Tsyba N.N., Kamyshan S.V., Kapinus E.I. Synthesis and study of physicochemical, sorption, and photocatalytic properties of barium titanate - modified titania powder. *High Energy Chemistry*, 2015, **49**(4), 263–266.
45. Khalyavka T.A., Kamyshan S.V., Lysenko A.A., Trikhlev V.A. Photocatalytic degradation of safranin T and rodamine on nanoparticles of rutile modified with C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2016, **52**(4), 227–232.
46. Shapovalova M.V., Khalyavka T.A., Shcherban N.D., Khyzhun O.Y., Permyakov V.V., Shcherbakov S.N. The influence of sulfur dopants on optical, textural, structural and photocatalytic properties of titanium dioxide. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 2020, **18**(3), 681–695.

47. Khalyavka T., Bondarenko M., Shcherban N., Petrik I., Melnik A. Effect of the C and S additives on structural, optical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>. *Applied Nanoscience*, 2019, **9**(5), 695–702.
48. Shapovalova M.V., Khalyavka T.A., Khyzhun O.Y., Shcherban N.D., Permyakov V.V., Scherbakov S.N. The influence of titanium dioxide modification by sulfur and carbon on physico-chemical and photocatalytic properties. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2019, **10**(4), 377–388.
49. Khalyavka T.A., Shymanovska V.V., Manuilov E.V., Shcherban N.D., Khyzhun O.Y., Korzhak G.V., Permyakov V.V. The influence of La doping on structural, optical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> in dyes destruction and hydrogen evolution. *Springer Proceeding in Physics*, 2021, **246**, 361–380.
50. Khalyavka T.A., Shapovalova M.V., Korzhak G.V., Shcherban N.D., Khyzhun O.Y., Camyshan S.V., Permyakov V.V., Scherbakov S.N. Photocatalytic hydrogen evolution and Rifampicinum destruction in the presence of TiO<sub>2</sub>, modified with carbon by different methods. *Research in Chemistry of Intermediates*, 2022, **48**(1), 13–28.
51. Сидорчук В.В., Халамейда С.В., Skubiszewska-Zięba J., Давиденко Л.О., Зажигалов В.О. Модифікування та каталітичні властивості пентаоксиду ніобію. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2017, **8**(2), 175–193.
52. Khalameida S., Samsonenko M., Skubiszewska-Zięba J., Zakutevskyy O. Dyes catalytic degradation using modified tin (IV) oxide and hydroxide powders. *Adsorption Science and Technology*, 2017, **35**, 853–865.
53. Kucio K., Sydoruchuk V., Khalameida S., Charnas B. Mechanochemical and microwave treatment of precipitated zirconium dioxide and study of its physical-chemical, thermal and photocatalytic properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, **147**, 253–262.
54. Kucio K., Sydoruchuk V., Khalameida S., Charnas B. The effect of mechanochemical, microwave and hydrothermal modification of precipitated TiO<sub>2</sub> on its physical-chemical and photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **862**, 158011.
55. Khalameida S., Samsonenko M., Khyzhun O., Sydoruchuk V., Starchevskyy V., Charnas B., Skwarek E. Sono- and mechanochemical doping of tin dioxide with silver and its physicochemical characteristics and photocatalytic properties. *Research on Chemical Intermediates*, 2023, **49**, 121–125.
56. Khalameida S., Samsonenko M., Sydoruchuk V., Zakutevskyy O., Starchevskyy V., Lakhnik A.A. Improving the photocatalytic properties of tin dioxide doped with titanium and copper in the degradation of rhodamine B and safranin T. *Reaction Kinetics and Mechanisms of Catalysis*, 2022, **135**, 1665–1685.
57. Sydoruchuk V.V., Zazhigalov V.A., Khalameida S.V., Wiczorek-Ciurowa K. Mechanochemical synthesis of BiTiO<sub>3</sub> using different forms of TiO<sub>2</sub>. *Inorganic Materials*, 2010, **46**(10), 1126–1130.
58. Khalameida S., Sydoruchuk V., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Zazhigalov V. Synthesis, thermoanalytical, and spectroscopical studies of dispersed barium titanate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, **101**(2), 779–784.
59. Gorelov B.M., Kotenok E.V., Makhno S.V., Sidoruchuk V.V., Khalameida S.V., Zazhigalov V.A. Structure and optical and dielectric properties of barium titanate nanoparticles obtained by the mechanochemical method. *Technical Physics*, 2011, **56**(1), 83–91.
60. Khalameida S., Sydoruchuk V., Zazhigalov V., Wiczorek-Ciurowa K., Skubiszewska-Zięba J., Charnas B. The interaction between barium and titanium oxides under mechanochemical, hydrothermal and microwave treatments and properties of prepared products. *Advanced Science and Engineering Medical*, 2017, **9**(3), 235–246.
61. Zazhigalov V., Khalameida S., Sydoruchuk V., Wiczorek-Ciurowa K., Rakoczy J. Sposob wytwarzania nanoproszku tytanianu baru. *Polish Patent N 225501*. 2017. 05. 08 (ISPE NAN Ukrainy, Politechnika Krakowska PL).
62. Сидорчук В.В., Халамейда С.В., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Зажигалов В.О., Давиденко Л.О. Фото- та механокаталітична деградація сафраніну Т в присутності дисперсного ніобату літію. *Хімія, Фізика та Технологія Поверхні*, 2012, **3**(3), 265–272.
63. Khalameida S., Sydoruchuk V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Zazhigalov V. Preparation of nano-dispersed lithium niobate by mechanochemical route. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 2014, **115**(1), 579–586.

64. Sanzhak O.V., Brazhnyk D.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.A., Azimov F.A. The physical-chemical properties of Ti-containing stainless steel composites and its photoactivity. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2019, **10**(4), 410–418.
65. Санжак О.В., Бражник Д.В., Азімов Ф.А., Зажигалов В.О. Фотодеградація бензолу у водному розчині на допованому нітрогеном  $\text{TiO}_2$ , нанесеному на силікагель. *Каталіз та Нафтохімія*, 2018, **27**, 76–83.
66. Sanzhak O.V., Goncharov V.V., Brazhnyk D.V., Azimov F.A., Zazhigalov V.O. Preparation of new photocatalytic materials using ion implantation method. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2019, **671**(1), 156–163.
67. Honcharov V.V., Zazhigalov V.O., Sanzhak O.V., Azimov F.A., Brazhnyk D.V., Parlinska-Wojtan M., Drzymala E. Nanoscale photocatalytic layers with titania on stainless steel foil. *Springer Proceeding of Physics*, 2019, **222**, 121–129.
68. Sanzhak O.V., Brazhnyk D.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.O. Ti-implanted nanoscale layers for the chloramphenicol photocatalytic decomposition. *Springer Proceeding of Physics*, 2021, **263**, 103–116.
69. Обзор рынка малеинового ангидрида в России и в мире. *ИХТЦ Химические технологии*, 2019, [http://ect-center.com/blog/maleic-anhydride\\_2](http://ect-center.com/blog/maleic-anhydride_2)
70. Kourtakis K., Gai P.L. Novel microstructures and reactivity for n-butane oxidation: advances and challenges in vapor phase alkane oxidation catalysis. *Journal of Molecular Catalysis, A: Chemistry*, 2004, **220**, 93–102.
71. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Ligi S., Pierelli F., Trifiro F., Fumagali C., Mazzoni G., Monti F. VPO catalyst for n-butane oxidation to maleic anhydride: A goal achieved, or a still open challenge? *Topics in Catalysis*, 2006, **38**(1–3), 147–156.
72. Schulz C., Roy S.C., Wittich K., Naumann d'Alnoncourt R., Linke S., Stempel V.E., Frank B., Glaum R., Rosowski F.  $\alpha\text{-}(\text{V}_{1-x}\text{W}_x)\text{OPO}_4$  catalysts for the selective oxidation of n-butane to maleic anhydride. *Catalysis Today*, 2019, **333**, 113–119.
73. Védrine J.C. Revisiting active sites in heterogeneous catalysts: Their structure and their dynamic behavior. *Applied Catalysis, A: General*, 2014, **474**, 40–50.
74. Lesser D., Mestl G., Turek T. Transient behavior of vanadyl pyrophosphate catalysts during the partial oxidation of n-butane in industrial-sized, fixed bed reactors. *Applied Catalysis, A: General*, 2016, **510**, 1–10.
75. Faizan M., Zhang R., Liu R. Vanadium phosphorus oxide catalyst: Progress, development and application. *Journal Industrial Engineering Chemistry*, 2022, **110**, 27–67.
76. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Gasparini F., Mignani A., Pierelli F., Trifiro F., Fumagali C., Mazzoni G. The contribution of homogeneous and non-oxidative side reactions in the performance of vanadyl pyrophosphate catalyst for the oxidation of n-butane to maleic anhydride under hydrocarbon-rich conditions. *Catalysis Today*, 2005, **99**, 115–122.
77. Kamiya Y., Nishikawa E., Okuhara T., Hattori T. Catalytic property of vanadyl pyrophosphates for selective oxidation of n-butane at high n-butane concentrations. *Applied Catalysis, A: General*, 2001, **206**, 103–112.
78. Patience G.S., Bockrath R.E. Butane oxidation process development in a circulating fluidized bed. *Applied Catalysis, A: General*, 2010, **376**(1–2), 4–12.
79. Bertola A., Cassarino S. High productivity process to produce maleic anhydride from n-butane. *US Pat 6040460*, Pantochim S.A. - 21.03.2000.
80. Діюк О.А., Зажигалов В.О. Спосіб одержання нанесеного ванадій-фосфорного оксидного (VPO) каталізатора окиснення *n*-бутану в малеїновий ангідрид. *Пат. 121051 Україна, Патент на корисну модель (власник Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України)*. опубл. 27.11.2017р., бюл. № 22.
81. Діюк О.А., Зажигалов В.О. Спосіб одержання оксидного ванадій-фосфорного (VPO) каталізатора окиснення *n*-бутану підвищеної концентрації в малеїновий ангідрид. *Пат. 122421 Україна, Патент на корисну модель (власник Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України)*. опубл. 10.01.2018., бюл. № 01.
82. Gleaves J.T., Ebner J.R., Kuechler T.C. Temporal analysis of products (TAP) – A unique catalyst evaluation system with submillisecond time resolution. *Catalysis. Review: Science Engineering*, 1988, **30**(1), 49–116.

83. Zazhigalov V.O., Grinenko S.B., Bacherikova I.V., Diuyk O.A. Nanodispersed VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts of partial oxidation of paraffin hydrocarbons. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2022, **58**(4), 261–268.
84. Ziolkowski J., Bordes E., Courtine P. Dynamic description of the oxidation of n-butane various faces of (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in terms of crystallochemical model of active sites. *Journal of Molecular. Catalysis*, 1993, **84**(3), 307–326.
85. Zazhigalov V.A. The role of geometric factor in the selective oxidation of lower paraffins at VPO catalysts. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1999, **35**(5), 247–257.
86. Ziolkowski J., Bordes E., Courtine P. Oxidation of butane and butene on (100) face of (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: A dynamic view in terms of crystallochemical model of active sites. *Journal of Catalysis*, 1990, **122**(1), 126–150.
87. Centi G., Lopez Nieto J., Pinelli D., Trifiro F. Synthesis of phthalic and maleic anhydrides from n-pentane. I. Kinetic analysis of the reaction network. *Industrial Engineering and Chemical Researches*, 1989, **28**(4), 400–406.
88. Centi G., Pinelli D., Trifiro F., Lopez Nieto J. Synthesis of phthalic and maleic anhydrides from n-pentane: reactivity of possible intermediates and co-feeding experiments. *Studied Surface Science and Catalysis*, 1990, **55**, 635–642.
89. Zazhigalov V.A., Mikhailyuk V.D., Stoch J., Bacherikova I.V., Golovatyi V.G., Shabel'nikov V.P. Effect of chemical modification of VPO catalysts on their acid-base and catalytic properties in the oxidation of n-pentane. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1996, **32**(3), 164–166.
90. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Cheburakova E.V. The mechanism of n-pentane partial oxidation on VPO and VPBiO catalysts. *Catalysis Communication*, 2001, **2**(11-12), 375–378.
91. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V., Bacherikova I.V., Stoch J., Haber J. The n-pentane partial oxidation and catalysts for its realization. *DGMK Conference*, 2004, **3**, 265–272.
92. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V., Gansior M., Stoch J. Mechanism of phthalic anhydride formation in the oxidation of n-pentane on a vanadium-phosphorus oxide catalyst. *Kinetics and Catalysis*, 2006, **47**(4), 803–811.
93. Cheburakova E.V., Zazhigalov V.A. Reaction mechanism-based design of efficient VPO catalysts for n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> oxidation into phthalic, maleic and citraconic anhydrides. *Kinetics and Catalysis*, 2008, **49**(4), 577–586.
94. Haber J., Stoch J., Zazhigalov V.A., Bacherikova I.V., Cheburakova E.V. Selective oxidation of light alkanes on transition metal promoted vanadyl pyrophosphate (VPO) catalysts. *Polish Journal of Chemistry*, 2008, **82**(10), 1839–1852.
95. Zazhigalov V.A., Kiziun E.V. Formation of phthalic anhydride by Diels-Alder reaction during n-pentane oxidation on VPO catalysts and control the process selectivity. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2017, **53**(3), 194–198.
96. Кізюн О.В., Зажигалов В.О. Спосіб одержання ванадій-фосфорного каталізатора (VPO) окиснення n-пентану у фталевий ангідрид. *Пат. 120930 Україна, Патент на корисну модель; (власник Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України)*. опубл. 27.11.2017, Бюл. № 22.
97. Кізюн О.В., Зажигалов В.О. Спосіб одержання фталевого ангідриду окисненням n-пентану. *Пат. 121108 Україна, Патент на корисну модель (власник Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України)*. опубл. 27.11.2017, Бюл. № 22.
98. Gasior M., Gressel I., Zazhigalov V.A., Grzybowska B. Effect of additives to VPO system on its catalytic properties in oxidative dehydrogenation of propane and ethane. *Polish Journal of Chemistry*, 2003, **77**(6), 909–915.
99. Ono T., Tanaka Y., Takeuchi T., Yamamoto K. Characterization of K-mixed V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst and oxidative dehydrogenation of propane on it. *Journal of Molecular Catalysis*, 2000, **159**(2), 293–300.
100. Pena M.L., Dejoz A., Fornes V., Rey F., Vazquez M.I., Lopez Nieto J.M. V-containing MCM-41 and MCM-48 catalysts for the selective oxidation of propane in gas phase. *Applied Catalysis, A: General*, 2001, **209**(1–2), 155–164.
101. Solsona B., Zazhigalov V.A., Lopez Nieto J.M., Bacherikova I.V., Diyuk E.A. Oxidative dehydrogenation of ethane on promoted VPO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **249**(1), 81–92.

102. Діюк О.А., Зажигалов В.О., Бачерикова І.В., Лопес Ніето Ж.М. Модифікування структури і поверхні VPO-вмісного каталізатора реакції окислювального дегідрування етану. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – Київ: КМ Академія, 2004, **10**, 114–117.
103. Діюк О.А., Зажигалов В.О. Спосіб одержання оксидного ванадій-фосфорного каталізатора (VPO) окислювального дегідрування етану в етилен. *Пат. 121744 Україна, Патент на корисну модель (власник Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України)*. опубл. 11.12.2017, Бюл. № 23.
104. Grinenko S.B., Zazhigalov V.A., Zaitsev Yu.P., Stoch J. Hydrothermal synthesis VSiO catalysts selective in partial hydrocarbon oxidation. *4<sup>th</sup> World Congress of Oxidation Catalysis*. Berlin: Dechema e.V. 2001, **1**, 73–76.
105. Berndt H., Martin A., Bruckner A., Schreier E., Muller D., Kosslick H., Wolf G.-U., Lucke B. Structure and catalytic properties of VO<sub>x</sub>/MCM materials for the partial oxidation of methane to formaldehyde. *Journal of Catalysis*, 2000, **191**(2), 384–392.
106. Nikolov V., Klissurski D., Anastasov A. Phthalic anhydride from o-xylene catalysis: Science and engineering. *Catalysis Review – Science and Engineering*, 1991, **33**(3–4), 319–374.
107. Grzybowska-Swierkosz B. Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons. *Applied Catalysis, A: General*, 1997, **157**(1–2), 263–310.
108. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Kharlamov A.I., Marino A., Depero L., Bacherikova I.V. Mechanochemical preparation of V-Ti-O catalysts for o-xylene low temperature oxidation. *Studied Surface Science and Catalysis*, 2000, **130**, 1805–1810.
109. Panov G.I., Uriarte A.K., Rodkin M.A., Sobolev V.I. Generation of active oxygen species on solid surfaces. Opportunity for novel oxidation technologies over zeolites. *Catalysis Today*, 1998, **41**(4), 365–385.
110. Zazhigalov V.A., Khalameida S.V., Zaitsev Yu.P., Bacherikova I.V. Direct benzene oxidation to phenol by molecular oxygen of modified MoO<sub>3</sub>. *4<sup>th</sup> World Congress on Oxidation Catalysis*. Berlin: Dechema e.V. 2001, **1**, 291–297.
111. <https://www.statista.com/statistics/1245235/acetalddehyde-market-volume-worldwide/>
112. <https://ihsmarkit.com/products/acetalddehyde-chemical-economics-handbook.html>
113. Сачук О.В., Зажигалов В.О. Механохімічний спосіб одержання нанорозмірних стержнів β-ZnMoO<sub>4</sub>. *Пат. 116067 Україна. Патент на корисну модель (власник Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України)*. опубл. 10.05.2017, Бюл. № 9.
114. Сачук О.В., Зажигалов В.О. Старчевський В.Л. Сонохімічний спосіб одержання нанорозмірної фази α-ZnMoO<sub>4</sub>. *Пат. 117264 Україна. Патент на корисну модель (власник Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України)*. опубл. 26.06.2017, Бюл. № 12.
115. Zazhigalov V.A., Wiczorek-Ciurawa K, Sachuk O.V., Diyuk O.A., Bacherikova I.V. Mechanochemical synthesis of nanodispersed molybdenum oxide catalysts. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2018, **54**(4), 225–234.
116. Zazhigalov V.O., Sachuk O.V., Diyuk O.A., Kopachevska N.S., Starchevskyy V.L., Kurmach M.M. The effect of ultrasonic treatment on the physical-chemical properties of ZnO/MoO<sub>3</sub> system. *Springer Proceeding in Physics*, 2018, **221**, 153–166.
117. Segawa A., Nakashima A., Nojima R., Yoshida N., Okamoto M. Acetaldehyde production from ethanol by eco-friendly non-chromium catalysts consisting of copper and calcium silicate. *Industrial Engineering and Chemical Researches*, 2018, **57**(35), 11852–11867.
118. Gebers J.C., Kasim A.F.B.A., Fulham G.J., Kwong K.Y., Marek E.J. Production of acetaldehyde via oxidative dehydrogenation of ethanol in a chemical looping setup. *ACS Engineering Au*, 2023, **3**(3), 184–194.

## References

1. Stavitskaya S.S., Strelko V.V. Kataliticheskie svoistva uglerodnykh enterosorbentov. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1995, **31**(2), 76–80. [in Russian].

2. Serguchev Yu.A., Stetsuyk G.A., Strelko V.V., Tomilenko E.I. Kataliticheskie svoistva aktivnykh uglej v reaktsiyakh zhidkofaznogo khloririvaniya toluola. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1996, **32**(6), 358–361. [in Russian].
3. Stavitskaya S.S., Tarkovskaya I.A., Petrenko T.P. Osnovnye factory opredelyayustchie kataliticheskie svoistva aktivnykh uglej. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1996, **32**(6), 336–344. [in Russian].
4. Stavitskaya S.S. Kislotnyj kataliz okislennymi uglyami razlichnogo proiskhozhdeniya. *Ukrainskyy khimichnyi Zhurnal*, 1997, **63**(7), 27–36. [in Russian].
5. Mikhailovsky S.V., Zaitsev Y.P. Catalytic properties of activated carbons. 1. Gas-phase oxidation of hydrogen sulphide. *Carbon*, 1997, **35**(9), 1367–1374.
6. Vlasenko V.M. Ekologicheskij kataliz. – Kiev: Naukova dumka, 2010. – 237 p.
7. Brazhnyk D.V., Zaitsev Yu.P., Bacherikova I.V., Zazhigalov V.A., Stoch J., Kowal A. Oxidation of H<sub>2</sub>S on activated carbon KAU and influence of the surface state. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **70**(1–4), 557–566.
8. Nhut J.M., Nguyen P., Pham-Huu C., Kellere N., Ledoux M.J. Carbon nanotubes as nanosized reactor for the selective oxidation of H<sub>2</sub>S into elemental sulfur. *Catalysis Today*, 2004, **91/92**, 91–97.
9. Bagreev A., Bandoz T.J. A role of sodium hydroxide in the process of hydrogen sulfide adsorption/oxidation on caustic impregnated activated carbon. *Industrial Engineering Chemical Researches*, 2002, **41**(4), 672–679.
10. Brazhnyk D.V., Bacherikova I.V., Zazhigalov V.A., Kowal A. Modification of activated carbon KAU surface properties. *Chemistry Physics and Technology of Surface*, 2011, **2**(1), 41–52.
11. Gerasimiyuk I.P., Zazhigalov V.A., Lapko V.F., Lysenko F.O., Tarasenko Yu.O. Naneseni na aktyvne vugillya Pd- I Pd, Au – katalizatory v reaktsiyakh okisnennya vodnyu ta mono oksydu vyglytsyu. *Khimiya, Fizika ta Tekhnologiya Poverkhni*: monograph. – Kyiv: KM «Akademiya», 2004, **10**, 151–155. [in Ukrainian].
12. Zazhigalov V.A., Lapko V.F., Bacherikova I.V., Zaitsev Yu.P., Gerasimiyuk I.P. Kataliticheskaya aktivnost' nanesennykh na aktivnye ugli Pd- I Pd-Au katalizatorov v reaktsii okisleniya monooksida ugleroda. *Ukrainskyy Khimichny Zhurnal*, 2011, **77**(3–4), 92–98. [in Russian].
13. Zaitsev Yu.P., Brazhnyk D.V., Zazhigalov V.A. Vliyanie metoda prigotovleniya yf razmer chastits I kataliticheskie svoistva Co/C katalizatora v reaktsii okisleniya CO. *Nanosistemy, nanomaterialy, nanotekhnologii*, 2004, **2**(4), 1307–1312. [in Russian].
14. Grigoryan R.R., Vartikyan L.A., Garibyan T.A., Zazhigalov V.A. Ispol'zovanie prirodnykh ceolitov dlya sozdaniya katalizatorov neitralizatsii gazovykh vybrosov. 1. Glubokoe okislenie metanola. *Energotekhnologii i resursosberezhnie*, 2008, **5**, 24–30. [in Russian].
15. Brazhnyk D.V., Zazhigalov V.A., Grigoryan R.R., Vartikyan L.A., Garibyan T.A. Ispol'zovanie prirodnykh ceolitov dlya sozdaniya katalizatorov neitralizatsii gazovykh vybrosov. 2. Okislenie CO. *Energotekhnologii I resursosberezhnie*, 2009, **1**, 27–32. [in Russian].
16. Brazhnyk D.V., Zazhigalov V.A., Grigoryan R.R., Vartikyan L.A., Garibyan T.A. Ispol'zovanie prirodnykh ceolitov dlya sozdaniya katalizatorov neitralizatsii gazovykh vybrosov. 3. Okislenie metana. *Energotekhnologii I resursosberezhnie*, 2009, **2**, 34–38. [in Russian].
17. Hutchings G.J., Scurrill M.S. Designing oxidation catalysts. Are we getting better? *CATTECH*, 2003, **7**(3), 90–103.
18. Wang C.B., Tang C.W.Q., Tsai H.C., Chien S.H. Characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over supported cobalt catalysts. *Catalysis Letters*, 2006, **107**(3–4), 223–230.
19. Yoshida H., Nakajima T., Yazawa Y., Hattori T. Support effect on methane combustion over palladium catalysts. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 2007, **71**(1), 70–79.
20. Shi C.K., Yang L.F., Wang Z.C., He X.E., Cai J.X., Li G., Wang X.S. Promotion effects of ZrO<sub>2</sub> on the Pd/HZSM-5 catalyst for low-temperature catalytic combustion of methane. *Applied Catalysis, A: General*, 2003, **243**(2), 379–388.
21. Romanova I.V., Farbun I.A., Khainakov S.A., Kirillov S.A., Zazhigalov V.A. Issledovanie kataliticheskikh svoistv materialov na osnove oksidov perekhodnykh metallov i ceriya. Dopovidi NAN Ukrainy (Reports of Nat. Acad. Sci. Ukraine), 2008, **10**, 154–159. [in Russian].



22. Zazhigalov V.A. Effect of mechanochemical treatment on the kinetic properties of V, Mo, Ti-containing oxide systems. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2013, **49**(3), 178–184.
23. Augouropoulos G., Manzoli M., Boccuzzi F., Tabakova T., Papavasiliou J., Ionnides T., Idakiev V. Catalytic performance and characterization of Au/doped-ceria catalysts for the preferential CO oxidation reaction. *Journal of Catalysis*, 2008, **256**(2), 237–247.
24. Qiao B., Zhang J., Liu L., Deng Y. Low prepared highly effective ferric hydroxide supported gold catalysts for carbon monoxide selective oxidation in the presence of hydrogen. *Applied Catalysis, A: General*, 2008, **340**(2), 220–228.
25. Imai H., Date M., Tsubota S. Preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gas at low temperatures over Au nanoparticles supported on metal oxides. *Catalysis Letters*, 2008, **124**(1), 68–73.
26. Chernyi A.A., Mastchenko S.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.A. Nizkotemperaturnaya nanomodifikaciya poverkhnosti nerzhaveyustchei stali ionnymi puchkami. *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, 2014, **5**(2), 190–196. [in Russian].
27. Zazhigalov V.O., Honcharov V.V. The formation of nanoscale coating on the 12Cr18Ni10Ti steel during ion implantation. *Metallofizika Noveishie Tekhnologii*, 2014, **36**(6), 757–766.
28. Zazhigalov V.A., Honcharov V.V., Bacherikova I.V. Nizkotemperaturnaya implantaciya – perspektivnyi metod sinteza novykh katalizatorov i funkcional'nykh materialov. *Fundamental'nye problemy sozdaniya novykh vestchestv i materialov khimicheskogo proizvodstva*. – Kyiv: Akadempriodika, 2016, 279–288.
29. Honcharov V., Zazhigalov V., Sawlowicz Z., Socha R., Gurgul J. Structural, catalytic and thermal properties of stainless steel with nanoscale surface layer. *Springer Proceeding in Physics*, 2017, **195**, 355–364.
30. Cherny A.A., Maschenko S.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.A. Nanodimension layers on stainless steel surface synthesized by ionic implantation and their simulation. *Springer Proceeding in Physics*, 2015, **157**, 203–213.
31. Nikolaieva D.Yu., Honcharov V.V., Ivashin D.Yu., Zazhigalov V.O. Use of spectroscopy and computer simulation to the study of surfaces modified by ionic implantation. *Ukrainian Journal of Physics*, 2021, **66**(6), 511–517.
32. Zazhigalov V.A., Honcharov V.V., Bacherikova I.V., Socha R., Gurgul J. Formation of nanodimensional layer of catalytically active metals on stainless steel surface by ionic implantation. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2018, **54**(2), 128–137.
33. Honcharov V., Skarha-Bandurov, Zazhigalov V., Vasilenko N. The use of ionic implantation for medical materials modifying. *Biomedical Journal Science and Technology Researches*, 2018, **11**(3), 1–3.
34. Honcharov V., Zazhigalov V. The use of ionic implantation in the synthesis nano palladium for biosensors. *International Journal of Biosensors and Bioelectronics*, 2018, **4**(3), 98–100.
35. Kryvoruchko S.O., Kryvoruchko A.O., Honcharov V.V., Zazhigalov V.O. Properties of steel modified by surface ion implantation with Mo, Ti and Al. *Ukrainian Journal of Physics*, 2022, **67**(4), 292–298.
36. Katruha A.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.O. Steel heaters with implanted titanium. *International Journal of Energy Clean Environmental*, 2016, **17**(2–4), 133–144.
37. Kapinus E.I., Viktorova T.I., Khalyavka T.A. Dependence of the rate of photocatalytic decomposition of safranin on the catalyst concentration. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2009, **45**(2), 114–117.
38. Kapinus E.I., Viktorova T.I. Kinetics of the photocatalytic degradation of methylene blue on titanium dioxide. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2010, **46**(3), 163–167.
39. Kapinus E.I. Fluorescence properties of nanosized sulphides. *Russian Journal of Physical Chemistry, A*, 2011, **85**(4), 668–671.
40. Kapinus E.I., Kamyshan S.V. Autoinhibition of photocatalytic reduction of safranin and dichromate ions at anatase. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2011, **47**(5), 311–316.
41. Kapinus E.I. Fundamental'nye koncepcii v khimii: monograph. – Saarbrucken, Germany: LAP LAMBERT acad. Publ., 2013. – 284 p.

42. Kapinus E.I. Energy, charge and electron transfer processes in chemistry: book. – Kyiv: Akadempriodika, 2016. – 134 p.
43. Kernazhitsky L., Shymanovska V., Gavrilko T., Naumov V., Kshnyakin V., Khalyavka T. A comparative study of optical absorption and photocatalytic properties of nanocrystalline single-phase anatase and rutile TiO<sub>2</sub> doped with transition metal cations. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, **198**, 511–519.
44. Khalyavka T.A., Tsyba N.N., Kamyshan S.V., Kapinus E.I. Synthesis and study of physicochemical, sorption, and photocatalytic properties of barium titanate - modified titania powder. *High Energy Chemistry*, 2015, **49**(4), 263–266.
45. Khalyavka T.A., Kamyshan S.V., Lysenko A.A., Trikhlev V.A. Photocatalytic degradation of safranin T and rodamine on nanoparticles of rutile modified with C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2016, **52**(4), 227–232.
46. Shapovalova M.V., Khalyavka T.A., Shcherban N.D., Khyzhun O.Y., Permyakov V.V., Shcherbakov S.N. The influence of sulfur dopants on optical, textural, structural and photocatalytic properties of titanium dioxide. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 2020, **18**(3), 681–695.
47. Khalyavka T., Bondarenko M., Shcherban N., Petrik I., Melnik A. Effect of the C and S additives on structural, optical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>. *Applied Nanoscience*, 2019, **9**(5), 695–702.
48. Shapovalova M.V., Khalyavka T.A., Khyzhun O.Y., Shcherban N.D., Permyakov V.V., Scherbakov S.N.. The influence of titanium dioxide modification by sulfur and carbon on physico-chemical and photocatalytic properties. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2019, **10**(4), 377–388.
49. Khalyavka T.A., Shymanovska V.V., Manuilov E.V., Shcherban N.D., Khyzhun O.Y., Korzhak G.V., Permyakov V.V. The influence of La doping on structural, optical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> in dyes destruction and hydrogen evolution. *Springer Proceeding in Physics*, 2021, **246**, 361–380.
50. Khalyavka T.A., Shapovalova M.V., Korzhak G.V., Shcherban N.D., Khyzhun O.Y., Kamyshan S.V., Permyakov V.V., Scherbakov S.N. Photocatalytic hydrogen evolution and Rifampicinum destruction in the presence of TiO<sub>2</sub>, modified with carbon by different methods. *Research in Chemistry of Intermediates*, 2022, **48**(1), 13–28.
51. Sydoruk V.V., Khalameida S.V., Skubiszewska-Zięba J., Davidenko L.O., Zazhigalov V.O. Modyfikuvannya ta katalitychni vlastyvoli pentaoksydu niobiyu. *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, 2017, **8**(2), 175–193. [in Ukrainian].
52. Khalameida S., Samsonenko M., Skubiszewska-Zięba J., Zakutevskyy O. Dyes catalytic degradation using modified tin (IV) oxide and hydroxide powders. *Adsorption Science and Technology*, 2017, **35**, 853–865.
53. Kucio K., Sydoruk V., Khalameida S., Charnas B. Mechanochemical and microwave treatment of precipitated zirconium dioxide and study of its physical-chemical, thermal and photocatalytic properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, **147**, 253–262.
54. Kucio K., Sydoruk V., Khalameida S., Charnas B. The effect of mechanochemical, microwave and hydrothermal modification of precipitated TiO<sub>2</sub> on its physical-chemical and photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **862**, 158011.
55. Khalameida S., Samsonenko M., Khyzhun O., Sydoruk V., Starchevskyy V., Charnas B., Skwarek E. Sono – and mechanochemical doping of tin dioxide with silver and its physicochemical characteristics and photocatalytic properties. *Research on Chemical Intermediates*, 2023, **49**, 121–125.
56. Khalameida S., Samsonenko M., Sydoruk V., Zakutevskyy O., Starchevskyy V., Lakhnik A.A. Improving the photocatalytic properties of tin dioxide doped with titanium and copper in the degradation of rhodamine B and safranin T. *Reaction Kinetics and Mechanisms of Catalysis*, 2022, **135**, 1665–1685.
57. Sydoruk V.V., Zazhigalov V.A., Khalameida S.V., Wiczorek-Ciurowa K. Mechanochemical synthesis of BiTiO<sub>3</sub> using different forms of TiO<sub>2</sub>. *Inorganic Materials*, 2010, **46**(10), 1126–1130.

58. Khalameida S., Sydorhuk V., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Zazhigalov V. Synthesis, thermoanalytical, and spectroscopical studies of dispersed barium titanate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, **101**(2), 779–784.
59. Gorelov B.M., Kotenok E.V., Makhno S.V., Sidorchuk V.V., Khalameida S.V., Zazhigalov V.A. Structure and optical and dielectric properties of barium titanate nanoparticles obtained by the mechanochemical method. *Technical Physics*, 2011, **56**(1), 83–91.
60. Khalameida S., Sydorhuk V., Zazhigalov V., Wieczorek-Ciurowa K., Skubiszewska-Zięba J., Charmas B. The interaction between barium and titanium oxides under mechanochemical, hydrothermal and microwave treatments and properties of prepared products. *Advanced Science and Engineering Medical*, 2017, **9**(3), 235–246.
61. Zazhygalov V., Khalameida S., Sydorhuk V., Wiechorek-Ciurowa K., Rakoczy J. Sposob wytwarzania nanoproszku tytanianu baru. *Polish Patent N 225501*. 2017. 05. 08 (ISPE NAN Ukrainy, Politechnika Krakowska PL).
62. Sydorhuk V.V., Khalameida S.V., Skubiszewska-Zieba J., Leboda R., Zazhigalov V.O., Davidenko L.O. Foto- ta mekhanokatalitychna degradaciya safraninu T v prysutnosti dyspersnogo niobatu lityu. *Khimia, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, 2012, **3**(3), 265–272. [in Ukrainian].
63. Khalameida S., Sydorhuk V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Zazhigalov V. Preparation of nano-dispersed lithium niobate by mechanochemical route. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 2014, **115**(1), 579–586.
64. Sanzhak O.V., Brazhnyk D.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.A., Azimov F.A. The physical-chemical properties of Ti-containing stainless steel composites and its photoactivity. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2019, **10**(4), 410–418.
65. Sanzhak O.V., Brazhnyk D.V., Azimov F.A., Zazhigalov V.A. Fotodegradaciya benzolu u vodnomu rozchyni na dopovanomu nitrogenom TiO<sub>2</sub>, nanesenom u silikagel'. *Kataliz I Naftokhimia*, 2018, **27**, 76–83. [in Ukrainian].
66. Sanzhak O.V., Goncharov V.V., Brazhnyk D.V., Azimov F.A., Zazhigalov V.O. Preparation of new photocatalytic materials using ion implantation method. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2019, **671**(1), 156–163.
67. Honcharov V.V., Zazhigalov V.O., Sanzhak O.V., Azimov F.A., Brazhnyk D.V., Parlinska-Wojtan M., Drzymala E. Nanoscale photocatalytic layers with titania on stainless steel foil. *Springer Proceeding of Physics*, 2019, **222**, 121–129.
68. Sanzhak O.V., Brazhnyk D.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.O. Ti-implanted nanoscale layers for the chloramphenicol photocatalytic decomposition. *Springer Proceeding of Physics*, 2021, **263**, 103–116.
69. Obzor rynku maleinowego anhidrida v rosi i v mire. *IKhTC Khimicheskie tekhnologii*. 2019. [http://ect-center.com/blog/maleic-anhydride\\_2](http://ect-center.com/blog/maleic-anhydride_2)
70. Kourtakis K., Gai P.L. Novel microstructures and reactivity for n-butane oxidation: advances and challenges in vapor phase alkane oxidation catalysis. *Journal of Molecular Catalysis, A: Chemistry*, 2004, **220**, 93–102.
71. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Ligi S., Pierelli F., Trifiro F., Fumagali C., Mazzoni G., Monti F. VPO catalyst for n-butane oxidation to maleic anhydride: A goal achieved, or a still open challenge? *Topics in Catalysis*, 2006, **38**(1–3), 147–156.
72. Schulz C., Roy S.C., Wittich K., Naumann d'Alnoncourt R., Linke S., Stempel V.E., Frank B., Glaum R., Rosowski F.  $\alpha_{II}-(V_{1-x}W_x)OPO_4$  catalysts for the selective oxidation of n-butane to maleic anhydride. *Catalysis Today*, 2019, **333**, 113–119.
73. Védrine J.C. Revisiting active sites in heterogeneous catalysts: Their structure and their dynamic behavior. *Applied Catalysis, A: General*, 2014, **474**, 40–50.
74. Lesser D., Mestl G., Turek T. Transient behavior of vanadyl pyrophosphate catalysts during the partial oxidation of n-butane in industrial-sized, fixed bed reactors. *Applied Catalysis, A: General*, 2016, **510**, 1–10.
75. Faizan M., Zhang R., Liu R. Vanadium phosphorus oxide catalyst: Progress, development and application. *Journal Industrial Engineering Chemistry*, 2022, **110**, 27–67.

76. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Gasparini F., Mignani A., Pierelli F., Trifiro F., Fumagali C., Mazzoni G. The contribution of homogeneous and non-oxidative side reactions in the performance of vanadyl pyrophosphate catalyst for the oxidation of n-butane to maleic anhydride under hydrocarbon-rich conditions. *Catalysis Today*, 2005, **99**, 115–122.
77. Kamiya Y., Nishikawa E., Okuhara T., Hattori T. Catalytic property of vanadyl pyrophosphates for selective oxidation of n-butane at high n-butane concentrations. *Applied Catalysis, A: General*, 2001, **206**, 103–112.
78. Patience G.S., Bockrath R.E. Butane oxidation process development in a circulating fluidized bed. *Applied Catalysis, A: General*, 2010, **376**(1–2), 4–12.
79. Bertola A., Cassarino S. High productivity process to produce maleic anhydride from n-butane. *US Pat 6040460*, Pantochim S.A. - 21.03.2000.
80. Diyuk O.A., Zazhigalov V.O. Sposib oderzhannya nanesenogo vanadii-fosfornogo oksidnogo (VPO) katalizatora okisleniya n-butana v maleinovy anhydride. Pat. 121051 Ukraina, Patent na kotysnu model'. Vlasnyk Instytut sorbcii to problem endoekologii NAN Ukrainy. Opubl. 27.11.2017, bul. N 22. [in Ukrainian].
81. Diyuk O.A., Zazhigalov V.O. Sposib oderzhannya oksidnogo vanadii-fosfornogo (VPO) katalizatora okisneniya n-butanu pidvystchenoi koncentracii v maleinovy anhydride. Pat. 122421 Ukraina, Patent na kotysnu model'. Vlasnyk Instytut sorbcii to problem endoekologii NAN Ukrainy. Opubl. 10.01.2018, bul. N 01. [in Ukrainian].
82. Gleaves J.T., Ebner J.R., Kuechler T.C. Temporal analysis of products (TAP) – A unique catalyst evaluation system with submillisecond time resolution. *Catalysis. Review: Science Engineering*, 1988, **30**(1), 49–116.
83. Zazhigalov V.O., Grinenko S.B., Bacherikova I.V., Diyuk O.A. Nanodispersed VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts of partial oxidation of paraffin hydrocarbons. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2022, **58**(4), 261–268.
84. Ziolkowski J., Bordes E., Courtine P. Dynamic description of the oxidation of n-butane various faces of (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in terms of crystallochemical model of active sites. *Journal of Molecular. Catalysis.*, 1993, **84**(3), 307–326.
85. Zazhigalov V.A. The role of geometric factor in the selective oxidation of lower paraffins at VPO catalysts. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1999, **35**(5), 247–257.
86. Ziolkowski J., Bordes E., Courtine P. Oxidation of butane and butene on (100) face of (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: A dynamic view in terms of crystallochemical model of active sites. *Journal of Catalysis*, 1990, **122**(1), 126–150.
87. Centi G., Lopez Nieto J., Pinelli D., Trifiro F. Synthesis of phthalic and maleic anhydrides from n-pentane. 1.Kinetic analysis of the reaction network. *Industrial Engineering and Chemical Researches*, 1989, **28**(4), 400–406.
88. Centi G., Pinelli D., Trifiro F., Lopez Nieto J. Synthesis of phthalic and maleic anhydrides from n-pentane: reactivity of possible intermediates and co-feeding experiments. *Studied Surface Science and Catalysis*, 1990, **55**, 635–642.
89. Zazhigalov V.A., Mikhailyuk V.D., Stoch J., Bacherikova I.V., Golovaty V.G., Shabel'nikov V.P. Effect of chemical modification of VPO catalysts on their acid-base and catalytic properties in the oxidation of n-pentane. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1996, **32**(3), 164–166.
90. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Cheburakova E.V. The mechanism of n-pentane partial oxidation on VPO and VPBiO catalysts. *Catalysis Communication*, 2001, **2**(11–12), 375–378.
91. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V., Bacherikova I.V., Stoch J., Haber J. The n-pentane partial oxidation and catalysts for its realization. *DGMK Conference*, 2004, **3**, 265–272.
92. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V., Gansior M., Stoch J. Mechanism of phthalic anhydride formation in the oxidation of n-pentane on a vanadium-phosphorus oxide catalyst. *Kinetics and Catalysis*, 2006, **47**(4), 803–811.
93. Cheburakova E.V., Zazhigalov V.A. Reaction mechanism-based design of efficient VPO catalysts for n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> oxidation into phthalic, maleic and citraconic anhydrides. *Kinetics and Catalysis*, 2008, **49**(4), 577–586.
94. Haber J., Stoch J., Zazhigalov V.A., Bacherikova I.V., Cheburakova E.V. Selective oxidation of light alkanes on transition metal promoted vanadyl pyrophosphate (VPO) catalysts. *Polish Journal of Chemistry*, 2008, **82**(10), 1839–1852.

95. Zazhigalov V.A., Kiziun E.V. Formation of phthalic anhydride by Diels-Alder reaction during n-pentane oxidation on VPO catalysts and control the process selectivity. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2017, **53**(3), 194–198.
96. Kiziun O.V., Zazhigalov V.O. Sposib oderzhannya vanadii-fosfornogo katalizatora (VPO) okisnennya n-pentanu u ftalevyi anhydride. Pat. 120930 Ukraina, Patent na kotysnu model'. Vlasnyk Instytut sorbcii to problem endoekologii NAN Ukrainy. Opubl. 27.11.2017, bul. N 22. [in Ukrainian].
97. Kiziun O.V., Zazhigalov V.O. Sposib oderzhannya ftalevogo anhidridu okisnenniam n-pentanu. Pat. 121108 Ukraina, Patent na kotysnu model'. Vlasnyk Instytut sorbcii to problem endoekologii NAN Ukrainy. Opubl. 27.11.2017, bul. N 22.
98. Gasior M., Gressel I., Zazhigalov V.A., Grzybowska B. Effect of additives to VPO system on its catalytic properties in oxidative dehydrogenation of propane and ethane. *Polish Journal of Chemistry*, 2003, **77**(6), 909–915.
99. Ono T., Tanaka Y., Takeuchi T., Yamamoto K. Characterization of K-mixed V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst and oxidative dehydrogenation of propane on it. *Journal of Molecular Catalysis*, 2000, **159**(2), 293–300.
100. Pena M.L., Dejoz A., Fornes V., Rey F., Vazquez M.I., Lopez Nieto J.M. V-containing MCM-41 and MCM-48 catalysts for the selective oxidation of propane in gas phase. *Applied Catalysis, A: General*, 2001, **209**(1–2), 155–164.
101. Solsona B., Zazhigalov V.A., Lopez Nieto J.M., Bacherikova I.V., Diyuk E.A. Oxidative dehydrogenation of ethane on promoted VPO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **249**(1), 81–92.
102. Diyuk O.A., Zazhigalov V.A., Bacherikova I.V., Lopez Nieto J.M. Modyfikuvannya struktury I poverkhni VPO-vmisnogo katalizatora reakcii oksylyval'nogo dehidruvannya etanu. *Khimiya, fizyka ta tekhnologiya poverkhni*. – Kyiv: Akademiya, 2004, **10**, 114–117. [in Ukrainian].
103. Diyuk O.A., Zazhigalov V.O. Sposib oderzhannya oksidnogo vanadii-fosfornogo (VPO) katalizatora oksylyval'nogo dehidruvannya etanu v etilen. Pat. 121744 Ukraina, Patent na kotysnu model'. Vlasnyk Instytut sorbcii to problem endoekologii NAN Ukrainy. Opubl. 11.12.2017, bul. N 23. [in Ukrainian].
104. Grinenko S.B., Zazhigalov V.A., Zaitsev Yu.P., Stoch J. Hydrothermal synthesis VSiO catalysts selective in partial hydrocarbon oxidation. *4<sup>th</sup> World Congress of Oxidation Catalysis*. Berlin: Dechema e.V, 2001, **1**, 73–76.
105. Berndt H., Martin A., Bruckner A., Schreier E., Muller D., Kosslick H., Wolf G.-U., Lucke B. Structure and catalytic properties of VO<sub>x</sub>/MCM materials for the partial oxidation of methane to formaldehyde. *Journal of Catalysis*, 2000, **191**(2), 384–392.
106. Nikolov V., Klissurski D., Anastasov A. Phthalic anhydride from o-xylene catalysis: Science and engineering. *Catalysis Review – Science and Engineering*, 1991, **33**(3–4), 319–374.
107. Grzybowska-Swierkosz B. Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons. *Applied Catalysis, A: General*, 1997, **157**(1–2), 263–310.
108. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Kharlamov A.I., Marino A., Depero L., Bacherikova I.V. Mechanochemical preparation of V-Ti-O catalysts for o-xylene low temperature oxidation. *Studied Surface Science and Catalysis*, 2000, **130**, 1805–1810.
109. Panov G.I., Uriarte A.K., Rodkin M.A., Sobolev V.I. Generation of active oxygen species on solid surfaces. Opportunity for novel oxidation technologies over zeolites. *Catalysis Today*, 1998, **41**(4), 365–385.
110. Zazhigalov V.A., Khalameida S.V., Zaitsev Yu.P., Bacherikova I.V. Direct benzene oxidation to phenol by molecular oxygen of modified MoO<sub>3</sub>. *4<sup>th</sup> World Congress on Oxidation Catalysis*. Berlin: Dechema e.V, 2001, **1**, 291–297.
111. <https://www.statista.com/statistics/1245235/acetalddehyde-market-volume-worldwide/>
112. <https://ihsmarkit.com/products/acetalddehyde-chemical-economics-handbook.html>
113. Sachuk O.V., Zazhigalov V.O. Mekhanokhimichni sposib oderzhannya nanorozmirnykh sterzhniv β-ZnMoO<sub>4</sub>. Pat. 116067 Ukraina, Patent na kotysnu model'. Vlasnyk Instytut sorbcii to problem endoekologii NAN Ukrainy. Opubl. 10.05.2017, bul. N 09. [in Ukrainian].

114. Sachuk O.V., Zazhigalov V.O., Starchevskyy V.L. Sonokhimichnyi sposib oderzhannya nanorozmirnoi fazy  $\alpha$ -ZnMoO<sub>4</sub>. Pat. 117264 Ukraina, Patent na kotysnu model'. Vlasnyk Instytut sorbcii to problem endoekologii NAN Ukrainy. Opubl. 26.06.2017, bul. N 12.
115. Zazhigalov V.A., Wieczorek-Ciurowa K., Sachuk O.V., Diyuk O.A., Bacherikova I.V. Mechanochemical synthesis of nanodispersed molybdenum oxide catalysts. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2018, **54**(4), 225–234.
116. Zazhigalov V.O., Sachuk O.V., Diyuk O.A., Kopachevska N.S., Starchevskyy V.L., Kurmach M.M. The effect of ultrasonic treatment on the physical-chemical properties of ZnO/MoO<sub>3</sub> system. *Springer Proceeding in Physics*, 2018, **221**, 153–166.
117. Segawa A., Nakashima A., Nojima R., Yoshida N., Okamoto M. Acetaldehyde production from ethanol by eco-friendly non-chromium catalysts consisting of copper and calcium silicate. *Industrial Engineering and Chemical Researches*, 2018, **57**(35), 11852–11867.
118. Gebers J.C., Kasim A.F.B.A., Fulham G.J., Kwong K.Y., Marek E.J. Production od acetaldehyde via oxidative dehydrogenation of ethanol in a chemical looping setup. *ACS Engineering Au*, 2023, **3**(3), 184–194.

Надійшла до редакції 14.08.2023 р.

## Development of oxidation heterogeneous catalysis in Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine

Valery O. Zazhigalov

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

In this publication the results of heterogeneous catalytic processes of different nature compounds oxidation in productive and ecological catalysis obtained in Institute for Sorption and Problems of Endoecology NAS of Ukraine during last 30-years are summarized. The problems of effective catalysts synthesis for these reactions and development of nontraditional preparation methods to catalysts technology are considered. The results obtained in investigation of saturated hydrocarbons (methane, ethane, propane, butane, pentane) partial oxidation in valuable products (formaldehyde, ethylene, propylene, maleic and phthalic anhydrides) are presented. The mechanisms of paraffins hydrocarbons transformation are presented. New approaches to effective catalysts preparation, which based on alternative methods (mechanochemistry, sonochemistry, barothermal synthesis, ionic implantation) using, for these processes are shown and the comparison of results obtained on synthesis catalysts with known literature data was realized. It was established that in most cases the catalysts prepared by us are more effective in different processes that known analogous catalysts.

New schemes of maleic anhydride production in excess of n-butane in reaction mixture and phthalic anhydride from n-pentane with two catalysts in catalytic bed were proposed.

The process of ethanol oxidation to acetaldehyde was studied and very effective catalysts for this process realization were proposed.

The synthesis of the catalysts for environment protection (total oxidation of H<sub>2</sub>S, CO and CO in hydrogen excess) is considered and it was shown that the developed catalysts don't give in activity foreign analogues. The results obtained at catalysts preparation for photocatalytic degradation of different organic compounds, including herbicides and medical substances, in water medium are presented. The positive effects of the catalysts synthesis by nontraditional methods (mechanochemistry and sonochemistry) for effective photocatalysts preparation are shown. The new perspective directions of catalytic oxidation processes and methods of the catalysts preparations are presented.

**Keywords:** heterogeneous oxidation catalysis, photocatalysis, catalysts, paraffin hydrocarbons, ethanol