

УДК 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2023.34.031>

Дослідження по гетерогенному кислотно-основному каталізу в Інституті сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України

Володимир В. Брей

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

В хронологічному порядку описано результати досліджень відділу гетерогенного кислотно-основного каталізу ІСПЕ НАНУ в 2003-2023 роках. Вони стосуються синтезу, вивчення та застосування твердих суперкислот ($H_0 < -12$) WO_3/ZrO_2 , WO_3/ZrO_2-SiO_2 , $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$, $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$, як каталізаторів, зокрема в крекінгу вакуумного газойлю, реакціях алкілування ізобутану ізобутанолом, ацилювання толуолу, олігомеризації тетрагідрофурану, ацилювання метил-третбутилового етеру. Роботи фундаментального характеру стосуються встановлення кореляцій між силою кислотних центрів каталізатора і його активності, зокрема, в реакції дегідратації C_2-C_4 спиртів, та пошуку кореляцій між здатністю первинних і вторинних спиртів до дегідрування та окиснення і їх хімічними зсувами $\delta(R^{17}OH)$ та $\delta(R^{13}COH)$. Вперше було виміряно значення функції кислотності Гаммета за підвищених (до 200 °C) температур для ряду твердих кислот. Зокрема для Н-У фожазиту, H_0 досягає суперкислотних значень при 160 °C.

З 2010 року основна увага приділяється каталітичній конверсії відновлювальної сировини, переважно біоспиртів (етанол, гліцерин) та C_6 вуглеводів, в такі продукти органічного синтезу, як етилацетат, 1,1 дітоксиетан, н-бутанол, пропіленгліколь, алкіл лактати, лактид, гліколід. Спільно з ТОВ «Виробнича група Техінсервіс» розроблено нові процеси одержання етилацетату, 1,1 дітоксиетану, н-бутанолу з біоетанолу та рацемічного лактиду з гліцерину, а також розроблено нові технології одержання пропілен оксиду з пропілену та пероксиду водню (НРРОа-процес); паро фазного гідрування піролізної C_{4-5} фракції; прямого високо-температурного хлорування етилену до вініл хлориду для Калуського «Карпатнафтохім». НРРОа установку (2000 т/рік) було запущено на «Карпатнафтохімі» в 2020 році.

Ключові слова: гетерогенний каталіз, тверді кислоти, біоетанол, гліцерин, алкіл лактати, лактид, пропілен оксид, бутанол

Дослідження в напрямку гетерогенного кислотно-основного каталізу розпочалися в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України з 2003 року. Тоді до Інституту перейшла група науковців з Інституту хімії поверхні НАН України, і було створено відділ гетерогенного кислотного-основного каталізу, який очолив д.х.н. В.В. Брей. На той час в Інституті вже працювала досить потужна група каталітиків на чолі з член-кореспондентом НАН України В.М. Власенком – засновником напрямку «екологічний каталіз» та професором В.О. Зажигаловим, який займався переважно окислювальним каталізом.

Тематично, в хронологічному порядку, наші 20-річні результати по кислотно-основному каталізу можна представити таким чином: тверді суперкислоти; кореляції кислотності і активності оксидів; каталітичні перетворення біоспиртів та вуглеводів; розробка промислових каталітичних процесів. Слід сказати, що засновник Інституту і його перший директор в 1991-2017 роках академік НАН України В.В. Стрелко зразу доброзичливо поставився до тематики створеного відділу і постійно цікавився результатами його роботи.

Суперкислоти

Спочатку основна увага приділялась синтезу та тестуванню суперкислотного вольфраматвмісного діоксиду цирконію. Слід відмітити оригінальний полімер-темплатний спосіб

одержання суперкислотного WO_3/ZrO_2 ($H_0 \geq -14.52$; $W : \text{Zr} = 1 : 8$, ат.) з застосуванням полівінілового спирту, що дозволяє зберігати високу питому поверхню зразків у $150 \text{ м}^2/\text{г}$ після їх кальцинування при $700\text{-}750 \text{ }^\circ\text{C}$ (О.В. Мележик, С.В. Прудіус) [1-5]. Такий WO_3/ZrO_2 каталізатор виявився ефективним в реакціях гідроізомеризації *n*-гексану за температур $230\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}/3.0 \text{ МПа}$ та парофазного нітрування бензолу при $170 \text{ }^\circ\text{C}$ [6-7]. Також він виявився придатним для рідиннофазного бензолування анізолу і толуолу бензойним ангідридом при $110\text{-}140 \text{ }^\circ\text{C}$ [8], та для олігомеризації тетрагідрофурану при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ до ацетату політетраметилепоксида, як гнучкого сегменту в поліізоціанатних полімерах [9-10]. Очевидно, його можна застосувати для знешкодження NO_x газів в присутності аміаку за високих температур.

Важливим етапом виявився золь-гель синтез змішаного оксиду цирконію і кремнію $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ($\text{Zr} : \text{Si} = 1 : 2$, ат.) з високою кислотністю ($H_0 \geq -11.35$) [11]. Зокрема, на його основі було одержано суперкислотний $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ оксид з питомою поверхнею $250 \text{ м}^2/\text{г}$ [12].

Результати по синтезу та дослідженню суперкислотних оксидів на основі ZrO_2 з запропонованою будовою їх Люїсових (L) кислотних центрів узагальнено в огляді [13].

Висококислотний $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ оксид було успішно застосовано нами для алкілування ізобутану ізобутанолом ($210 \text{ }^\circ\text{C}/1.1 \text{ МПа}$) для одержання високооктанових C_8 вуглеводородів [14-17] та крекінгу вакуумного газойлю [18-20]. Останній відноситься до крупнотожаних світових процесів з щорічною переробкою на рівні 10^9 т газойлю в бензин та дизельне паливо. Тому підвищення виходу крекінг-бензину навіть на 1-3 % дає значний економічний ефект. Традиційно застосовують алюмосилікатні каталізатори крекінгу. Ми розробили цирконій-силікатний каталізатор на основі концентрату циркона ZrSiO_4 з вітчизняного Малишевського родовища [19], який продукує на 5-6 % більше бензину, ніж промисловий каталізатор Petromax 50, завдяки його більш високій кислотності (табл. 1, [20]) (С.В. Прудіус, О.І. Іншина, К.М. Хоменко).

Таблиця 1. Effect of catalyst on gas oil cracking at $500 \text{ }^\circ\text{C}$ and $\text{WHSV} = 4 \text{ h}^{-1}$ [20]

Catalyst	[HB] (mmol g ⁻¹)	$H_{0 \text{ max}}$	Conversion X (%) [*]	GasC _{≤4} (%)	Coke(%)	Gasoline (%) EBP = 200 °C	Residual gasoil > 200 °C (%)
Zr ₅₀ Si ₅₀	1.0	-8.2	68.9	14.5	7.8	46.6	31.1
Zr ₃₃ Si ₆₇	1.7	-11.35	69.3	10.3	8.0	51.0	30.7
Zr ₂₅ Si ₇₅	1.5	-8.2	64.9	14.4	4.6	45.9	35.1
Zr ₂₀ Si ₈₀	1.4	-8.2	63.5	10.2	5.2	48.1	36.5
Zr ₅₀ Si ₅₀ -Z ^{**}	0.7	-8.2	64.5	11.6	5.9	47.0	35.5
Zr ₃₃ Si ₆₇ -Z ^{**}	1.4	-11.35	66.2	12.1	7.7	46.4	33.8
Zr ₃₅ Si ₅₃ Al ₁₂	1.4	-14.52	65.1	10.1	8.5	46.5	34.9
Zr ₂₄ Si ₇₂ Al ₄	1.3	-13.16	69.6	16.5	6.2	46.9	30.4
Zr ₃₆ Si ₅₃ Al ₁₁ -Z ^{**}	1.2	-13.16	69.9	12.4	9.2	48.3	30.1
IAC ^{***}	0.7	-8.2	57.9	13.8	4.1	40.0	42.1

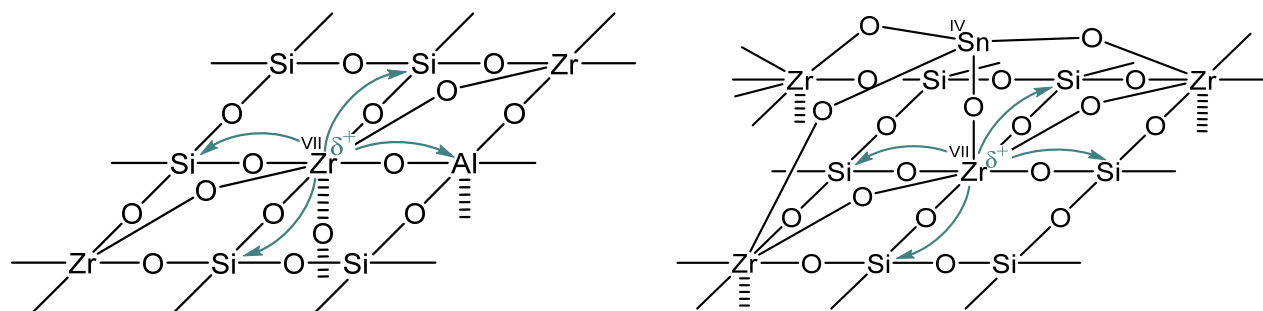
*X = 100 % - residual gasoil, %

**samples prepared from zircon

***industrial aluminosilicate catalyst

Заслугове на увагу також застосування висококислотного $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ каталізатора в таких в незвичайних реакціях як ацилювання метил-третбутилового етеру (МТВЕ) ацетангідридом до трет-бутилацетату та метилацетату [21], переетерікація МТВЕ з етанолом до етил-третбутилового етера [22] та переацеталізація 1,1-діетоксиетану з *n*-бутанолом [23].

Пізніше, в 2015 році ми повернулися до синтезу твердих кислот на основі бінарного ZrO_2 - SiO_2 оксиду. Було знайдено, що при допуванні ZrO_2 - SiO_2 іонами алюмінію та олова сила кислотних центрів потрійних ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 та ZrO_2 - SiO_2 - SnO_2 оксидів підвищується на три порядки до $H_0 \geq -14.52$ [24-28]. Показано, що концентраційне поле утворення суперкислотних центрів обмежується вмістом катіонів $12 \leq Zr^{4+} \leq 39$, $48 \leq Si^{4+} \leq 72$, $3 \leq Al^{3+} \leq 31$, ат. % та $10 \leq Zr^{4+} \leq 35$, $50 \leq Si^{4+} \leq 53$, $5 \leq Sn^{4+} \leq 40$, ат. %) [25, 26]. Дослідження цих потрійних оксидів методами ІЧ, УФ-vis, фото-електронної спектроскопії та твердотільного Al^{27} , ^{29}Si , ^{119}Sn ЯМР дозволяє сказати, що їх суперкислотність обумовлена утворенням координаційно-ненасичених іонів цирконію як сильних кислотних центрів Льюїса:



Моделі суперкислотних L-центрів на поверхні потрійних ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 та ZrO_2 - SiO_2 - SnO_2 оксидів [28]

Суперкислотний ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 ефективно каталізує олігомеризацію тетрагідрофурану в присутності оцтового ангідриду з 68 % виходом ацетату політетраметиленоксида при 40 °C [24], а ZrO_2 - SiO_2 - SnO_2 – ацилування толуолу оцтовим ангідридом при 150 °C з практично 100 % селективністю по *p*-метилацетофенону [27]. Зважаючи на доступність вихідних реагентів (тетраетоксисилан, оксихлорид або оксинітрат цирконію, хлорид олова (IV), нітрат алюмінію), та відносну простоту золь-гель синтезу, вказані потрійні оксиди мають перспективу для практичного застосування.

Кореляції кислотність-активність оксидів

В 2003-2009 роках було виконано цикл робіт фундаментального характеру щодо встановленню кореляцій між силою кислотних центрів каталізатора і його активності в тестових реакціях крекінгу кумолу, дегідратації C2-C4 спиртів, трансформації 2-метил-3-бутин-2-ола [29-33]. Основою для встановлення цих кореляцій стало багаторічне використання десорбційної мас-спектрометрії для дослідження активних центрів поверхні оксидів з застосуванням методу термопрограмованої реакції (ТПР спектри) або десорбції (ТПД спектри). Було встановлено, що при зниженні сили кислотних центрів від $H_0 = -16.0$ для суперкислотного SO_4^{2-}/ZrO_2 до $H_0 = -3.0$ (алюмоаеросил) температура максимальної швидкості деструкції адсорбованого кумолу на пропілен і бензол підвищується від 90 до 300 °C, і спостерігається лінійна залежність між H_0 і енергією активації цієї реакції [29].

ТПР спектри дегідратації аліфатичних C2-C4 спиртів на H-β цеоліті і WO_3/ZrO_2 показали, що максимуми швидкості утворення відповідних олефінів зсуваються від 100 до 220 °C в наступному порядку 2-бутанол < і-пропанол < і-бутанол < н-бутанол < н-пропанол < етанол. Така здатність спиртів до дегідратації корелює з їх спорідненістю до протону РА. Чим вище значення

РА, тим нижча температура дегідратації спирту і, відповідно, енергія активації цієї реакції E_a (кДж/моль) = 569 – 0.6 РА [30].

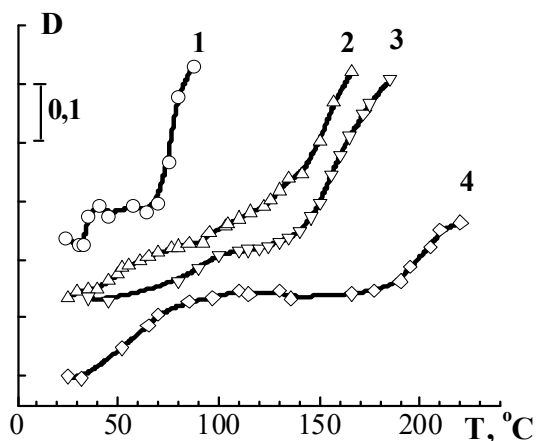


Рис. 1. Temperature dependence of optical density of absorption bands for protonated indicator forms on the HY surface: 1 - anthraquinon (370 nm); 2 - p-nitrotoluene (375 nm); 3 - 1-chlor-3-nitrobenzene (360 nm); 4 - 1,3,5-trichlorbenzene (360 nm) [34]

Одним з важливих наших досягнень можна вважати вимірювання значень функції кислотності Гаммета H_0 для оксидів за підвищених температур [34-36] (Д.В. Шістка). Для цього реєстрували електронні УФ-вид спектри дифузного відбиття, наприклад, HY-фожазиту с адсорбованими гамметовськими індикаторами в діапазоні 250-710 нм з використанням вакуумної кварцової кювети з обігрівом таблетки цеоліту. Це дало змогу зареєструвати спектри при поступовому підвищенні температури зразка. Залежності зміни оптичної густини, наприклад, протонованої форми 1,3,5-трихлорбензолу ($pK_a = -16.1$) при 360 нм від температури в інтервалі 20-230 °С дали змогу вперше визначити значення H_0 для Н-У за підвищених температур. Концентрація протонованих форм індикаторів збільшуються від температури по закону $[BH^+] \sim \exp(-\Delta H_R/RT)$, де $\Delta H_R > 0$ ентальпія ендотермічного процесу переносу протона $SH + B \leftrightarrow S^- + BH^+$ (рис. 1). Сила кислотних центрів Н-фожазиту лінійно підвищуються з температурою $H_0 = -(3.9 + 0.06 T)$ і досягає суперкислотних значень $H_0 < -16$ при $T > 200$ °С [34] (рис. 2), що достатньо для протонування, наприклад, ацетангідриду.

Лінійна залежність H_0 від T означає, що віртуальна активність протонів SH-центрів експоненціально зростає з підвищенням температури, оскільки за визначенням $H_0 \equiv -\lg(a_{H^+} f_B / f_{BH^+}) = pK_{BH^+} - \lg[BH^+]/[B]$.

Пізніше за цією методикою була виміряна кислотність змішаного ZrO_2-SiO_2 за підвищених температур ($H_0 \leq -14.5$ при $T \geq 85$ °С) [35] та основність $La_2O_3 - ZrO_2$ оксидів [36].

Вперше було введено поняття функції основності Н- твердого тіла, так як і кислотності H_{0s} для центрів на поверхні оксидів [31], хоча запропоновано близько 400 функцій кислотності. Визначення H_0 для HY та WO_3/ZrO_2 за підвищених температур дозволило знайти «правильну» кореляцію між рівноважною та кінетичною кислотністю цих каталізаторів в реакції дезалкілування кумолу $\lg k = \text{const} - \alpha H_0$ з близьким до 1 значенням $\alpha = 0.8$, де k – константа швидкості реакції при 130 та 200 °С [32].

Пізніше в 2016-2019 роках було знайдено корисні лінійні кореляції між енергіями активації (температурами) дегідрування спиртів на мідному каталізаторі і хімічним зсувом δ ($R^{17}OH$) [37] та температурами окиснення спиртів на церій-оксидному каталізаторі і хімічними зсувами δ ($R^{13}COH$)

[38]. Основою цих кореляцій стали мас-спектрометричні ТПР профілі дегідрування первинних і вторинних спиртів на $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі та літературні дані щодо хімічних зсувів цих спиртів на ядрах ^{17}O та відповідно ТПР спектри окиснення цих спиртів на $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі і

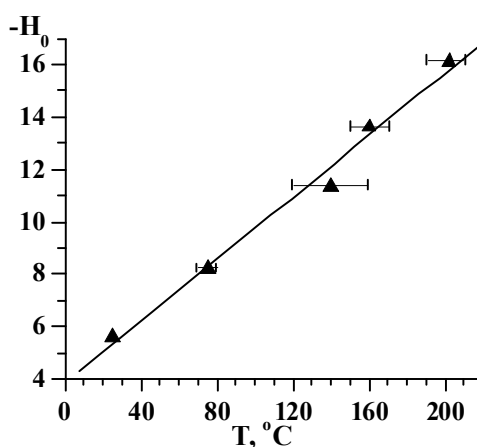
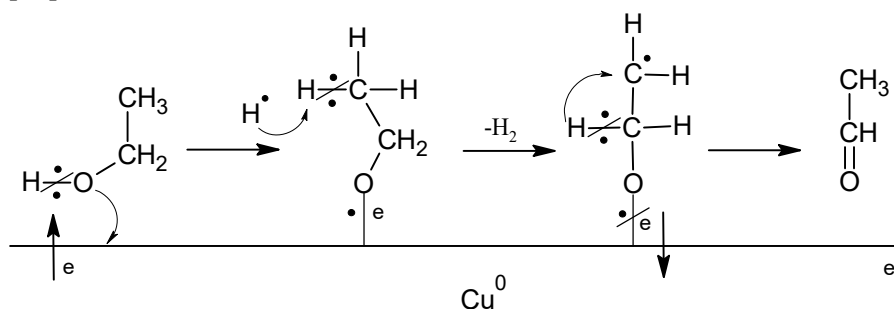


Рис. 2. H_0 values for B-sites of HY at different temperatures [34]

літературні хімічні зсуви спиртів на ядрах ^{13}C . Зокрема, показано, що здатність спиртів до дегідрування з утворенням відповідних альдегідів і кетонів в інтервалі 110-210 °C знижується в порядку 1-фенілетанол \geq 2-бутанол > циклогексанол > і-пропанол > метоксипропанол-2 \geq н-бутанол > етанол \geq і-бутанол > н-пропанол >> тетрагідрофурфу-риловий спирт. В такому ж порядку зменшуються значення δ (R^{17}OH) від 42.6 м.ч. для 1-фенілетанолу до -11.4 м.ч. для тетрагідрофурфурулу, що відображає підвищення електронної густини на атомах ^{17}O . Тобто, чим менша електронна густина на атомах кисню молекули спирту, тим легше він дегідується на металічній міді. Запропонований механізм дегідрування спиртів на кластерах металічної міді Cu^0 передбачає обмін атому водню ОН-групи на електрон з зони провідності міді, далі атом водню атакує зв'язок $\text{H}-\text{C}_\beta$ з виділенням H_2 і утворенням перехідної структури з не спареним електроном на C_β атомі. Потім кисень віддає «позичений» електрон міді з утворенням ацетальдегіду відповідно до наведеної схеми [37]:



При окисненні спиртів на нанесеному $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі до відповідних альдегідів і кетонів в інтервалі 130-280 °C спостерігається наступний порядок по їх реакційній здатності: 1-фенілетанол \approx гідроксиацетон \approx циклогексанол > аліловий спирт \approx 2-бутанол \approx і-бутанол \approx і-пропанол > метоксипропанол-2 \approx н-пропанол \approx н-бутанол \approx бензиловий спирт \approx етанол >> метанол [38]. Енергія активації реакції окиснення спирту лінійно знижується E_a (кДж/моль) = 183 - 1.4 δ по мірі підвищення значень $\delta(\text{R}^{13}\text{COH})$ від 50 м.ч. для метанолу до 70 м.ч. для 1-фенілетанолу. Тобто, чим менша електронна густина на атомі вуглецю з ОН групою, тим легше окислюється

спирт. Ці кореляції можуть бути корисними для оцінки здатності первинних і вторинних спиртів до дегідрування та окиснення.

Конверсія біоспиртів і вуглеводів

В новому тисячолітті однією з найважливіших завдань каталізу слід вважати розробку процесів переробки поновлювальної сировини в продукти широкого використання, які зараз виробляють на основі викопної сировини, переважно нафти та газу. Доцільність такої заміни є цілком зрозумілою, оскільки за реакцією фотосинтеза на нашій планеті щорічно продукується $\sim 10^{11}$ т біомаси, в тому числі на культивованих землях $\sim 10^9$ т, що приблизно дорівнює сумарному щорічному видобутку вугілля, нафти та газу [Л.Ф. Козин, С.В. Волков Водородная энергетика. Київ, Наукова думка, 2002, 335 с., с. 180]. В нашій країні на важливості цього напрямку наголошував, зокрема академік В.П. Кухар, який в 2007 році опублікував ґрунтовний огляд щодо потенційного застосування біоресурсів в промисловій органічній хімії [В.П. Кухар Біоресурси – потенційна сировина для промислового органічного синтезу. Каталіз та нафтохімія, 2007, № 15, 1-15].

Наші дослідження в цьому напрямку розпочалися в 2007 році з «модного» та той час біодизелю, конкретно, з етанолізу ріпакової олії на кислотних та основних оксидах [39-42]. Було протестовано досить широкий набір як кислотних, від суперкислотного WO_3/ZrO_2 до кремнезему з прищепленими $-SO_3H$ групами, так і основних оксидів. Проте слід визнати, що тверді каталізатори зараз не витримують конкуренції з метилатом натрію, який і застосовують переважно в виробництві біодизелю. Також зараз в промисловості почали застосовувати гідрування рослинних олій для одержання «безкисневого» біодизеля.

Більш цікавим виявився гліцероліз ріпакової олії з одержанням більш цінних ди- та моногліцеридів, які застосовують в харчовій промисловості та косметичі. На основі дослідження гліцеролізу ріпакової олії з застосуванням проточного реактору зі стаціонарним шаром каталізатора [43-45], було запропоновано спосіб одержання цих речовин на основному $MgO-ZrO_2$ каталізаторі при 160-180 °С (С.І. Левицька).

Біоетанол

Важливою для нас виявилася реакція дегідрування етанолу з утворенням етилацетату $2C_2H_5OH=CH_3COOC_2H_5 + 2H_2$ на біфункціональному $Cu-ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ каталізаторі [46]. З неї, в 2011 році розпочалася наша плідна співпраця з провідною вітчизняною інжиніринговою компанією ТОВ «Виробнича група Техінсервіс» по розробці процесів конверсії біоетанолу в етилацетат, 1,1-діетоксиетан як добавки то моторних палив, та *n*-бутанол. Ці результати узагальнено в статті [47]. Зокрема, за підтримки Техінсервіс в нашому Інституті було запущено дослідну установку, яка розрахована на переробку 10 кг етанолу за годину при 230-270 °С під тиском до 5 бар з застосуванням 5-10 кг таблетованого каталізатора (рис. 3) (М.Є. Шаранда, А.М. Милін).

На цій установці було одержано вихідні дані для розробки трьох нових комерційних технологій, з оформленням відповідних патентів, для виробництва етилацетату, 1,1-діетоксиетану або *n*-бутанолу з переробкою 20 тис. т біоетанолу/рік в кожному процесі. До речі, біоетанол, згідно вітчизняного стандарту ДСТУ 7166:2010, визначається як спирт етиловий зневоднений, виготовлений зі спирту етилового-сирцю для використання як біопаливо. Він денатурується ~ 1 % добавкою бензину.

Основою наведених процесів є реакція дегідрування спирту на металічній міді каталізатора, яка реалізується при 220-240 °С та надлишковому тиску від 0.5 бар у разі одержання 1,1 діетоксиетану, до 3-5 бар для синтезу етилацетату або бутанолу. В залежності від складу каталізатора, утворений ацетальдегід конденсується за реакцією Тищенко в етилацетат на кислотних L-центрах або в результаті альдольної конденсації на основних центрах з подальшим гідруванням перетворюється переважно в *n*-бутанол. При чому, запропонований нами каталізатор синтезу бутанолу забезпечує промислово придатну продуктивність у 2 г-моль ВuОН/кг_{кат}/год.



Рис. 3. Дослідна установка з переробки біоетанолу в ІСПЕ НАНУ [47]

Слід згадати, що при дослідженні конверсії етанолу в етилацетат несподівано було знайдено умови одержання 20 % розчину оцтової кислоти [48]. Це стає можливим у разі переробки 40 % водного розчину етанолу. Також нами показана можливість одержання бутилбутирату з *n*-бутанолу на Cu-Pd/ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ каталізаторі [49].

Певна увага була приділена одержанню вуглеводневих бензинових фракції з етанолу та *n*-бутанолу на H-цеолітах (ZSM-5, ZSM-11, H-L, H-Y) за підвищених (300-400 °С) температур [50-51] та синтезу ацеталей пропіленгліколя на кислотних каталізаторах за помірних температур, як потенційних добавок до моторних палив [52-53].

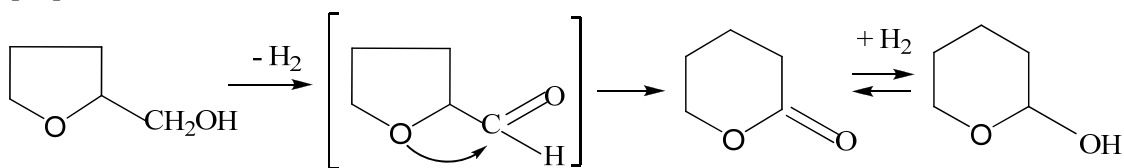
Гліцерин

Наступним біоспиртом, з яким ми працювали, був гліцерин. Зараз гліцерин, завдяки виробництву біодизелю, є доступною і дешевою, особливо сирий «чорний» гліцерин (~ \$500/т), сировиною, яку використовують, зокрема, для виробництва пропіленгліколю за реакцією $C_3H_8O_3 + H_2 = C_3H_8O_2 + H_2O$. Нами запропонована двостадійна схема гідрування 30 мас. % розчину гліцерину в етанолі до пропіленгліколю на Cu/Al₂O₃ каталізаторі [54-55]. На першій стадії гліцерин повністю дегідратується до гідроксиацетону при 220°/0.1МПа в потоці інертного газу з 2.5 об. % домішкою водню, далі продуктова суміш після сепарації гідрується в другому реакторі на тому ж каталізаторі при 175 °С/1.2 МПа H₂ з 89 % селективністю до пропіленгліколю. Така схема дозволяє зменшити витрати водню і одержувати корисний ко-продукт – гідроксиацетон, який ми застосовували, зокрема, для естерифікації оцтової та акрилової кислот з

утворенням ацетоніацетату та відповідно ацетонілакрилату на сульфокатіоніті Dowex DR-2030 при 60 °С [56], або для одержання суміші мурашиної та оцтової кислот в результаті його окиснення пероксидом водню [57].

В 2012-2016 роках було виконано цикл робіт по перетворенню тетра-гідрофурилового спирту (THFA) у δ -валеролактон та δ -валеролактаму на Cu/ZnO-Al₂O₃ каталізаторі [58-61]. Як відомо, тетрагідрофуриловий спирт одержують гідруванням фурфуролу, який виробляють виключно з біосировини через дегідратацію пентозанів.

Нас зацікавила відкрита Р. Паулем в 1933 році реакція дегідратації THFA на Al₂O₃ при 300–400 °С, яка супроводжується розширенням циклу з утворенням 2,3-дигідропірану. Показано, що розширення циклу також відбувається при дегідруванні THFA за температур 270-280 °С з селективним (до 90 %) утворенням δ -валеролактону на Cu/ZnO-Al₂O₃ каталізаторі за можливою схемою [61]:



Цей лактон можна застосовувати для одержання біодеструктуючих поліестерів. Проте, більший інтерес становить δ -валеролактаму для одержання поліаміда-5 на основі фурфуролу. Зокрема, такі поліамідні волокна адсорбують менше вологи і генерують менший електростатичний заряд ніж поліамідне-6 волокно, яке виробляють з ϵ -капролактаму. Тому ми дослідили реакцію амідування δ -валеролактону $C_5H_8O_2 + NH_3 = C_5H_9NO + H_2O$ в потоці аміаку і водню на різних Cu-вмісних оксидах [59-61]. Слід відмітити складність проведення такого каталітичного експерименту з аналізом продуктів методами ¹³C ЯМР і газової хроматографії (А.М. Варварін). Показано, що 80 % селективність за лактамом при 80-90 % конверсії лактону досягається на Cu/ZnO-Al₂O₃ каталізаторі за температур 260-280 °С при мольних співвідношеннях NH₃/лактон = 5 та H₂/лактон = 18 [61].

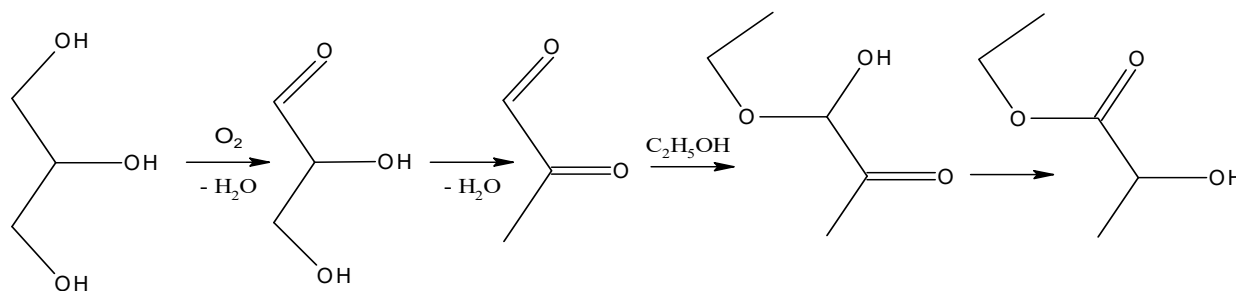
Каталітичний синтез етил- та метил лактатів на основі гліцерину та моноцукрів

З 2012 року ми почали займатися синтезом етиллактату з дигідроксиацетону. Згодом це трансформувалось в один з пріоритетних напрямів нашого відділу по одержанню алкіллактатів з біоспиртів та C₆-вуглеводів, як основи для виробництва здатних до біорозкладу полілактидів. Всім добре відоме нагальну світову проблему щодо заміни стабільних, зокрема, поліетиленових пакетів на біодеструктуючі пакувальні матеріали.

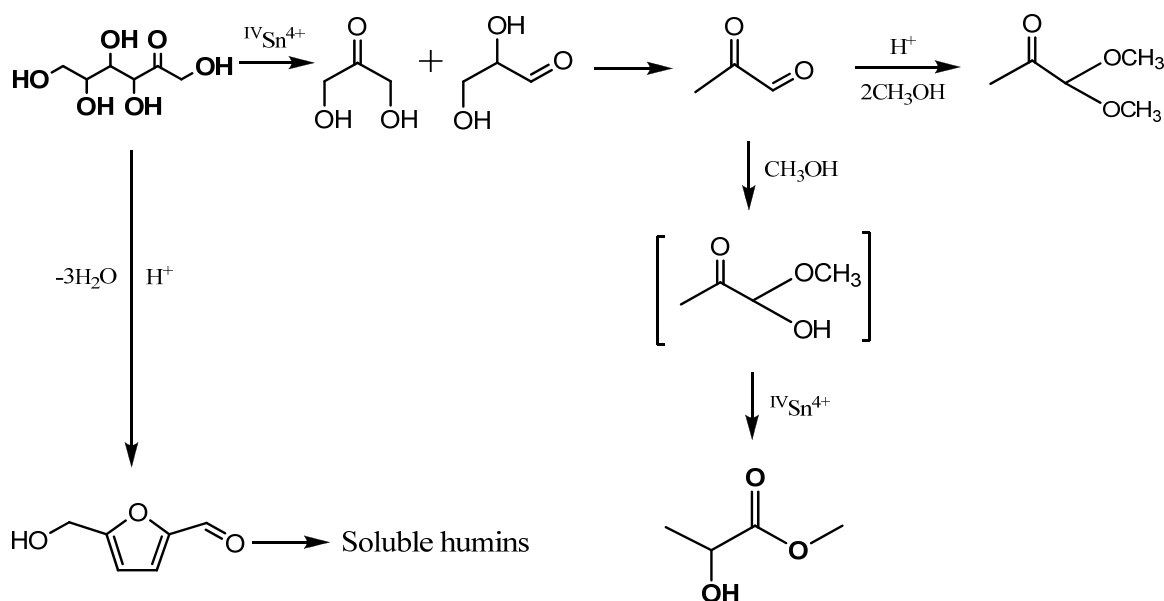
Для перетворення дигідроксиацетону (ДГА) в етиллактат по реакції $C_3H_6O_3 + C_2H_5OH = C_5H_{10}O_3 + H_2O$ ми запропонували амфотерний TiO₂-ZrO₂ каталізатор, на якому було досягнуто 89 % вихід цільового продукту при ріднофазній конверсії етанольного розчину ДГА у відносно м'яких умовах – температура 140 °С та тиск 1.0 МПа [62-63] (А.М. Милін). ДГА виробляють через ферментацію доступного гліцерину, тому практичний інтерес становлять визначені в [64] оптимальні умови одержання етиллактату і молочної кислоти при переробці водно-етанольних розчинів ДГА на цьому каталізаторі.

Наступним кроком був пошук селективного каталізатора для конверсії етанольних розчинів гліцерину в етиллактат $C_3H_8O_3 + 1/2O_2 + C_2H_5OH = C_5H_{10}O_3 + 2H_2O$. Несподівано для нас, таким виявився діоксид церію, нанесений на γ -Al₂O₃ [65]. При парофазному окисненні 20 %

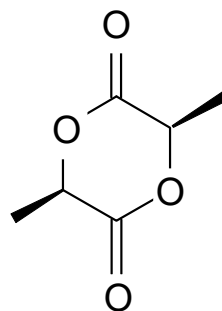
розчину гліцерину киснем повітря за температур 230-240 °C/0.1 МПа та при мольному співвідношенні $C_3H_8O_3 : O_2 = 2 : 1$ цей каталізатор забезпечує 80 % вихід етиллактату за схемою



Наступним кроком стало дослідження перетворення фруктози до етил- та метиллактатів [66-69]. Було знайдено селективний SnO_2-ZnO/Al_2O_3 каталізатор, здатний забезпечити 100 % конверсію фруктози (4.8 % розчин в метанолі) при 180 °C з 70 % виходом метиллактату в проточному режимі при навантаженні на каталізатор 1.5 ммоль $C_6H_{12}O_6/cm^3_{кат}/год$ [68] (Н.Л. Гес, С.В. Прудіус). При цьому цей каталізатор одержували простим просоченням гранульованого $\gamma-Al_2O_3$ водним розчином $SnCl_4$ та $Zn(OAc)_2$ відповідної концентрації. Утворення метиллактату забезпечують іони $IVSn^{4+}$, як кислотні L-центри, за наведеною схемою [68]:



Далі постало питання конденсації метиллактату до лактиду, який є вихідним для одержання полілактиду, за реакцією $2C_4H_8O_3 = C_6H_8O_4 + 2CH_3OH$. Виявилось, що цю реакцію селективно каталізують слабкі L-центри SnO_2 та TiO_2 оксидів, які нанесені на кислотний носій – силікагель [70-73] (С.І. Левицька, А.М. Варварін). Також особливістю цієї парофазної високотемпературної (240-260 °C) реакції є малий час контакту пару метиллактату з каталізатором, менше 1 сек. Для його забезпечення потрібно використовувати великий потік інертного газу (азоту) $V \sim 4000 \text{ год}^{-1}$, який потрібно нагрівати для температури реакції. Тому ми запропонували проводити конденсацію метиллактату за зниженого тиску (100-150 мбар) [73]. При цьому потік реагенту через шар каталізатора забезпечує перепад тиску, який можна регулювати, змінюючи пропускну здатність форнаосу. Далі продукти реакції конденсують і розділяють. Таким чином було одержано білий порошок мономерного лактиду, показаний на знімку.



мономерний лактид

Полімеризацію лактиду здійснюють під високим тиском (~10 МПа) за підвищеної температури (~200 °С). Одержаний полілактид знаходить широке застосування, переважно, у виробництві біодеструктуючих пакувальних матеріалів, тари, плівки, шовних матеріалів в медицині, конструкційного 3D пластика. Цікавим є одержання стійкої полілактидної нитки, з якої можна ткати, наприклад, сорочки що за властивостями наближаються до бавовни чи льону. В 2020 році в світі було вироблено 295 тис. тон полілактиду, а в 2025 році прогнозується збільшення до 475 тис. тон.

Базові виробники полілактиду фірми Nature-Works, USA та Futero-Sulzer, Belgium використовують в якості вихідної сировини для синтезу лактиду L-молочної кислоти, яку в свою чергу виробляють за технологією Пастера з цукрової сировини, зокрема, Futero-Sulzer – з цукрової пудри. Далі одержують олігомери молочної кислоти, які деполімеризують до мономерного лактиду за підвищених температур.

Ми, спільно з ТОВ «Виробнича група Техінсервіс», запропонували в 2020 році принципово нову схему виробництва рацемічного лактиду на основі доступного і дешевого гліцерину [74-75]. Процес включає дві основні стадії – парофазне окиснення гліцерину з метанолом до метиллактату та його парофазну конденсацію до лактиду з поверненням метанолу в рецикл. Розроблено технологічну схему лактидної установки з переробкою 30 тис. тон сирого гліцерину на рік.

Треба сказати, що циклічний димер гліколевої кислоти – гліколід також слід розглядати як перспективний мономер для одержання біодеструктуючого полігліколіду, який є, зокрема, міцнішим за полілактат. Також при виробництві полілактату треба контролювати вміст різних стереоізомерних ланок. Зокрема, не бажаним є значний вміст мезо-полілактиду. Гліколід, на відміну від лактиду, не є хіральною сполукою, тому таких питань не виникає. Зараз виробництво полігліколіду лімітує по суті відсутність придатної вихідної сировини для одержання гліколіду. В якості такої сировини можна розглядати багатотоннажний (~30 млн. т/рік) етиленгліколь, який можна перероблювати за схемою етиленгліколь → метилгліколат → гліколід. В 2022 році нам вдалося знайти селективний нанесений $\text{CuO-CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатор що забезпечує 100 % конверсію етиленгліколю (20 % розчин в метанолі) з 80 % селективністю за метилгліколатом при 200-210 °С [76, 77]. Нами здійснено також конденсацію метилгліколату в гліколід при 270 °С/0.03 МПа.

Розробка каталітичних процесів для ТОВ «Карпатнафтохім»

В Україні, ТОВ «Карпатнафтохім» у місті Калуш є досить потужним нафтохімічним комбінатом з основною продукцією – поліетилен, поліхлорвініл та каустична сода. Комбінат включає п'ять заводів – виробництво олефінів, поліетилену, мономерного хлорвінілу, полівінілхлориду та хлору, водню і 50 % NaOH через мембранний електроліз NaCl. Основу виробництва складає високотемпературний піроліз (700-800 °С) вуглеводневої сировини, переважно, легких бензинових фракцій, з продукуванням етилену, а також пропілену та бензолу як товарних продуктів. Зокрема, в 2020 році було вироблено 200 тис. тон етилену та 88 тис. тон пропілену. На відміну від етилену, який повністю перероблюється в полівінілхлорид (220 тис. т) та поліетилен високою густини (100 тис. т), весь пропілен, як і бензол, експортується в європейські країни. Тому постало питання щодо переробки пропілену на Карпатнафтохімі в більш цінний продукт - оксид пропілену, який переважно використовують для одержання поліоксипропілену (поліолів), які необхідні для виробництва поліуретанових пін.

Ми, спільно ТОВ «Виробнича група Техінсервіс», запропонували і реалізували нову НРРОа технологію виробництва пропілен оксиду з пропілену та пероксиду водню на розробленому TIS-1 каталізаторі [78-79] (М.Є. Шаранда, А.М. Милін). Однією з основних відмінностей від існуючої ННРО технології є заміна токсичного метанолу на ацетонітрил. За три роки було пройдено шлях від лабораторного реактора до комерційної установки на 2000 тон ПО/рік, яку було запущено на Карпатнафтохім (КНХ) в червні 2020 року (рис. 4). Об'єм капіталовкладень перевищив 10 млн. доларів США.



Рис. 4. НРРОа установка виробництва оксиду пропілену на ТОВ « Карпатнафтохім» [77]

Наступною задачею, яку ми вирішували спільно з Техінсервісом, була заміна дорогого паладій-алюмооксидного каталізатора рідино фазного гідрування олефінів у фракціях C₄-C₅ піролізу (Axens процес) на олефіновому заводі КНХ. Утворені C₄-C₅ парафіни (до 60 тис. т/рік) повертають в рецикл на піроліз. На основі промислового мідьвмісного каталізатора було розроблено технологію парофазного гідрування цих фракцій при 180 °С/1.5 МПаН₂ [80]. КНХ виділив площадку під будівництво цієї установки на олефіновому заводі. З лютого 2022 року ці роботи було призупинено через російську воєнну агресію проти України.

Призупинено також нашу спільну з Техінсервіс роботу по високотемпературному хлоруванню етилену до вінілхлориду на стадії виготовлення пілотної установки. Ця нова технологія є вкрай актуальною для КНХ, тому що дозволить замінити зношений Вінноліт процес, який експлуатується з 1986 року, з виключенням процесів низькотемпературного хлорування етилену до дихлоретану та високотемпературного піролізу ДХЕ до вінілхлориду.

В умовах воєнного стану відділ продовжує працювати, зокрема, над процесом одержання широкого спектру поліолів з $M_n = 500-7000$, який планується приєднати до НРРОа установки на Калуському «Карпатнафтохімі».

Література

1. Melezhyk O.V., Prudius S.V., Brei V.V. Sol-gel polymer-template synthesis of mesoporous WO_3/ZrO_2 . *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, **49**(1–3), 39–44.
2. Оранская Е.И., Мележик А.В., Прудюс С.В., Шапиро И.Г., Брей В.В. Формирование мезопористой структуры WO_3/ZrO_2 и Al_2O_3/ZrO_2 систем с использованием поливинилового спирта. *Укр. хим. журн.*, 2003, **69**(7), 21–26.
3. Brei V.V., Melezhyk O.V., Prudius S.V., Tel'biz G.M., Oranska O.I. Study of acid site structure on WO_3/ZrO_2 surface. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2005, **23**(2), 109–114.
4. Шистка Д.В., Оранская Е.И., Шапиро И.Г., Горников Ю.И., Брей В.В. Фазовый состав и каталитическая активность WO_3/ZrO_2 , допированного элементами II–VI групп. *Укр. хим. журн.*, 2006, **72**(9), 15–20.
5. Brei V.V., Melezhyk A.V., Prudius S.V., Oranskaya E.I. Study of surface-bulk distribution of tungsten in WO_3/ZrO_2 oxides prepared by different methods. *Polish J. Chem.*, 2009, **83**(4), 537–546.
6. Brei V.V., Melezhyk O.V., Prudius S.V., Levchuk N.N., Patrylak K.I. Superacid WO_x/ZrO_2 catalysts for isomerization of n-hexane and for nitration of benzene. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2002, **143**, 387–395.
7. Brei V.V., Prudius S.V., Melezhyk O.V. Vapour-phase nitration of benzene over superacid WO_3/ZrO_2 catalysts. *Appl. Catal. A*, 2003, **239**, 11–16.
8. Брей В.В., Шистка Д.В., Прудюс С.В. Бензолирование анизола и толуола на суперкислотном WO_3/ZrO_2 в проточном режиме. *Каталіз и нефтехимия*, 2007, **15**, 67–69.
9. Брей В.В., Бодюл Н.С., Дордий Н.К. Полимеризация тетрагидрофурана на суперкислотном WO_3/ZrO_2 . *Каталіз и нефтехимия*, 2008, **16**, 17–19.
10. Брей В.В., Бодюл Н.С., Прудюс С.В., Шистка Д.В. Олигомеризация тетрагидрофурана на твердых кислотных катализаторах. *Хімічна промисловість України*, 2010, **3**, 19–21.
11. Brei V.V., Melezhyk A.V., Prudius S.V., Bodul N.S., Mutovkin P.A. Synthesis of mesoporous ZrO_2-SiO_2 and WO_3/ZrO_2-SiO_2 solid acids. *Annales Universitatis Maria Curie-Sklodowska Lublin: Chemia, Sectio AA*, 2009, **64**, 86–95.
12. Prudius S.V., Melezhyk A.V., Brei V.V. Synthesis and catalytic study of mesoporous $WO_3-ZrO_2-SiO_2$ solid acid. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2010, **175**, 233–236.
13. Brei V.V. Superacids based on zirconium dioxide. *Theor. Exp. Chem.*, 2005, **41**(3), 165–175.
14. Брей В.В., Шаранда М.Е., Криль А.А., Стрелко В.В. Превращение смеси изобутана с изобутанолом в разветвленные высокооктановые углеводороды C_8 на кислотных катализаторах. *Доповіді Національної академії наук України*, 2008, **3**, 128–132.
15. Brei V., Kril A., Sharanda M. Transformation of isobutanol-isobutane mixture into branched C_8 hydrocarbons over acid catalysts. *Annales Universitatis Maria Curie-Sklodowska Lublin: Chemia, Sectio AA*, 2007, **112**(3), 30–34.
16. Криль А.А., Прудюс С.В., Брей В.В. Изучение конверсии зобутан-изобутанольной смеси в углеводороды $i-C_8$ на кислотных катализаторах. *Каталіз и нефтехимия*, 2009, **17**, 1–3.
17. Kril A.A., Brei V.V. Synthesis of branched C_8 hydrocarbons by the transformation of isobutanol-isobutane mixture over acid catalysts. *Chem. Engineering Transactions*, 2009, **17**, 193–196.

18. Брей В.В., Іншина О.І., Хоменко К.М. Каталізатори крекінгу. Цирконійсилікати як альтернатива алюмосилікатам. *Хімічна промисловість України*, 2015, **128**(3), 33–37.
19. Патент № 112153, Україна. Брей В.В., Прудіус С.В., Іншина О.І., Хоменко К.М. Спосіб одержання цирконій силікатного каталізатора крекінгу вакуумного газойлю. 2016.
20. Brei V.V., Inshina O.I., Prudius S.V., Khomenko K.M., Popov V.I. Study of vacuum gasoil cracking over high-acidic mixed ZrO₂-SiO₂ oxides. *Norwegian Journal of Development of the International Science*, 2018, **16**(2), 13–19.
21. Inshina E.I., Brei V.V. Acylation of methyl *tert*-butylether by acetic anhydride on acid Amberlist 15 and ZrO₂-SiO₂ catalysts. *Theor. Exp. Chem.*, 2013, **49**(5), 305–309.
22. Inshina O., Sharanda M., Brei V. Transetherification of methyl *tert*-butyl ether with ethanol over acidic ZrO₂-SiO₂ oxide and Dowex DR-2030 sulphoresin catalyst. *Catalysis and Petrochemistry*, 2014, **23**, 76–79.
23. Левицька С.І., Іншина О.І., Брей В.В. Переацеталізація 1,1-діетоксиетану н-бутанолом на кислотних каталізаторах. *Каталіз та нафтохімія*, 2014, **23**, 5–8.
24. Іншина О.І., Тельбіз Г.М., Брей В.В. Новий суперкислотний ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ оксид та його активність в олігомеризації тетрагідрофурану. *Доповіді Національної академії наук України*, 2015, **10**, 49–54.
25. Inshina O.I., Korduban A.M., Telbiz G.M., Brei V.V. Synthesis and study of superacid ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ mixed oxide. *Adsorpt. Sci. Technol*, 2017, **35**(5–6), 339–447.
26. Прудіус С.В., Гес Н.Л., Трачевський В.В., Брей В.В. Синтез та дослідження нового суперкислотного ZrO₂-SiO₂-SnO₂ оксиду. *Доповіді Національної академії наук України*, 2019, **11**, 73–80.
27. Prudius S.V., Hes N.L., Trachevskiy V.V., Khyzhun O.Yu., Brei V.V. Superacid ZrO₂-SiO₂-SnO₂ mixedoxide: synthesis and study. *Chem. Chem. Technol.*, 2021, **15**(3), 336–342.
28. Іншина О.І., Прудіус С.В., Брей В.В. Суперкислотні L-центри на поверхні потрійних ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ та ZrO₂-SiO₂-SnO₂ оксидів. *Теоретич. та експерим. хімія*, 2022, **58**(4), 243–247.
29. Brei V.V., Khomenko K.N., Shystka D.V. A correlation between Hammett acidity of catalysts and their activity in temperature-programmed reaction of cumene dealkylation. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2004, **81**(1), 197–202.
30. Брей В.В., Шистка Д.В., Гребенюк А.Г. Симбатність между сродством к протону молекул спиртов и алкилбензолов и их способностью к реакциям дегидратации и деалкилирования на кислотных каталізаторах. *Теорет. експерим. хімія*, 2004, **40**(3), 186–191.
31. Брей В.В. Корреляция между силой основных центров катализаторов и их активностью в тестовой реакции разложения 2-метил-3-бутин-2-ола. *Теорет. експерим. хімія*, 2008, **44**(5), 310–314.
32. Брей В.В. Соотношение равновесной и кинетической кислотности твердых катализаторов. *Теорет. експерим. хімія*, 2009, **45**(3), 173–175.
33. Брей В.В., Прудіус С.В., Ложечник И.И., Оранская Е.И., Шистка Д.В. Смешанный амфотерный ZrO₂-Al₂O₃ оксид как катализатор превращения 2-метил-3-бутин-2-ола. *Теорет. експерим. хімія*, 2011, **47**(3), 179–182.
34. Brei V.V., Shistka D.V., Telbiz G.M. Temperature dependence of Hammett acidity for HY-faujasite. *Polish J. Chem.*, 2008, **82**(1–2), 179–182.
35. Inshina E.I., Shistka D.V., Telbiz G.M., Brei V.V. Hammett function values for mixed ZrO₂-SiO₂ oxide at elevated temperatures. *Chem. Phys. Technol. Surface*, 2012, **3**(4), 395–400.
36. Брей В.В., Шистка Д.В., Левицька С.И. Изменение силы основных центров в системе La₂O₃ –ZrO₂ в интервале температур 25-200 °С. *Теорет. експерим. хімія*, 2009, **45**(2), 112–114.
37. Брей В.В., Милін А.М. Дегідровання спиртів на мідному каталізаторі: кореляція між енергією активації реакції і хімічним зсувом δ (R¹⁷ОН). *Укр. хім. журн.*, 2017, **83**(8), 105–110.
38. Брей В.В., Милін А.М. Окиснення спиртів на церій-оксидному каталізаторі: кореляція між енергією активації реакції і хімічним зсувом δ (R¹³СОН). *Укр. хім. журн.*, 2019, **85**(8), 66–72.
39. Брей В.В., Мележик А.В., Шистка Д.В. Переэтерификация рапсового масла с этанолом на гетерогенных кислотных катализаторах. *Каталіз и нефтехимия*, 2008, **16**, 9–16.

40. Brei V.V., Melezhyk O.V., Starukh G.M., Oranskaya E.I., Mutovkin P.A. Organic precursor synthesis of Al-Mg mixed oxides and hydrotalcites. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **113**(1–3), 411–417.
41. Левицька С.І., Шистка Д.В., Брей В.В. Етаноліз ріпакової олії на Amberlyst 15 та кремнеземах з прищепленими $-SO_3H$ групами. *Каталіз та нафтохімія*, 2012, **20**, 1–5.
42. Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В. Этаноллиз рапсового масла на $MgO-ZrO_2$ катализаторе с участием н-бутиламина. *Катализ и нефтехимия*, 2012, **21**, 35–38.
43. Старух Г.М., Левицька С.І., Мутовкін П.О., Брей В.В. Гліцероліз рапсової олії на MgO -вмісних катализаторах. *Каталіз та нафтохімія*, 2009, **17**, 4–7.
44. Старух Г.Н., Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В. Переэтерификация рапсового масла глицерином на основных оксидах. *Химия, физика и технология поверхности*, 2010, **1**(2), 194–199.
45. Brei V.V., Starukh G.M., Levytska S.I., Shistka D.V. Study of a continuous process for glycerolysis of rapeseed oil with the solid base catalysts. *Chem. Chem. Technol.*, 2012, **6**(1), 89–94.
46. Шаранда М.Е., Прудіус С.В., Брей В.В. Одностадийный синтез этилацетата из этанола на $Cu/ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ катализаторе. *Укр. хім. журн.*, 2008, **74**(12), 78–82.
47. Брей В.В., Щуцький І.В. Біоетанол в Україні. *Вісник НАН України*, 2016, **6**, 71–76.
48. Brei V.V., Sharanda M.E., Prudius S.V., Bondarenko E.A. Synthesis of acetic acid from ethanol-water mixture over $Cu/ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ catalyst. *Appl. Catal. A*, 2013, **458**, 196–200.
49. Фесенко А.В., Дацюк Ю.И., Прудіус С.В., Сонцев В.М., Брей В.В. Прямой синтез бутил-бутирата из н-бутанола на $Cu-Pd/ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ катализаторе. *Укр. хім. журн.*, 2010, **76**(7), 40–43.
50. Варварин А.М., Хоменко К.Н., Брей В.В. Каталитическая активность H-ZSM-5 и H-ZSM-5/Al-MCM-41 в превращении этанола в углеводороды бензиновой фракции. *Теорет. эксперим. химия.*, 2011, **47**(1), 32–36.
51. Varvarin A.M., Khomenko K.M., Brei V.V. Conversion of n-butanol to hydrocarbons over H-ZSM-5, H-ZSM-11, H-L and H-Y zeolites. *Fuel*, 2013, **106**, 617–620.
52. Сонцев В.М., Брей В.В. Конверсия смеси пропиленгликоль-ацетон в 2,2,4-триметил-1,3-диоксолан на кислотных Dowex DR-2030 и ZrO_2-SiO_2 катализаторах. *Хімія, фізика і технологія поверхні*, 2014, **5**(1), 42–46.
53. Бондаренко Є.А., Шаранда М.Є., Брей В.В. Одержання ацетацеталі пропіленгліколю на твердих кислотних катализаторах. *Хімія, фізика і технологія поверхні*, 2015, **6**(4), 520–526.
54. Шаранда М.Е., Сонцев В.М., Прудіус С.В., Иньшина Е.И., Брей В.В. Превращение глицерина в 1,2-пропандиол на бифункциональных катализаторах. *Химия, физика и технология поверхности*, 2012, **3**(1), 61–65.
55. Sharanda M., Sontsev V., Bondarenko E., Brei V. Two-stage conversion of glycerol into propylene glycol over Cu/Al_2O_3 catalyst. *Chem. Chem. Technol.*, 2015, **9**(2), 89–94.
56. Брей В.В., Сонцев В.М. Этерификация уксусной и акриловой кислот гидроксиацетоном на сульфокислотном Dowex DR-2030 катализаторе. *Катализ и нефтехимия*, 2012, **21**, 30–34.
57. Прудіус С.В., Сонцев В.М., Брей В.В. Окисление гидроксиацетона перекисью водорода на кислотных катализаторах. *Химия, физика и технология поверхности*, 2015, **6**(4), 498–503.
58. Брей В.В., Варварин А.М., Прудіус С.В. Конверсия тетрагидрофурфурилового спирта в δ -валеролактон на медьсодержащих катализаторах. *Катализ и нефтехимия*, 2013, **22**, 10–13.
59. Брей В.В., Варварин А.М., Прудіус С.В. Амідування δ -валеролактону на мідьвмісних катализаторах. *Каталіз та нафтохімія.*, 2014, **23**, 1–4.
60. Брей В.В., Варварин А.М., Прудіус С.В. Селективна конверсія тетрагідрофурфурилового спирту у δ -валеролактон та його амідування у δ -валеролактамі на $Cu/ZnO-Al_2O_3$ катализаторі. *Хімічна промисловість України*, 2016, **1**, 7–12.
61. Brei V.V., Varvarin A.M., Prudius S.V. Selective dehydrogenation of tetrahydrofurfuryl alcohol into δ -valerolactone and its amidation to δ -valerolactam over $Cu/ZnO-Al_2O_3$ catalyst. *Chem. Phys. Technol. Surface*, 2016, **7**(4), 395–404.
62. Брей В.В., Левицкая С.И. Селективная конверсия смеси дигидроксиацетон - этанол в этиллактат на амфотерном TiO_2-ZrO_2 катализаторе. *Доповіді Національної академії наук України*, 2013, **5**, 125–130.

63. Mylin A.N., Levytska S.I., Sharanda M.E., Brei V.V. Selective conversion of dihydroxyacetone-ethanol mixture into ethyl lactate over amphoteric ZrO_2-TiO_2 catalyst. *Catal. Comm.*, 2014, **47**, 36–39.
64. Брей В.В., Мылин А.Н. Синтез этиллактата и молочной кислоты из водно-спиртовых растворов дигидроксиацетона на амфотерном ZrO_2-TiO_2 катализаторе. *Теорет. експерим. Химия*, 2014, **50**(6), 381–384.
65. Милін А.М., Брей В.В. Селективна конверсія етанольного розчину гліцерину у этиллактат на CeO_2/Al_2O_3 катализаторі. *Укр. хім. журн.*, 2016, **82**(2), 79–83.
66. Prudius S.V., Hes N.L., Brei V.V. Conversion of D-fructose into ethyl lactate over a supported SnO_2-ZnO/Al_2O_3 catalyst. *Colloids Interfaces*, 2019, **3**(1), 16–18.
67. Прудіус С.В., Гес Н.Л., Милін А.М., Брей В.В. Конверсія фруктози в метиллактат на SnO_2/Al_2O_3 катализаторі в проточному режимі. *Каталіз та нафтохімія*, 2020, **30**, 43–47.
68. Prudius S.V., Hes N.L., Mylin A.M., Brei V.V. Continuous conversion of fructose into methyl lactate over SnO_2-ZnO/Al_2O_3 catalyst. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2021, **29**(1), 1–9.
69. Патент Україна, заява 2021 04096. Гес Н.Л., Прудіус С.В., Брей В.В. Спосіб одержання метиллактату з фруктози. 2021.
70. Варварін А.М., Левицька С.І., Брей В.В. Парофазна конденсація этиллактату до лактиду на SnO_2/SiO_2 катализаторі. *Доповіді Національної академії наук України*, 2018, **1**, 73–79.
71. Варварін А.М., Левицька С.І., Брей В.В. Конверсія этиллактату в лактид на кислотному SnO_2/SiO_2 катализаторі. *Каталіз та нафтохімія*, 2018, **27**, 19–24.
72. Варварін А.М., Левицька С.І., Глушук Я.Р., Брей В.В. Парофазне одержання лактиду з этиллактату на TiO_2/SiO_2 катализаторі. *Укр. хім. журн.*, 2019, **85**(7), 31–37.
73. Варварін А.М., Левицька С.І., Брей В.В. Парофазна конверсія метиллактату до лактиду на TiO_2/SiO_2 катализаторі за зниженого тиску. *Каталіз та нафтохімія*, 2020, **30**, 38–42.
74. Патент № 139671, Україна. Брей В.В., Варварін А.М., Левицька С.І., Глушук Я.Р., Милін А.М. Спосіб одержання лактиду через паро фазну конденсацію этиллактату. 2020.
75. Патент № 141885, Україна. Брей В.В., Щуцький І.В., Варварін А.М., Левицька С.І., Зінченко О.Ю. Спосіб одержання лактиду із алкіллактатів. 2020.
76. Brei V.V., Levytska S.I., Prudius S.V. To the question of oxidation on the surface of oxides: temperature-programmed oxidation of cyclohexanol. *Каталіз та нафтохімія*, 2022, **33**, 1–9.
77. Varvarin A.M., Levytska S.I., Mylin A.M., Zinchenko O.Yu., Brei V.V. Vapor-phase oxidation of ethylene glycol methanolic solution into methyl glycolate over Cu-containing catalysts. *Каталіз та нафтохімія*, 2022, **33**, 59–65.
78. Брей В., Щуцький І.В., Підсадюк І.М. Нова вітчизняна НРРОа технологія виробництва пропіленоксиду. *Вісник НАН України*, 2022, **1**, 63–68.
79. Щуцький І.В., Брей В.В., Шаранда М.Є., Каськов Є.В., Дагаєв О.Ю., Підсадюк І.М., Милін А.М., Михайленко Є.О., Зінченко О.Ю. Нова НРРОа технологія одержання пропіленоксиду: від лабораторного реактора до комерційної пілотної установки. *Каталіз та нафтохімія*, 2021, **32**, 1–8.
80. Шаранда М.Є., Милін А.М., Зінченко О.Ю., Брей В.В. Гідрування C_5 олефінів в паровій фазі на мідь-оксидному катализаторі. *Каталіз та нафтохімія*, 2021, **32**, 93–98.

References

1. Melezhyk O.V., Prudius S.V., Brei V.V. Sol-gel polymer-template synthesis of mesoporous WO_3/ZrO_2 . *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, **49**(1–3), 39–44.
2. Oranskaya E.I., Melezhyk O.V., Prudius S.V., Shapiro I.G., Brei V.V. Formation of mesoporous structure of WO_3/ZrO_2 and Al_2O_3/ZrO_2 systems using polyvinyl alcohol as a template. *Ukrainian chem. J.*, 2003, **69**(7), 21–26. [in Russian].
3. Brei V.V., Melezhyk O.V., Prudius S.V., Tel'biz G.M., Oranska O.I. Study of acid site structure on WO_3/ZrO_2 surface. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2005, **23**(2), 109–114.

4. Shystka D.V., Oranskaya E.I., Shapiro I.G., Gornikov Yu.I., Brei V.V. Phase composition and catalytic activity of WO_3/ZrO_2 doped with groups II-VI elements. *Ukr. chem. J.*, 2006, **72**(9), 15–20. [in Russian].
5. Brei V.V., Melezhyk A.V., Prudius S.V., Oranskaya E.I. Study of surface-bulk distribution of tungsten in WO_3/ZrO_2 oxides prepared by different methods. *Polish J. Chem.*, 2009, **83**(4), 537–546.
6. Brei V.V., Melezhyk O.V., Prudius S.V., Levchuk N.N., Patrylak K.I. Superacid WO_x/ZrO_2 catalysts for isomerization of n-hexane and for nitration of benzene. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2002, **143**, 387–395.
7. Brei V.V., Prudius S.V., Melezhyk O.V. Vapour-phase nitration of benzene over superacid WO_3/ZrO_2 catalysts. *Appl. Catal. A*, 2003, **239**, 11–16.
8. Brei V.V., Shistka D.V., Prudius S.V. Benzoylation of anisole and toluene on superacid catalyst WO_3/ZrO_2 in flowing regime. *Catalysis and Petrochemistry*, 2007, **15**, 67–69. [in Russian].
9. Brei V.V., Bodul N.S., Dordij N.K. Oligomerization of tetrahydrofuran over superacidic WO_3/ZrO_2 -catalyst. *Catalysis and Petrochemistry*, 2008, **16**, 17–19. [in Russian].
10. Brei V.V., Bodul N.S., Prudius S.V., Shistka D.V. Oligomerization of tetrahydrofuran on solid acid catalysts. *Chemical Industry of Ukraine*, 2010, **3**, 19–21. [in Russian].
11. Brei V.V., Melezhyk A.V., Prudius S.V., Bodul N.S., Mutovkin P.A. Synthesis of mesoporous $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ solid acids. *Annales Universitatis Maria Curie-Sklodowska Lublin: Chemia, Sectio AA*, 2009, **64**, 86–95.
12. Prudius S.V., Melezhyk A.V., Brei V.V. Synthesis and catalytic study of mesoporous $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ solid acid. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2010, **175**, 233–236.
13. Brei V.V. Superacids based on zirconium dioxide. *Theor. Exp. Chem.*, 2005, **41**(3), 165–175.
14. Brei V.V., Sharanda M.E., Kril A.A., Strelko V.V. Transformation of a mixture of isobutane with isobutanol into branched high-octane C_8 hydrocarbons on acid catalysts. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, 2008, **3**, 128–132. [in Russian].
15. Brei V., Kril A., Sharanda M. Transformation of isobutanol-isobutane mixture into branched C_8 hydrocarbons over acid catalysts. *Annales Universitatis Maria Curie-Sklodowska Lublin: Chemia, Sectio AA*, 2007, **112**(3), 30–34.
16. Kril A.A., Prudius S.V., Brei V.V. Study of conversion of isobutane-isobutanol mixture into hydrocarbons $i\text{-C}_8$ over acid catalysts. *Catalysis and Petrochemistry*, 2009, **17**, 1–3. [in Russian].
17. Kril A.A., Brei V.V. Synthesis of branched C_8 hydrocarbons by the transformation of isobutanol-isobutane mixture over acid catalysts. *Chem. Engineering Transactions*, 2009, **17**, 193–196.
18. Brei V.V., Inshina O.I., Khomenko K.M. Cracking catalysts. Zirconium silicates as an alternative to aluminum silicates. *Chemical Industry of Ukraine*, 2015, **128**(3), 33–37. [in Ukrainian].
19. Patent 112153 Ukraine. Brei V.V., Prudius S.V., Inshina O.I., Khomenko K.M. The method of obtaining a zirconium silicate catalyst for cracking vacuum gas oil. 2016. [in Ukrainian].
20. Brei V.V., Inshina O.I., Prudius S.V., Khomenko K.M., Popov V.I. Study of vacuum gas oil cracking over high-acidic mixed $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ oxides. *Norwegian Journal of Development of the International Science*, 2018, **16**(2), 13–19.
21. Inshina E.I., Brei V.V. Acylation of methyl *tert*-butyl ether by acetic anhydride on acid Amberlist 15 and $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ catalysts. *Theor. Exp. Chem.*, 2013, **49**(5), 305–309.
22. Inshina O., Sharanda M., Brei V. Transesterification of methyl *tert*-butyl ether with ethanol over acidic $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ oxide and Dowex DR-2030 sulphoresin catalyst. *Catalysis and Petrochemistry*, 2014, **23**, 5–8.
23. Levytska S.I., Inshina O.I., Brei V.V. Transacetalization of 1,1-diethoxyethane by *n*-butanol on acidic catalysts. *Catalysis and Petrochemistry*, **23**, 5–8. [in Ukrainian].
24. Inshina O.I., Telbiz G.M., Brei V.V. New superacid $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ oxide and its activity in the oligomerization of tetrahydrofuran. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, 2015, **10**, 49–54. [in Ukrainian].
25. Inshina O.I., Korduban A.M., Telbiz G.M., Brei V.V. Synthesis and study of superacid $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed oxide. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2017, **35**(5–6), 339–447.
26. Prudius S.V., Hes N.L., Trachevskiy V.V., Brei V.V. Synthesis and study of new superacid $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ oxide. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, 2019, **11**, 73–80. [in Ukrainian].
27. Prudius S.V., Hes N.L., Trachevskiy V.V., Khyzhun O.Yu., Brei V.V. Superacid $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ mixed oxide:

- synthesis and study. *Chem. Chem. Technol.*, 2021, **15**(3), 336–342.
28. Inshina O.I., Prudius S.V., Brei V.V. Superacid L-sites on the surface of ternary $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ and $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ oxides. *Theor. Exp. Chem.*, 2022, **58**(4), 269–275.
29. Brei V.V., Khomenko K.N., Shystka D.V. A correlation between Hammett acidity of catalysts and their activity in temperature-programmed reaction of cumene dealkylation. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2004, **81**(1), 197–202.
30. Brei V.V., Shistka D.V., Grebenyuk A.G. Symbatic Relationship between proton affinity and ease of dehydration and dealkylation of alcohol and alkylbenzene molecules on acid catalysts. *Theor. Exp. Chem.*, 2004, **40**(3), 192–197. [in Russian].
31. Brei V.V. Correlation between the strength of the basic sites of catalysts and their activity in the decomposition of 2-methyl-3-butyn-2-ol as a test reaction. *Theor. Exp. Chem.*, 2008, **44**(5), 320–324. [in Russian].
32. Brei V.V. Ratio of the equilibrium and kinetic acidities of solid catalysts. *Theor. Exp. Chem.*, 2009, **45**(3), 186–188. [in Russian].
33. Brei V.V., Prudius S.V., Lozhechnik I.I., Oranskaya E.I., Shistka D.V. Mixed amphoteric oxide $ZrO_2-Al_2O_3$ as catalyst for the conversion of 2-methyl-3-butyn-2-ol. *Theor. Exp. Chem.*, 2011, **47**(3), 188–191. [in Russian].
34. Brei V.V., Shistka D.V., Telbiz G.M. Temperature dependence of Hammett acidity for HY-faujasite. *Polish J. Chem.*, 2008, **82**(1–2), 179–182.
35. Inshina E.I., Shistka D.V., Telbiz G.M., Brei V.V. Hammett function values for mixed ZrO_2-SiO_2 oxide at elevated temperatures. *Chem. Phys. Technol. Surface*, 2012, **3**(4), 395–400.
36. Brei V.V., Shistka D.V., Levitskaya S.I. Variation in the strength of base sites in the system $La_2O_3-ZrO_2$ in the range 25–200 °C. *Theor. Exp. Chem.*, 2009, **45**(2), 122–124.
37. Brei V.V., Mylin A.M. Dehydrogenation of alcohols on a copper catalyst: correlation between reaction activation energy and δ ($R^{17}OH$) chemical shift. *Ukrainian chem. J.*, 2017, **83**(8), 105–110. [in Ukrainian].
38. Brei V.V., Mylin A.M. Oxidation of alcohols on a cerium oxide catalyst: correlation between the activation energy of the reaction and δ ($R^{13}COH$) chemical shift. *Ukrainian chem. J.*, 2019, **85**(8), 66–72. [in Ukrainian].
39. Brei V.V., Melezhyk A.V., Shistka D.V. Transesterification of rapeseed oil with ethanol on heterogeneous acid catalysts. *Catalysis and Petrochemistry*, 2008, **16**, 9–16. [in Russian].
40. V.V. Brei, O.V. Melezhyk, G.M. Starukh, E.I. Oranskaya, P.A. Mutovkin. Organic precursor synthesis of Al-Mg mixed oxides and hydrotalcites. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008. **113**(1-3). 411-417.
41. Levytska S.I., Shistka D.V., Brei V.V. Ethanolysis of rapeseed oil on modified silica samples with surface $-SO_3H$ -groups. *Catalysis and Petrochemistry*, 2012, **20**, 1–5. [in Ukrainian].
42. Levytska S.I., Shistka D.V., Brei V.V. Ethanolization of rapeseed oil on $MgO-ZrO_2$ catalyst with the participation of *n*-butylamine. *Catalysis and Petrochemistry*, 2012, **21**, 35–38. [in Russian].
43. Starukh G.M., Levytska S.I., Mutovkin P.O., Brei V.V. Glycerolysis of rapeseed oil on MgO -containing catalysts. *Catalysis and Petrochemistry*, 2009, **17**, 4–7. [in Ukrainian].
44. Starukh G.M., Levytska S.I., Shistka D.V., Brei V.V. Transesterification of Rapeseed Oil by Glycerol over Basic Oxides. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, 2010, **1**(2), 194–199. [in Russian].
45. Brei V.V., Starukh G.M., Levytska S.I., Shistka D.V. Study of a continuous process for glycerolysis of rapeseed oil with the solid base catalysts. *Chem. Chem. Technol.*, 2012, **6**(1), 89–94.
46. Sharanda M.E., Prudius S.V., Brei V.V. One-stage synthesis of ethyl acetate from ethanol on $Cu/ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ catalyst. *Ukrainian chem. J.*, 2008, **74**(12), 78–82. [in Russian].
47. Brei V.V., Shchutskyi I.V. Bioethanol in Ukraine. *Visn. Nac. Acad. Nauk Ukr.*, 2016, **6**, 71–76. [in Ukrainian].
48. Brei V.V., Sharanda M.E., Prudius S.V., Bondarenko E.A. Synthesis of acetic acid from ethanol-water mixture over $Cu/ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ catalyst. *Appl. Catal. A*, 2013, **458**, 196–200.
49. Fesenko A.V., Datsyuk Yu.I., Prudius S.V., Sontsev V.M., Brei V.V. Direct synthesis of butylbutyrate from *n*-butanol on $Cu-Pd/ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ catalyst. *Ukrainian chem. J.*, 2010, **76**(7), 40–43. [in Russian].
50. Varvarin A.M., Khomenko K.N., Brei V.V. Catalytic activity of H-ZSM-5 and H-ZSM-5/Al-MCM-41 in the conversion of ethanol to gasoline fraction hydrocarbons. *Theor. Exp. Chem.*, 2011, **47**, 36–40.

51. Varvarin A.M., Khomenko K.M., Brei V.V. Conversion of n-butanol to hydrocarbons over H-ZSM-5, H-ZSM-11, H-L and H-Y zeolites. *Fuel*, 2013, **106**, 617–620.
52. Sontsev V.M., Brei V.V. Conversion of propylene glycol-acetone mixture into 2,2,4-trimethyl-1,3-dioxolane over Dowex DR-2030 and ZrO₂-SiO₂ acid catalysts. *Chem. Phys. Techn. Surface*, 2014, **5**(1), 42–46. [in Russian].
53. Bondarenko E.A., Sharanda M.E., Brei V.V. Synthesis of propylene glycol acetacetal over solid acid catalysts. *Chem. Phys. Techn. Surface*, 2015, **6**(4), 520–526. [in Ukrainian].
54. Sharanda M.E., Sontsev V.M., Prudius S.V., Inshina O.I., Brei V.V. Transformation of glycerol to 1,2-propanediol over the bifunctional catalysts. *Chem. Phys. Techn. Surface*, 2012, **3**(1), 61–65. [in Russian].
55. Sharanda M., Sontsev V., Bondarenko E., Brei V. Two-stage conversion of glycerol into propylene glycol over Cu/Al₂O₃ catalyst. *Chem. Chem. Technol.*, 2015, **9**(2), 89–94.
56. Brei V.V., Sontsev V.M. Esterification of acetic and acrylic acids with hydroxyacetone over sulpho-acidic Dowex DR-2030-catalyst. *Catalysis and Petrochemistry*, 2012, **21**, 30–34. [in Russian].
57. Prudius S.V., Sontsev V.M., Brei V.V. Hydroxyacetone oxidation with hydrogen peroxide over acid catalysts. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.*, 2015, **6**(4), 498–503. [in Russian].
58. Brei V.V., Varvarin A.M., Prudius S.V. Selective conversion of tetrahydrofurfuryl alcohol into δ -valerolactone on Cu/ZnO-Al₂O₃ catalyst. *Catalysis and Petrochemistry*, 2013, **22**, 10–13. [in Russian].
59. Brei V.V., Varvarin A.M., Prudius S.V. Amidation of δ -valerolactone on copper-containing catalysts. *Catalysis and Petrochemistry*, 2014, **23**, 1–4. [in Ukrainian].
60. Brei V.V., Varvarin A.M., Prudius S.V. Selective conversion of tetrahydrofurfuryl alcohol into δ -valerolactone and its amidation to δ -valerolactam over Cu/ZnO-Al₂O₃ catalyst. *Chemical Industry of Ukraine*, 2016, **1**, 7–12. [in Ukrainian].
61. Brei V.V., Varvarin A.M., Prudius S.V. One-pot synthesis of δ -valerolactone from tetrahydrofurfuryl alcohol and δ -valerolactone amidation over Cu/ZnO-Al₂O₃ catalyst. *Chem. Phys. Technol. Surface*, 2016, **7**(4), 395–404.
62. Brei V.V., Levytska S.I., Shistka D.V. Selective conversion of dihydroxyacetone – ethanol mixture to ethyl lactate over amphoteric TiO₂-ZrO₂ catalyst. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, 2013, **5**, 125–130. [in Russian].
63. Mylin A.N., Levytska S.I., Sharanda M.E., Brei V.V. Selective conversion of dihydroxyacetone-ethanol mixture into ethyl lactate over amphoteric ZrO₂-TiO₂ catalyst. *Catal. Comm.*, 2014, **47**, 36–39.
64. Brei V.V., Mylin A.N. Activity and selectivity of an amphoteric ZrO₂-TiO₂ catalyst in the conversion of dihydroxyacetone into ethyl lactate and lactic acid. *Theor. Exp. Chem.*, 2015, **50**(6), 384–387. [in Russian].
65. Mylin A.M., Brei V.V. Selective conversion of an ethanolic solution of glycerol into ethyl lactate on CeO₂/Al₂O₃ catalyst. *Ukrainian chem. J.*, 2016, **82**(2), 79–83. [in Ukrainian].
66. Prudius S.V., Hes N.L., Brei V.V. Conversion of D-fructose into ethyl lactate over a supported SnO₂-ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Colloids Interfaces*, 2019, **3**(1), 16–18.
67. Prudius S.V., Hes N.L., Mylin A.M., Brei V.V. Conversion of fructose into methyl lactate over SnO₂/Al₂O₃ catalyst in flow regime. *Catalysis and Petrochemistry*, 2020, **30**, 43–47. [in Ukrainian].
68. Prudius S.V., Hes N.L., Mylin A.M., Brei V.V. Continuous conversion of fructose into methyl lactate over SnO₂-ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2021, **29**(1), 1–9.
69. Patent a 2021 04096 Ukraine. Hes N.L., Prudius S.V., Brei V.V. The method of obtaining methyl lactate from fructose. 2021. [in Ukrainian].
70. Varvarin A.M., Levytska S.I., Brei V.V. Vapor phase condensation of ethyl lactate into lactide over SnO₂/SiO₂ catalyst. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, 2018, **1**, 73–79. [in Ukrainian].
71. Varvarin A.M., Levytska S.I., Mylin A.M., Brei V.V. Conversion of ethyllactate into lactide over acid SnO₂/SiO₂ catalyst. *Catalysis and Petrochemistry*, 2018, **27**, 19–24. [in Ukrainian].
72. Varvarin A.M., Levytska S.I., Glushchuk Ya.R., Brei V.V. Vapor-phase synthesis of lactide from ethyl lactate over TiO₂/SiO₂ catalyst. *Ukrainian chem. J.*, 2019, **85**(7), 31–37. [in Ukrainian].
73. Varvarin A.M., Levytska S.I., Brei V.V. Vapour-phase conversion of methyl lactate into lactide over TiO₂/SiO₂ catalyst at the lowered pressure. *Catalysis and Petrochemistry*, 2020, **30**, 38–42. [in Ukrainian].

74. Patent 139671 Ukraine. Brei V.V., Varvarin A.M., Levytska S.I., Glushchuk Ya.R., Mylin A.M. The method of obtaining lactide through the vapor phase condensation of ethyl lactate. 2020. [in Ukrainian].
75. Patent 141885 Ukraine. Brei V.V., Shchutskyi I.V., Varvarin A.M., Levytska S.I., Zienchenko O.Yu. The method of obtaining lactide from alkyl lactate. 2020. [in Ukrainian].
76. Brei V.V., Levytska S.I., Prudius S.V. To the question of oxidation on the surface of oxides: temperature-programmed oxidation of cyclohexanol. *Catalysis and Petrochemistry*, 2022, **33**, 1–9. [in Ukrainian].
77. Varvarin A.M., Levytska S.I., Mylin A.M., Zinchenko O.Yu., Brei V.V. Vapor-phase oxidation of ethylene glycol methanolic solution into methyl glycolate over Cu-containing catalysts. *Catalysis and Petrochemistry*, 2022, **33**, 59–65.
78. Brei V.V., Shchutskyi I.V., Pidsadyuk I.M. New domestic HPPOa technology for propylene oxide production. *Visn. Nac. Acad. Nauk Ukr.*, 2022, **1**, 63–68. [in Ukrainian].
79. Shchutskyi I.V., Brei V.V., Sharanda M.E., Kas'kov Y.V., Dagaev O.Yu., Pidsadyuk I.M., Mylin A.M., Mykhailenko Y.O., Zienchenko O.Yu. New HPPOa technology for propylene oxide production: from laboratory reactor to commercial pilot installation. *Catalysis and Petrochemistry*, 2021, **32**, 1–8. [in Ukrainian].
80. Sharanda M.E., Mylin A.M., Zinchenko O.Yu., Brei V.V. Hydrogenation of C₅ olefins in vapor phase on the copper oxide catalyst. *Catalysis and Petrochemistry*, 2021, **32**, 93–98. [in Ukrainian].

Надійшла до редакції 31.07.2023

Researches on heterogeneous acid-base catalysis in Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine

Volodymyr V. Brei

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

In chronological order, the reaseach results of Department of heterogeneous acid-base catalysis at Institute for sorption and endoecology problems in 2003-2023 are described. It relates to the synthesis, study and application of solid superacids WO₃/ZrO₂, WO₃/ZrO₂-SiO₂, ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃, ZrO₂-SiO₂-SnO₂, as catalysts, in vacuum gas oil cracking, alkylation of isobutane with isobutanol, acylation toluene, oligomerization of tetrahydrofuran, acylation of methyl tert-butyl ether and other. Some study deals with a search of the correlations between of acid site strength of a catalyst and its activity, in particular, in dehydration reaction of C₂-C₄ alcohols, and the correlations between ability of primary and secondary alcohols to dehydrogenation and oxidation and their chemical shifts δ (R¹⁷OH) and δ (R¹³COH). For the first time, the values of Hammett's acidity function have been measured at elevated (up to 200 °C) temperatures for solid acids. In particular, for H-Y faujasite, H₀ reaches superacidic value H₀ at 160 °C.

Since 2010, the main focus has been on the catalytic conversion of renewable raw materials, mainly bioalcohols (ethanol, glycerol) and C₆ carbohydrates, into important products of organic synthesis (ethyl acetate, 1,1 diethoxyethane, n-butanol, propylene glycol, alkyl lactates, lactide, glycolide). In cooperation with "Techinservice Manufacturing Group", new processes for obtaining ethyl acetate, 1,1 diethoxyethane, n-butanol from bioethanol and racemic lactide from glycerol were developed. Also, new technologies for obtaining propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide (HPPOa-process), vapor phase hydrogenation of the pyrolysis C_{4.5} fraction, and direct high-temperature chlorination of ethylene to vinyl chloride have been developed for Kalush "Karpatnaftochim" plant. The HHPOa installation (2000 t/y) has been started at "Karpatnaftochim" in 2020.

Keywords: heterogeneous catalysis, solid acids, bioethanol, glicerol, alkyl lactates, lactide, propylene oxide, butanol