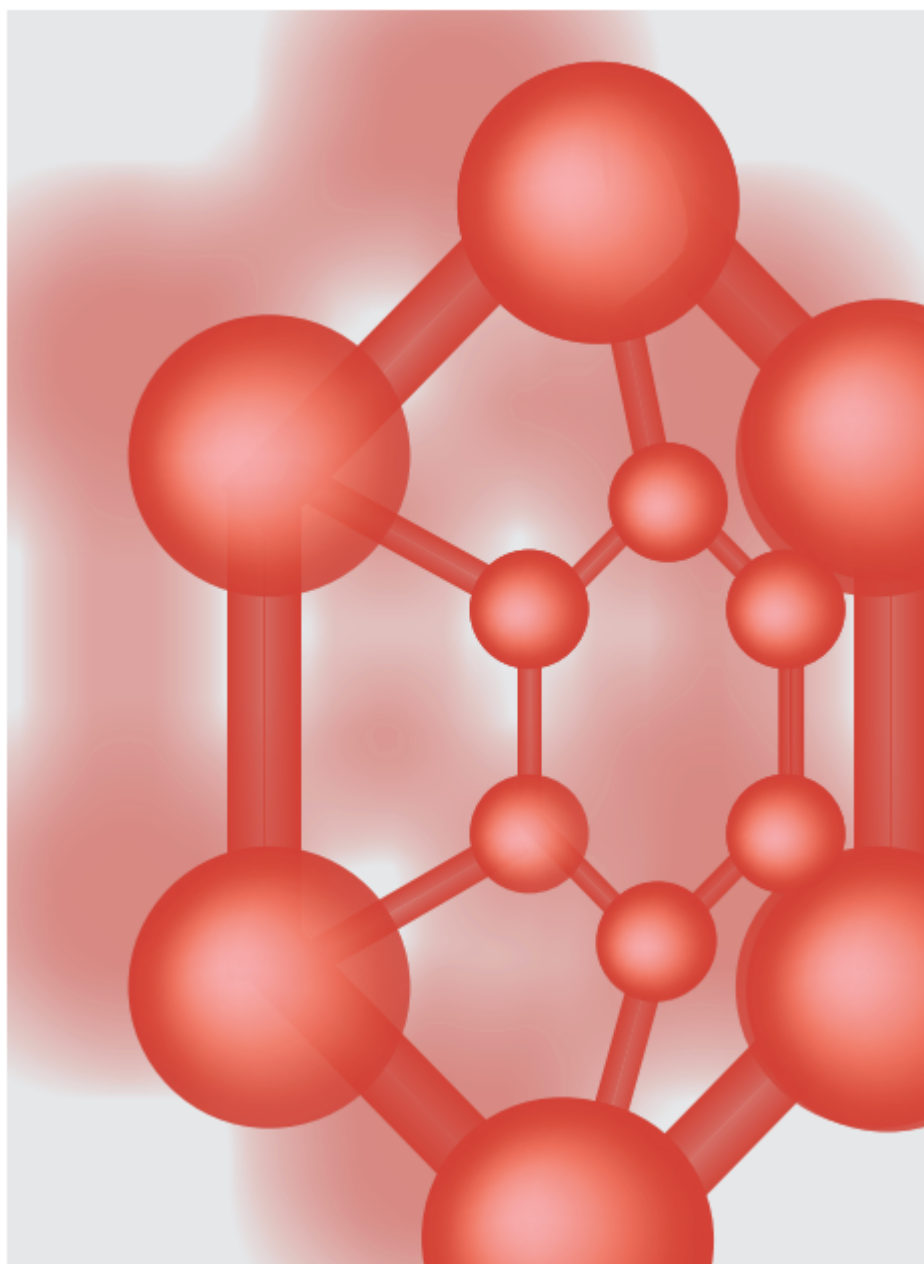


36.2025 КАТАЛІЗ ТА НАФТОХІМІЯ



КАТАЛІЗ ТА НАФТОХІМІЯ

Збірник заснований в 1994 р.

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

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

Засновники збірника:

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

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

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

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

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

Редакційна колегія

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

Ідентифікатор медіа R30-04667

Адреса редакції: Україна, 02160, Київ-160, Харківське шосе, 50
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України
Телефон/факс +38 050-385-88-51; E-mail: catpet20@ukr.net

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

УДК 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.001>

SnO₂-вмісні каталізатори для перетворення моноцукрів на хімічні продукти з доданою вартістю

Світлана В. Прудіус

Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Олега Мудрака, 13, Київ, 03164, Україна, e-mail: svitprud@gmail.com

У статті розглянуто сучасний стан і перспективи заміни викопної сировини у хімічній промисловості відновлюваними джерелами вуглецю, зокрема біомасою. Проаналізовано напрями каталітичної конверсії вуглеводів, одержаних із біомаси, до цінних хімічних сполук, таких як леулінова кислота, естери молочної та гліколевої кислот. Особливу увагу приділено розробці для таких процесів твердих кислотних і біфункціональних оксидних каталізаторів, що містять діоксид олова. Розглядається також вплив умов синтезу на формування активних центрів Льюїса та Бренстеда. Наведено результати власних досліджень фізико-хімічних властивостей змішаних оксидних систем ZrO₂-SiO₂-SnO₂, SnO₂/Al₂O₃, ZnO-SnO₂/Al₂O₃ та CeO₂-SnO₂/Al₂O₃. Показано можливість досягнення високих показників конверсії та селективності при перетворенні фруктози й ксилози на розроблених олововмісних каталізаторах до леулінової та мурашиної кислот, а також до алкіллактатів і метилгліколяту. Наприклад, на суперкислотному оксиді ZrO₂-SiO₂-SnO₂ відбувається повне перетворення фруктози до леулінової та мурашиної кислот з високими виходами (80÷90 мол. %). Каталізатор SnO₂/Al₂O₃ (5 мас. % діоксиду олова) у проточному режимі з 96 % конверсією перетворює дигідроксиацетон, найпростіший моноцукор, до метиллактату (селективність 90 мол. %). Каталізатор ZnO-SnO₂/Al₂O₃ з основними та кислотними центрами сприяє повному перетворенню фруктози до алкіллактатів (вихід етил- та метиллактатів 56 та 70 % відповідно). Біфункціональний CeO₂-SnO₂/Al₂O₃ каталізує пряме перетворення ксилози (конверсія 100 %) з виходом метиллактату та метилгліколяту 42 % та 24 % відповідно. Доведено стабільність каталізаторів після регенерації. Отримані результати підтверджують перспективність застосування олововмісних оксидних систем у процесах екологічно безпечної хімічної трансформації біомаси.

Ключові слова: діоксид олова, змішані оксиди, каталізатор, фруктоза, ксилоза, метиллактат, метилгліколят, леулінова кислота

В наш час викопна сировина (нафта, природний газ і вугілля) застосовуються не лише для забезпечення транспортних потреб, опалення будівель та освітлення, але й відіграє ключову роль у функціонуванні сучасного суспільства, будучи інтегрованою практично в усі сфери життєдіяльності [1]. Ще на початку 2000-х років приблизно 85 % сирової нафти перероблялось на рідке паливо, тоді як решта 15 % використовувалась для виробництва нафтохімічної продукції [2]. На той час світова хімічна промисловість майже повністю залежала від викопних ресурсів у виробництві хімічних сполук [3]. Так, у США щорічно випускалося понад 70 000 найменувань продукції на основі «нафтохімічних речовин», одержаних із викопної сировини, з яких близько 24 % використовувалося як проміжна сировина для інших галузей [4]. В Україні у 2019 році обсяг виробництва хімічної продукції становив 2.8 млрд дол. США; при цьому органічний синтез у промисловості здійснювався виключно на основі переробки викопних ресурсів [5]. Такий спосіб виробництва супроводжується викидами значних обсягів вуглекислого газу та інших парникових газів, що має негативні наслідки як для здоров'я людей, так і для глобальної екосистеми.

Разом із тим у світовій практиці спостерігається поступовий перехід від традиційних методів, заснованих на викопній сировині, до більш стійких альтернатив, серед яких конверсія біомаси та переробка відходів. Так, у 2008 році в Європейському Союзі 11 % вуглецю,

необхідного для застосування в органічній хімії, надходило з біомаси, а вже у 2015 році частка відновлюваного вуглецю сягнула 14 % [6]. За прогнозами експертів, до 2050 року цей показник може збільшитися вдвічі або навіть утричі [6]. Перехід від використання викопної сировини до біомаси передбачає заміну вуглеводнів на вуглеводи як базові хімічні сполуки, що зумовлює необхідність радикальної трансформації технологічних процесів.

Серед різних видів відновлюваної сировини найбільш перспективними для виробництва хімічних продуктів з високою доданою вартістю розглядаються крохмальні, цукрові та лігноцелюлозні культури. Огляд того, як різноманітну біомасу можна перетворити на проміжні продукти та продукти з доданою вартістю наведено на рис. 1.

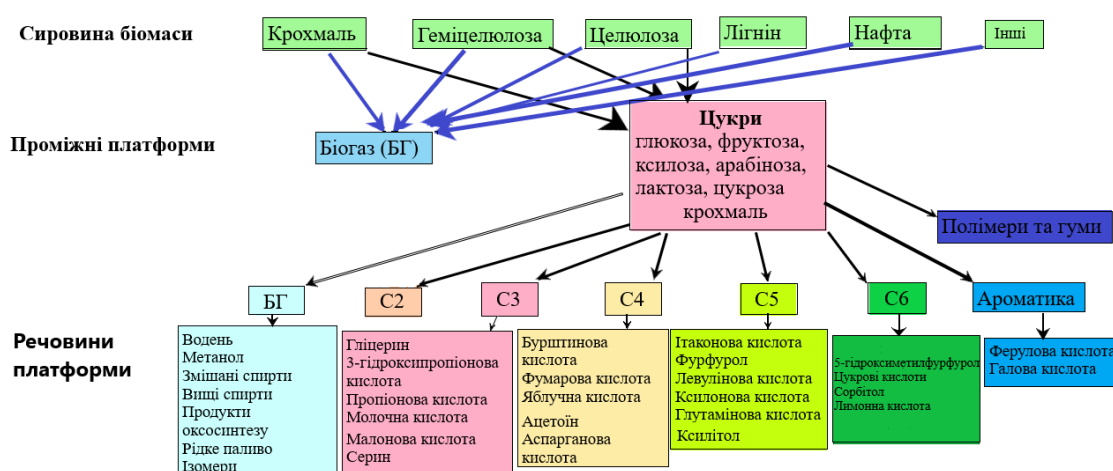


Рис. 1. Основні категорії біомаси та речовини-платформи, які можна з неї одержати

У 2004 році Міністерство енергетики США (USDOE) визначило 12 найпопулярніших хімічних речовин (на основі їх ринкового потенціалу), які можна отримувати з біомаси [7]:

- 1,4-дикарбонові кислоти (бурштинова, $C_4H_6O_4$, фумарова, $C_4H_4O_4$, та яблучна, $C_4H_6O_5$, кислоти);
- 2,5-фурандикарбонова кислота, $C_4H_6O_5$;
- левулінова кислота, $C_5H_8O_3$;
- 3-гідроксипропіонова кислота, $C_3H_6O_2$;
- аспарагінова кислота, $C_4H_7NO_4$;
- глюкова кислота, $C_6H_{10}O_8$;
- глутамінова кислота, $C_5H_9NO_4$;
- ітаконова кислота, $C_5H_6O_4$;
- 3-гідроксибутиролактон, $C_4H_6O_3$;
- гліцерин, $C_3H_8O_3$;
- сорбіт, $C_6H_{14}O_6$;
- ксиліт, $C_5H_{12}O_5$.

У 2007 році список було оновлено, щоб включити похідні на основі лігніну [8]:

- ванілін, $C_8H_8O_3$;
- ванілінова кислота, $C_8H_8O_4$;
- сирінгальдегід, $C_9H_{10}O_4$;

- ароматичні дікарбонові кислоти (фталева, $C_8H_6O_4$, ізофталева, $C_8H_6O_4/m-C_6H_4(COOH)_2$, терефталева, $C_8H_6O_4/p-C_6H_4(COOH)_2$, кислоти);
- хінони, наприклад $C_6H_4O_2$.

У наступному оновленні за останніми інноваціями на ринку представлено ще 3-гідроксибутіролактон і 5-гідроксиметилфурфурол (5-ГМФ) [9].

З тих пір виробництво сполук-платформ на основі біомаси набуло значної уваги з боку наукової спільноти. Попри перспективність цього напрямку, він має низку обмежень, серед яких ключовими є низькі показники конверсії та виходу продуктів. Ефективність і надійність відповідних процесів безпосередньо визначаються властивостями каталізатора, зокрема його природою, селективністю щодо цільових реакцій, тривалістю активного функціонування, а також здатністю до реактивації та повторного використання.

Порівняно з традиційними гомогенними кислотними каталізаторами, тверді кислоти вважаються особливо перспективними у сфері каталітичної конверсії біомаси завдяки їхнім перевагам: високій термічній стабільності, можливості багаторазового застосування, простоті відділення з реакційної суміші та зниженню рівня корозії обладнання [10]. У 2021 році застосування гетерогенних кислотних каталізаторів домінувало на світовому ринку, забезпечуючи близько 73 % його обсягу [11].

Ще одним перспективним напрямом прямого перетворення похідних біомаси у цінні хімічні продукти є розробка гетерогенно-каталітичних процесів із використанням біфункціональних каталізаторів, що поєднують кислотні або основні центри та атоми металів. Такий підхід відкриває можливості для підвищення ефективності й селективності процесів біоконверсії.

Серед різноманітних твердих кислот, що застосовуються в промисловому каталізі, понад 30 % становлять оксиди металів, які є незамінними завдяки широкому спектру практичного використання в різних галузях хімічної промисловості [12]. Оксиди, що містять два або більше різних катіонів металів, відомі як змішані оксиди металів. Залежно від кількості катіонів вони можуть бути подвійними, потрійними тощо [13]. Присутність металів із різними валентними станами зумовлює формування нових кислотних або основних центрів за Льюїсом чи Бренстедом у порівнянні з тими, які спостерігаються в простих оксидах металів. У деяких випадках на поверхні твердого каталізатора можуть одночасно існувати два типи активних центрів, які діють синергічно [12]. Особливу увагу привертають тверді кислоти Льюїса на основі змішаних оксидів завдяки їхній здатності активувати гідроксильні та карбонільні функціональні групи [10, 11]. Зокрема, оксидні каталізатори, що містять іони олова, виявилися високоефективними у низці реакцій, пов'язаних із перетворенням субстратів, які отримано з біомаси. Прикладами таких процесів є ізомеризація цукрів та конверсія гексоз до алкіллактатів [14-17].

У 2009 році Молінер та співавт. продемонстрували каталітичний потенціал Sn-Beta цеоліту для ізомеризації глюкози в фруктозу, а також показали, що реакція може відбуватися у водному середовищі [18]. Подальші дослідження, проведені Холмом та колегами, виявили здатність сахарози, глюкози та фруктози, розчинених у метанолі, перетворюватися на рацемічний метиллактат з виходом до 68 % [15]. Було встановлено, що іони Sn^{4+} в цеолітній ґратці здатні координувати як гідроксильні, так і кетогрупи гексоз, полегшуючи ретро-альдольне розщеплення між атомами C3 і C4 [15]. Крім того, у роботі [19] продемонстровано, що в присутності каталізатора SnO_2/Al_2O_3 відбувається практично повна конверсія дигідроксіацетону (4.5 % етанольний розчин) при 80 °C протягом 7 год з утворенням етиллактату із селективністю 67.8 %.

У цьому огляді підсумовано наші досягнення в розробці твердих кислотних та біфункціональних оксидних каталізаторів, які містять діоксид олова, для процесів конверсії C5-C6 вуглеводнів як похідних біомаси до таких корисних хімічних продуктів, як левулінова кислота та естери молочної і гліколевої кислот.

У сучасній практиці синтезу олововмісних оксидних систем виділяють два основних підходи. Перший передбачає введення прекурсору олова безпосередньо у вихідний гель, що реалізується, зокрема, у золь-гель або гідротермальних процесах. Другий підхід полягає в осадженні іонів олова на попередньо підготовлений носій. Обрана стратегія синтезу істотно впливає на природу утворених активних центрів, які можуть відрізнятися типом (відкриті або закриті), ступенем гідратації (гідратовані чи дегідратовані), а також локалізацією (включені до каркаса чи представлені позакаркасними оксидами). Від цих характеристик безпосередньо залежать властивості каталізатора, зокрема його активність, селективність та стабільність.

Атоми олова характеризуються електронною конфігурацією $4d^{10}5s^25p^2$ і можуть перебувати в ступенях окиснення +2 та +4. Коли олово вбудовується в оксидний каркас, електрони орбіталей 5s і 5p беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків із атомами Оксигену в структурі матеріалу. Внаслідок різниці в електронегативностях відбувається зміщення електронної густини у бік атомів Оксигену, що призводить до формування залишкового позитивного заряду на атомі олова. Таким чином, на іонах олова виникає кислотний центр Льюїса, тоді як атоми оксигену виявляють слабкоосновні властивості.

У наших дослідженнях [20-24] вперше було показано, що під час золь-гель синтезу при допуванні системи ZrO_2-SiO_2 катіонами олова на її поверхні формуються суперкислотні центри, які характеризуються значеннями функції Гаммета до $H_0 = -14.52$ (табл. 1).

Таблиця 1. Склад, текстурні та кислотні характеристики змішаних оксидів, одержаних золь-гель методом

Зразок	Склад, ат. %	Питома поверхня, $S_{\text{пит}}$, м ² /г	Об'єм пор, V , см ³ /г	Середній радіус пор, r , нм	Загальна кислотність, $C_{\text{заг}}$, ммоль/г	Максимальна сила кислоти, H_0
$ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ (Zr:Si = 1:2)	Zr:Sn = 1:0.4	340	0.20	1.2	1.5	-14.52
	Zr:Sn = 1:1.8	240	0.15	2.6	1.0	-12.44
	Zr:Sn = 1:3.7	205	0.20	3.8	0.9	-8.2
ZrO_2-SiO_2	Zr:Si = 1:2.0	360	0.20	1.5	1.7	-11.35

Встановлено умови модифікування системи ZrO_2-SiO_2 катіонами Sn^{4+} , за яких утворюються суперкислотні центри (понад 13 %) з $H_0 = -14.52$ в потрійних оксидних системах $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ (рис. 2). При цьому концентрація сильних кислотних центрів з $H_0 = -11.35$ зростає майже вдвічі порівняно з немодифікованою системою ZrO_2-SiO_2 [24]. В роботі [24] показано, що сильні L-центри з $H_0 = -11.35$ для змішаного $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду можуть утворювати саме іони $IVSn^{4+}$.

У результаті другого підходу – осадження іонів олова на оксидний носій $\gamma-Al_2O_3$ – були синтезовані змішані оксидні системи, $ZnO-SnO_2/Al_2O_3$ та CeO_2-SnO_2/Al_2O_3 [25-27], які містять на поверхні слабкі кислотні й основні центри та одночасно проявляють окисно-відновні властивості (табл. 2).

Дослідження кислотно-основних характеристик цих матеріалів показало, що додавання ZnO до подвійного SnO_2/Al_2O_3 оксиду сприяє формуванню зразків із поєднанням кислотних та

основних центрів на поверхні (табл. 2) [26]. Водночас введення CeO_2 до складу $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ значно підвищує кислотність, зумовлюючи утворення центрів із $H_0 \leq -3.0$ [27].

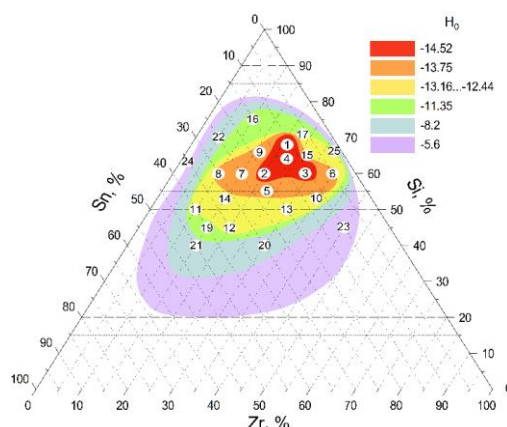


Рис. 2. Вплив складу $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ зразків на силу їх кислотних центрів ($-5.6 \geq H_0 \geq -14.52$)

Таблиця 2. Склад, текстурні та кислотно–основні характеристики синтезованих зразків, одержаних методом просочення носія

Зразок	Склад, мас. %	Питома поверхня, $S_{\text{пит.}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Середній об'єм пор, $V, \text{ см}^3/\text{г}$	Середній діаметр пор, $D_{\text{пор}}, \text{ нм}$	Максимальна концентрація		Загальна концентрація, $C_{\text{заг}}, \text{ ммоль/г}$	
					к.ц. *, H_0	о.ц. *, H_-	к.ц.	о.ц.
$\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5 % SnO_2	270	0.7	11	+1.5	–	1.	–
$\text{ZnO-SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10 % SnO_2 , 5 % ZnO	230	0.65	11	+3.3	+7.2	1.3	0.6
$\text{CeO}_2\text{-SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10 % SnO_2 , 5 % CeO_2	200	0.61	12.4	–3.0	–	0.8	–

*к.ц. – кислотні центри, о.ц. – основні центри

Для дослідження фізико-хімічних характеристик олововмісних потрійних оксидів використовували такі сучасні методи, як рентгенофазовий аналіз, твердотільна ЯМР спектроскопія на ядрах ^{119}Sn , УФ-Вид і рентгенівська фотоелектронна спектроскопії.

Наявність кристалічних частинок SnO_2 із концентрацією, що перевищує межу детектування (> 0.5 мас. %) [28], може бути підтверджена методом рентгенофазового аналізу. Так, для зразків $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ (69 % SnO_2) та $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (25 % SnO_2) спостерігаються рефлекси при $2\theta = 26.6^\circ; 33.9^\circ; 38.0^\circ$ та 51.8° (рис. 3, крива *a*), які є характерними для тетрагональної модифікації кристалічного SnO_2 зі структурою рутилу [29]. Водночас атоми Sn, які ізоморфно включені у каркас оксидного носія (як у тетраедричній, так і в октаедричній координації), безпосередньо не виявляються методом рентгенівської дифракції (рис. 3, крива *b*). Відсутність на рентгенограмі вузьких піків, притаманних діоксиду олова, свідчить про високу дисперсність SnO_2 на поверхні або в об'ємі матриці змішаних оксидів.

Стан катіонів Sn^{4+} в оксидній матриці може бути визначений за допомогою електронної спектроскопії дифузного відбиття. У кристалічній структурі SnO_2 іони стануму мають октаедричну координацію, перебуваючи в оточенні шести атомів кисню, що відповідає їхньому максимальному координаційному числу. До цього типу структур належать полімерні утворення

SnO_x у простому оксиді олова, а також гідратовані іони Sn^{4+} , інтегровані, наприклад, у каркас цеолітної матриці.

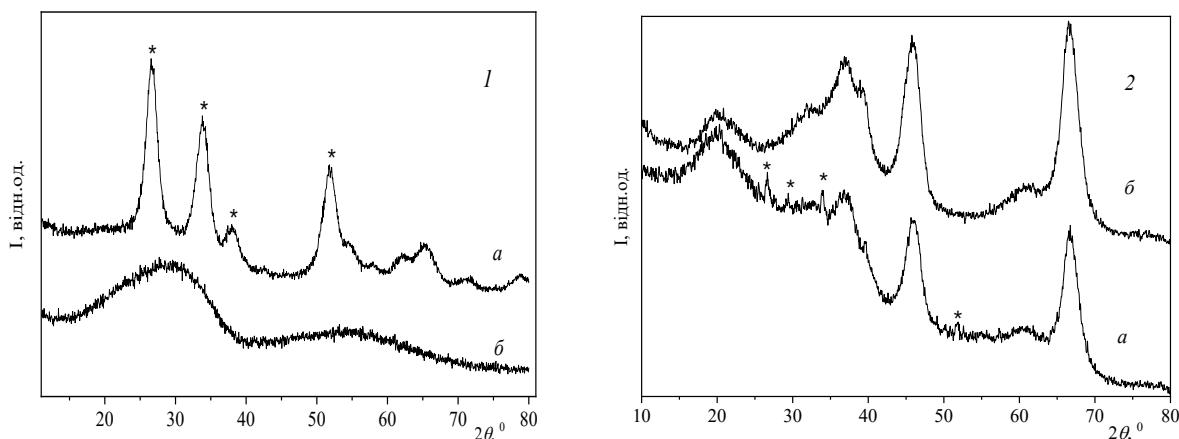


Рис. 3. Дифрактограми зразків 1 - $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$: а – 69 % SnO_2 та б – 20 % SnO_2 ; 2 - $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: а – 25 % SnO_2 і $\text{ZnO-SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; б – 10 % SnO_2 . * - SnO_2 (крист.)

В УФ-спектрах синтезованих зразків такі VI-Sn^{4+} іони характеризуються наявністю смуги поглинання в діапазоні 250-300 нм (рис. 4 а). Полімерні структури SnO_x та гідратовані іони VI-Sn^{4+} не містять відкритих координаційних зв'язків, що перешкоджає їхній здатності взаємодіяти з гідроксильними та кетонними групами карбогідратів і, як наслідок, знижує їх каталітичну активність в реакціях конверсії моноцукрів.

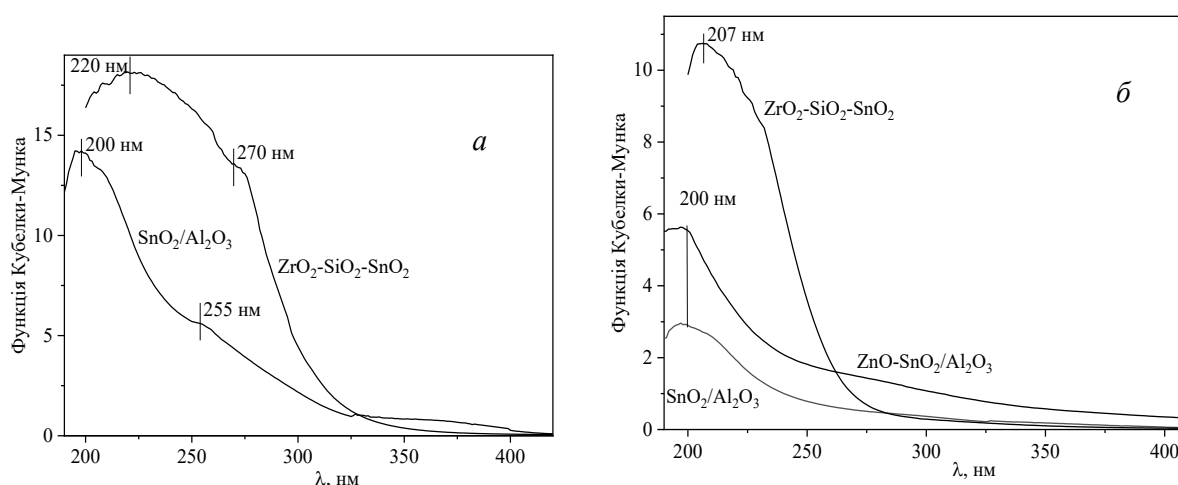


Рис. 4. Перераховані УФ-Вид спектри дифузного відбиття для зразків: а - $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ (69 % SnO_2) та $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (25 % SnO_2); б - $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ (20 % SnO_2); $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (20 % SnO_2) та $\text{ZnO-SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10 % SnO_2)

Наявність смуг поглинання при 206 та 220 нм у спектрах синтезованих олововмісних змішаних оксидів (рис. 4 б) свідчить про присутність у їх матриці ізольованих тетраедрично- та октаедрично-координованих іонів Sn^{4+} , які можна віднести відповідно до кислотних центрів Бренстеда та Льюїса [30, 31]. Положення максимуму поглинання залежить від розміру кристалітів SnO_2 : зі збільшенням розмірів частинок спостерігається зсув у бік довших хвиль. Каталітично активними вважаються іони IV-Sn^{4+} , що утворюють чотири або менше координаційних зв'язки з носієм. Така структура забезпечує можливість взаємодії з електродонорними функціональними групами, зокрема карбонільними. Висока чутливість

методу електронної спектроскопії дифузного відбиття дозволяє фіксувати навіть низькі концентрації SnO_2 : так, у роботі [28] було запропоновано межу виявлення на рівні 0.1 мас. % у складі цеоліту.

За даними оптичної спектроскопії дифузного відбиття на поверхні $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{ZnO-SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ зразків присутні ізолювані іони олова IVSn^{4+} в тетраедричному оточенні аніонами кисню, а визначена енергія ширини забороненої зони ~ 4.8 eV свідчить про формування спільних зв'язків Sn-O-Al (рис. 4 б). Енергія ширини забороненої зони для зразка $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ становить ~ 3.25 eV (рис. 4 б), що засвідчує формування фази CeO_2 .

Визначення координаційного стану іонів олова в потрійних оксидах може здійснюватися також шляхом структурного аналізу зразків за допомогою MAS ЯМР спектроскопії за ядрами ^{119}Sn . Зазвичай октаедрично координований SnO_2 (каситерит) дає чіткий сигнал при 604.3 ppm (рис. 5 а). Хімічний зсув для Sn(IV) , який інтегровано, наприклад, у структуру цеолітів, залежить від природи носія, проте зазвичай спостерігається поблизу 700 ppm [32]. ^{119}Sn ЯМР спектр зразка $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ був розкладений на компоненти з FWHM = 108.7; 90.2; 97.6 ppm (рис. 5 б). У спектрі наявний широкий сигнал при 652 ppm, що відповідає октаедрично координованим іонам Sn^{4+} та узгоджується з даними для β -цеолітів [28]. Сигнал при 727 ppm можна віднести до гідратованих іонів олова, тоді як сигнал при 548 ppm – до іонів IVSn^{4+} .

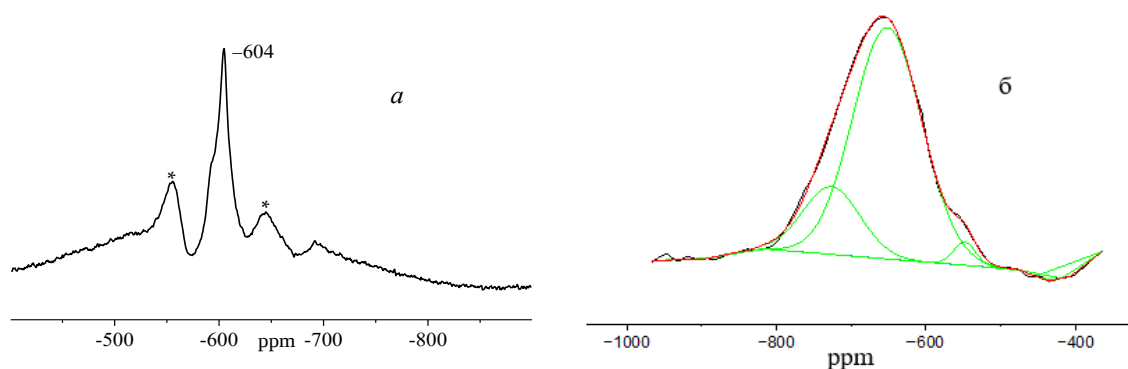


Рис. 5. ^{119}Sn MAS ЯМР спектри SnO_2 (а) та $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ (б)

Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії також застосовується для визначення наявності в оксидній матриці тетраедрично-координованих іонів Sn(IV) [33]. Зазвичай енергії зв'язку в області 487.3–487.4 eV та 495.7–495.8 eV відповідають фотоелектронам $3d_{5/2}$ та $3d_{3/2}$ відповідно для Sn(IV) у тетраедричному оточенні. Наприклад, значення енергій зв'язку при 486.0 eV і 494.4 eV спостерігається для іонів стануму в SnO_2 . Для $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксиду спектр $\text{Sn } 3d$ -електронів також сформовано двома групами сигналів, що відповідають двом різним станам зв'язків Sn^{4+} в оточенні аніонів кисню (рис. 6 а). Компонента з максимумом при 486.7 eV відповідає зв'язку $[\text{Sn-O-Sn}]$ в октаедричній координації [33]. Енергія зв'язку $\text{Sn } 3d_{5/2}$ при 487.3 eV відповідає атому Sn(IV) в тетраедричному оточенні. Ще одна компонента з максимумом при 487.9 eV відповідає можливим спільним зв'язкам $[\text{Sn-O-Zr-O-Si}]$, $[\text{Zr-O-Sn-O-Zr}]$ або $[\text{Zr-O-Sn-O-Si}]$ в дослідженому зразку. В роботі [24] запропоновано структурну модель кислотного центра Льюїса на поверхні $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксиду, в якій передбачено, що IVSn^{4+} можуть створювати сильні L-центри з $H_0 = -11.35$.

Треба сказати, що для глибшого розуміння природи, ідентифікації та характеристики іонів Sn в потрійних оксидах слід застосовувати різні методи аналізу, зіставляючи результати між собою. Також під час каталітичної реакції можуть відбуватися зміни станів Sn , зокрема переходи

між «відкритою» та «закритою» конфігураціями, зміна стану гідратації чи міграція атома олова. З цією метою перспективними є дослідження олововмісних каталізаторів у реакційних умовах.

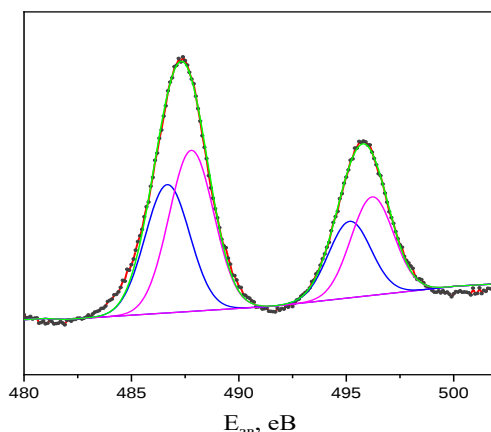


Рис. 6а. РФЕ-спектри Sn3d-електронів зразка ZrO₂-SiO₂-SnO₂

Було встановлено, що кислотні/основні центри Бренстеда та Льюїса, які присутні на поверхні олововмісних оксидів, сприяють ефективному перетворенню моноцукрів в наступних реакціях: конверсія дигідроксиацетону до метиллактату $C_3H_6O_3 + CH_3OH \rightarrow C_4H_8O_3 + H_2O$ [34]; перетворення фруктози до етил- та метиллактатів $C_6H_{12}O_6 + 2ROH \rightarrow 2C_3H_5O_3R + 2H_2O$, де R – -CH₃ або -C₂H₅ [25-26, 35-36]; конверсія фруктози до левулінової та мурашиної кислот за реакцією $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_5H_8O_3 + CH_2O_2 + H_2O$ [37]; окиснення ксилози з одержанням метиллактату та метилгліколату $C_5H_{10}O_5 + 2CH_3OH + 1/2O_2 \rightarrow C_4H_8O_3 + C_3H_6O_3 + 2H_2O$ [27].

В промисловості метил- і етиллактати одержують естерифікацією молочної кислоти відповідним спиртом в присутності мінеральних кислот [38]. У 2020 році виробництво алкіллактатів у світі становило більше ніж 3500 тис. тон [39]. Етиллактат використовується як ароматизатор у парфумерії та як розчинник, що здатний розчиняти целюлозу та багато смол [40]. Він виступає вихідною речовиною для одержання таких багатотоннажних хімічних продуктів як етилакрилат, пропандіол та ін. Метиллактат використовують як один з компонентів у виробництві фармацевтичних засобів і агрохімічних продуктів, або як проміжна речовина для синтезу різноманітних хімічних похідних таких як, наприклад, похідні ацетилю, амідів та естерів, зокрема, відомий гербіцид – карбетахід [41]. Також алкіллактати можуть бути вихідним матеріалом для одержання лактиду, причому вони є більш стабільними в порівнянні з молочною кислотою [42].

В роботі [34] показано, що каталізатор SnO₂/Al₂O₃ (5 мас. % діоксиду олова) у проточному режимі з 96 % конверсією перетворює дигідроксиацетон, найпростіший моноцукор, до метиллактату (селективність 90 мол. %) в умовах реакції: 10 % розчин дигідроксиацетону в метанолі, 160 °C/1.0 МПа, швидкість подачі 4 ммоль C₃H₆O₃/Γ_{кат} год⁻¹.

Каталізатор ZnO-SnO₂/Al₂O₃ (10 мас. % діоксиду олова) ефективно каталізує трансформацію фруктози до етиллактату (C₅H₁₀O₃) за визначених умов: 160 °C, 13 % розчин фруктози у 98 % етанолі, автоклав з обертанням 60 об/хв [26, 35]. Вихід етиллактату (ЕЛ) складає 56 % при 100 % конверсії фруктози, що підтверджено ¹³C ЯМР спектрами (рис. 6 б).

Цей же каталізатор ZnO-SnO₂/Al₂O₃, виявився ефективним для одержання метиллактату (C₄H₈O₃) з фруктози [25, 36]. Визначено умови повної конверсії фруктози до метиллактату: 4.8 %

розчин фруктози в 80 % метанолі, 180 °С/3.0 МПа, навантаження на каталізатор 1.5 ммоль $C_6H_{12}O_6$ /мл_{кат} год⁻¹ при часі контакту 11 хв. Вихід метиллактату при цьому склав 70 % (табл. 3). Що важливо, в цих умовах не утворюється побічний продукт кислотної дегідратації – 5-гідроксиметилфурфурол, а лише проміжна сполука альдольної деконденсації – диметилацеталь піровиноградного альдегіду.

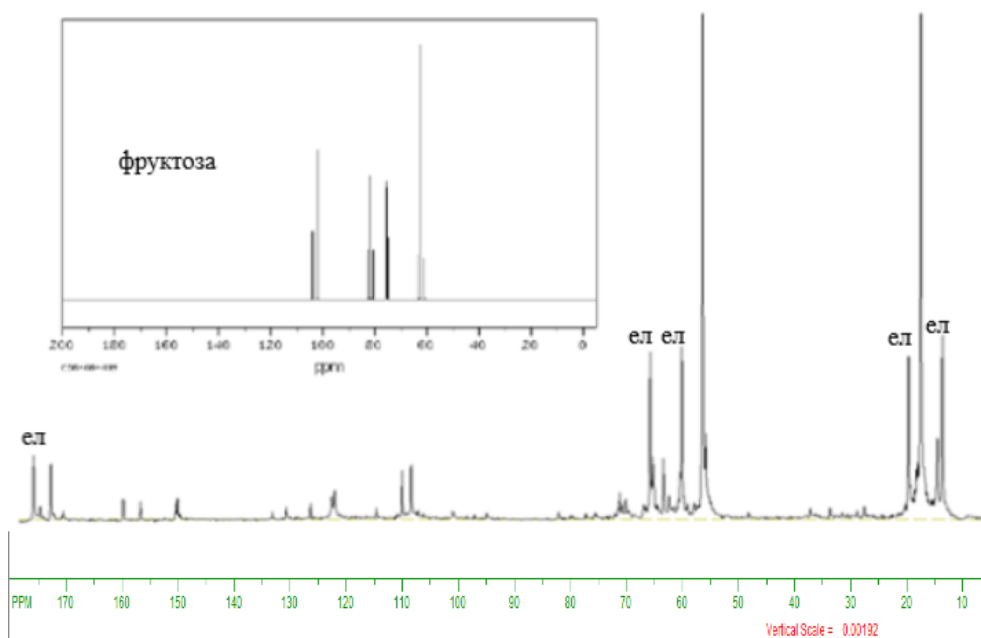


Рис. 66. ^{13}C ЯМР спектр продуктів конверсії фруктози на $ZnO-SnO_2/Al_2O_3$ каталізаторі

Таблиця 3. Склад продуктів перетворення фруктози до метиллактату на каталізаторі $ZnO-SnO_2/Al_2O_3$ в проточному режимі

Каталізатор	Продукти реакції, моль%			Вихід метиллактату, %
	метиллактат	5-ГМФ*	ПАДА*	
$ZnO-SnO_2/Al_2O_3$ (10 % SnO_2 , 5 % ZnO)	71	0	15	71

*5-ГМФ – 5-гідроксиметилфурфурол; ПАДА – диметилацеталь піровиноградного альдегіду

Левулінова кислота є прекурсором для виробництва широкого спектра таких хімічних сполук, як естери левулінової кислоти, γ -валеролактон, акрилова кислота, 1,4-пентандіол, ангеліка-лактон, 2-метилтетрагідрофуран, δ -амінолевулінова кислота тощо [43, 44]. Мурашина кислота – хімічний продукт, що використовується у виробництві формальдегіду, каучуку, пластифікаторів, фармацевтичних препаратів та текстилю [45].

Наразі напівкомерційне виробництво левулінової та мурашиної кислот із целюлозної сировини базується на Biofine процесі з використанням гомогенного каталізатора – розведеної сірчаної кислоти, в результаті якого одержують 70÷80 % виходи левулінової кислоти від теоретично можливого, а залишок складають мурашина кислота та смоли [44].

Механізм утворення левулінової та мурашиної кислот з фруктози включає дві стадії: перша - відбувається дегідратація фруктози на кислотних центрах Бренстеда, що присутні на поверхні $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ каталізатора, через циклічні [46] або ациклічні [47] проміжні продукти з утворенням 5-гідроксиметилфурфуролу; друга - на кислотних центрах Льюїса 5-гідрокси-

метилфурфурол регідратується до мурашиної та левулінової кислот. Конверсія фруктози на суперкислотному $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ каталізаторі становить $> 99\%$ (рис. 7). При $180\text{ }^\circ\text{C}$ за 3.5 год на $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксиді (0.2 ваг. %) при повній конверсії фруктози основними продуктами реакції є мурашина (90 мол. %) та левулінова (80 мол. %) кислоти (рис. 7) [37]. Невелику кількість каталізатора можна пояснити тим, що на його поверхні присутні суперкислотні центри з $H_0 = -14.52$.

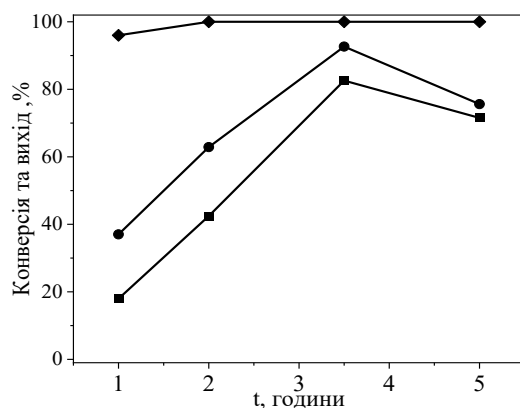


Рис. 7. Конверсія фруктози (♦) та вихід продуктів (● - мурашина, ■ - левулінова кислоти) залежно від часу проведення реакції при $180\text{ }^\circ\text{C}$ на $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ (20 % розчин фруктози у воді, каталізатор:фруктоза = 1:20 ваг. %)

В цілому перетворення фруктози на різних центрах олововмісних каталізаторів можна представити наступною схемою (рис. 8):

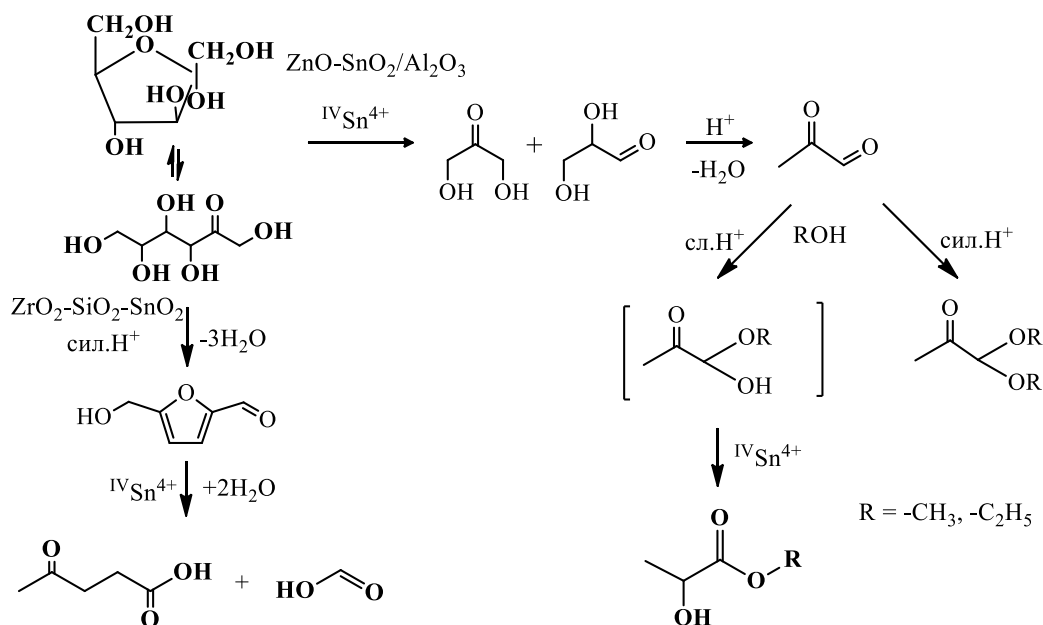


Рис. 8. Перетворення фруктози на кислотних центрах Sn-вмісного каталізатора

Для перетворення ксилози, одного з найпоширеніших моноцукрів у природі [48], з одержанням естерів молочної та гліколевої кислот було розроблено біфункціональний $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10 мас. % SnO_2) каталізатор [27]. Визначено, що в проточному режимі (4 % розчин ксилози в 70 % водному метанолі, 3.0 МПа, $L = 3.5\text{ ммол C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5/\text{Г}_{\text{кат}}\text{ год}^{-1}$, у потоці

повітря) при 190 °C відбувається повна конверсія ксилози з виходом метиллактату (42 %) та метилгліколяту (24 %) за запропонованою схемою (рис. 9). Пряме перетворення ксилози до естерів слідує складній каскадній реакційній схемі, що включає принаймні чотири реакції. Іони $IVSn^{4+}$, як кислотні центри Льюїса, сприяють альдольній деконденсації ксилози з утворенням гліцеральдегіду та гліколевого альдегіду. Надалі з гліцеральдегіду в результаті ряду каскадних реакційних маршрутів утворюється метиллактат. А гліколевий альдегід в середовищі метанолу селективно окислюється вихідним каталізатором—окисником (CeO_2) до метилгліколяту.

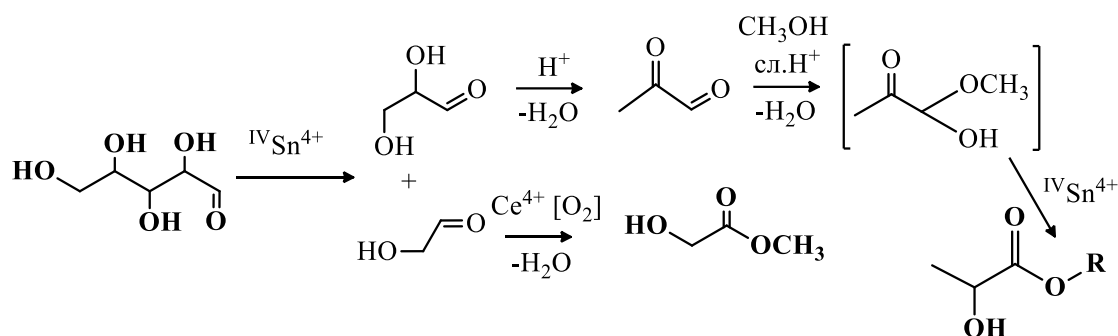


Рис. 9. Перетворення ксилози на біфункціональному CeO_2-SnO_2/Al_2O_3 каталізаторі

Однією з причин зниження селективності та швидкої дезактивації олововмісних каталізаторів є поступове вимивання іонів Sn^{4+} , що, зокрема, спостерігається у цеолітах [49]. Однак, за даними рентген-флуоресцентного аналізу (Elva X) вихідного та відпрацьованого (30 год) SnO_2/Al_2O_3 каталізатора, вимивання іонів олова під час перетворення метанольних розчинів фруктози не спостерігалось. Іншим чинником, який призводить до дезактивації каталізатора, є утворення полімерних гумінових сполук, що блокують активні $IVSn^{4+}$ L-центри [50]. Регенерацію відпрацьованих $ZnO-SnO_2/Al_2O_3$ і CeO_2-SnO_2/Al_2O_3 каталізаторів проводили двома способами: прожарюванням при 500 °C упродовж 2 год або промиванням водою в проточному режимі при 120 °C і тиску 1.5 МПа до повного знебарвлення промивної рідини. Каталізатор $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ прожарювали при 550 °C протягом 1 год для видалення органічних залишків, після чого його можна було повторно використовувати. В обох випадках каталізатори повністю відновлювали свою активність.

Таким чином, каталізатори на основі діоксиду олова мають значний потенціал у реакціях перетворення біомаси. Наразі ведуться дослідження з розробки нових Sn-вмісних оксидів, які б поєднували високу селективність і стабільність, що особливо важливо для їх можливого промислового застосування.

Література

1. Byrum Z. Fossil Fuels Are in Everything from Plastics to Makeup, but Cleaner Alternatives Are Emerging, 2024. Available online: <https://www.wri.org/insights/defossilizing-us-chemical-production#:~:text=From%20crayons%2C%20cosmetics%20and%20carpeting,and%20eye%20irritation%20and%20cancer%20>
2. Hattori H. Solid Acid Catalysts: Roles in Chemical Industries and New Concepts. *Top. Catal.*, 2010, **53**, 432–438.
3. Кухар В.П. Біоресурси - потенційна сировина для промислового органічного синтезу. *Біотехнологія*, 2008, **1**(1), 12–27.
4. Sengupta D., Pike R.W. Chemicals from Biomass. In: Chen WY., Suzuki T., Lackner M. (eds.) *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation*. – Springer, New York, NY, 2015.

5. Хімічна промисловість. Ukraine Invest. Available online: <https://ukraineinvest.gov.ua/industries/chemicals/>
6. Carus M., Raschka A. Renewable carbon is key to a sustainable and future-oriented chemical industry. *Nova-Paper#10*, 2018-08, 1–10. Available online: <https://www.researchgate.net/publication/329790481>
7. Werpy T., Petersen G. Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I – Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas; U.S. Department of Energy: Washington, DC, USA. 2004, **1**, 1–69. Available online: <https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>
8. Holladay J.E., White J.F., Bozell J.J., Johnson D. Top Value Added Chemicals from Biomass-Volume II, Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin, *U.S. Department of Energy*: Washington, DC, USA. 2007, **2**, 1–79. Available online: https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-16983.pdf
9. Top Value Added Chemicals: The Biobased Economy 12 Years Later. 2017. Available online: <https://communities.acs.org/t5/GCI-Nexus-Blog/Top-Value-Added-Chemicals-The-Biobased-Economy-12-Years-Later/ba-p/15759>
10. Hattori H., Ono Y. Solid Acid Catalysis (1st ed.). Jenny Stanford Publishing. 2015, 530 p.
11. Catalyst Market. Available online: <https://www.precedenceresearch.com/catalyst-market>
12. Tanabe K., Holderich W.F. Industrial application of solid acid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1999, **181**, 399–434.
13. Tanabe K. New solid acids and bases – their catalytic properties.– Elsevier, Amsterdam, 1990, 364 p.
14. Gupta P., Paul S. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. *Catalysis Today*, 2014, **236**(B, 1), 153–170.
15. Holm M.S., Saravanamurugan S., Taarning E. Conversion of sugars to lactic acid derivatives using heterogeneous zeotype catalysts. *Science*, 2010, **328**, 602–605.
16. Tolborg S., Sadaba I., Osmundsen C.M., Fristrup P., Holm M.S., Taarning E. Tin-containing silicates: alkali salts improve methyl lactate yield from sugars. *ChemSusChem*, 2015, **8**(4), 613–617.
17. Zhang J., Wang L., Wang G., Chen F., Zhu J., Wang Ch., Bian Ch., Pan Sh., Xiao F.-Sh. Hierarchical Sn-Beta zeolite catalyst for the conversion of sugars to alkyl lactates. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017, **5**(4), 3123–3131.
18. Moliner M., Roman-Leshkov Y., Davis M.E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2010, **107**, 6164–6168.
19. Pighin E., Diez V.K.; Di Cosimo J.I. Synthesis of ethyl lactate from triose sugars on Sn/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. A*, 2016, **517**, 151–160.
20. Прудіус С.В., Гес Н.Л., Трачевський В.В., Брей В.В. Синтез та вивчення нового суперкислотного ZrO₂–SiO₂–SnO₂ оксиду. *Доповіді НАН України*, 2019, **11**, 73–80.
21. Prudius S.V., Hes N.L., Trachevskiy V.V., Khyzhun O.Yu., Brei V.V. Superacid ZrO₂–SiO₂–SnO₂ mixed oxide: synthesis and study. *Chemistry and Chemical Technology*, 2021, **15**(3), 336–342.
22. Трачевський В.В., Прудіус С.В., Милін А.М. Структурно-функціональна самоорганізація системи ZrO₂–SiO₂:Sn(IV). *Український хімічний журнал*, 2021, **87**(12), 121–136.
23. Prudius S.V., Hes N.L., Inshina O.I., Khyzhun O.Yu. Synthesis and investigation of ZrO₂–SiO₂ oxide alloyed with Sn(IV) ions. *Materials Science*, 2022, **58**(1), 80–88.
24. Inshina O.I., Prudius S.V., Brei V.V. Superacid L-sites on the surface of ternary ZrO₂–SiO₂–Al₂O₃ and ZrO₂–SiO₂–SnO₂ oxides. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2022, **58**(4), 269–275.
25. 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.
26. Prudius S.V., Hes N.L., Brei V.V. Conversion of D-Fructose into Ethyl Lactate Over a Supported SnO₂–ZnO/Al₂O₃. *Colloids Interfaces*, 2019, **3**(16), 1–8.
27. Prudius S.V., Hes N.L., Zhuravlov A.Yu., Brei V.V. Oxidation of xylose – methanol mixture into methyl lactate and methyl glycolate over CeO₂–SnO₂/Al₂O₃ catalyst. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2024, **15**(3), 340–348.

28. Dijkmans J., Dusselier M., Gabriëls D., Houthoofd K., Magusin P.C.M.M., Huang Sh., Pontikes Y., Trekels M., Vantomme A., Giebler L., Oswald S., Sels B.F. Cooperative Catalysis for Multistep Biomass Conversion with Sn/Al Beta Zeolite. *ACS Catal.*, 2015, **5**(2), 928–940.
29. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Prog. Surf. Sci.*, 2005, **79**(2–4), 47–154.
30. Manjunathan P., Marakatti V.S., Chandra P., Kulal A.B., Umbarkar Sh.B., Ravishankar R., Shanbhag G.V. Mesoporous tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis. *Catal. Today.*, 2018, **309**(1), 61–76.
31. Bermejo-Deval R., Assary R.S., Nikolla E., Moliner M., Román-Leshkov Y., Hwang S.-J., Palsdottir A., Silverman D., Lobo R.F., Curtiss L.A., Davis M.E. Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolite. *PNAS*, 2012, **109**(25), 9727–9732.
32. Bermejo-Deval R., Gounder R., Davis M.E. Framework and Extraframework Tin Sites in Zeolite Beta React Glucose Differently. *ACS Catal.*, 2012, **2**, 2705–2713.
33. Dai W., Wang Ch., Tang B., Wu G., Guan N., Xie Z., Hunger M., Li L. Lewis Acid Catalysis Confined in Zeolite Cages as a Strategy for Sustainable Heterogeneous Hydration of Epoxides. *ACS Catal.*, 2016, **6**(5), 2955–2964.
34. Hes N.L., Mylin A.M., Prudius S.V. Catalytic Conversion of Dihydroxyacetone to Methyl Lactate Over $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts. *Theor. Exp. Chem.*, 2023, **59**, 302–306.
35. Прудіус С.В., Вислогузова Н.М., Брей В.В. Конверсія D-фруктози в етиллактат на SnO_2 -вмісних каталізаторах. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2019, **10**(1), 67–74.
36. Патент №128002, Україна. Гес Н.Л., Прудіус С.В., Брей В.В. Спосіб одержання метиллактату з фруктози. 2024.
37. Hes N.L., Mylin A.M., Prudius S.V. Catalytic production of levulinic and formic acids from fructose over superacid $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--SnO}_2$ catalyst. *Colloids Interfaces*, 2022, **6**(1), 4.
38. Patent 012606A1, WO. Hottois D., Bruneau A., Bogaert J.-Ch., Coszach Ph. Continuous process for obtaining a lactic ester. 2010.
39. Industry Insights. 2024. Available online: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bio-solvents-market>
40. Pereira C.S.M., Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E. Ethyl lactate as a solvent: Properties, applications and production processes – a review. *Green Chem.*, 2011, **13**, 2658–2671.
41. Aqar D.Y., Rahmanian N., Mujtaba I.M. Methyl lactate synthesis using batch reactive distillation: Operational challenges and strategy for enhanced performance. *Separation and Purification Technology*, 2016, **158**, 193–203.
42. Варварін А.М., Левицька С.І., Милін А.М., Брей В.В. Парофазна конверсія метиллактату до лактиду на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі за зниженого тиску. *Каталіз та нафтохімія*, 2020, **30**, 38–42.
43. Thapa I., Mullen B., Saleem A., Leibig C., Baker R.T., Giorgi J.B. Efficient Green Catalysis for the Conversion of Fructose to Levulinic Acid. *Appl. Catal. A.*, 2017, **539**, 70–79.
44. Hayes D.J., Fitzpatrick S., Hayes M.H.B., Ross J.R.H. The Biofine Process – Production of Levulinic Acid, Furfural, and Formic Acid from Ligno cellulosic Feed stocks. *Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, 2006, **1**, 139–163.
45. Reutemann W., Kieczka H. Formic Acid. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, 2000, 1–22.
46. Fusaro M.B., Chagnault V., Poste D. Reactivity of D-fructose and D-xylose in acidic media in homogeneous phases. *Carbohydr. Res.*, 2015, **409**, 9–19.
47. Van Putten R.-J. Experimental and modelling studies on the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from sugar. *Green Chemical Reaction Engineering*, 2015, 374.
48. Chen Y., Dong B., Qin W., Xiao D. Xylose and cellulose fractionation from corncob with three different strategies and separate fermentation of them to bioethanol. *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 7005–7010.

49. Martinez-Espin J.S., Tolborg S., Bai Y., Andersen N.N.N., Katerinopoulou A., Hansen L.P., Nielsen U.G., Taarning E. Deactivation and Reductive Regeneration of Sn-Beta for Liquid-Phase Biomass Conversion. *ACS Catal.*, 2024, **14**(11), 8203–8219.
50. Shi N., Liu Q., Cen H., Ju R., He X., Ma L. Formation of humins during degradation of carbohydrates and furfural derivatives in various solvents. *Biomass Convers. Biorefin.*, 2020, **10**, 277–287.

References

1. Byrum Z. Fossil Fuels Are in Everything from Plastics to Makeup, but Cleaner Alternatives Are Emerging, 2024. Available online: <https://www.wri.org/insights/defossilizing-us-chemical-production#:~:text=From%20crayons%2C%20cosmetics%20and%20carpeting,and%20eye%20irritation%20and%20cancer%20>
2. Hattori H. Solid Acid Catalysts: Roles in Chemical Industries and New Concepts. *Top. Catal.*, 2010, **53**, 432–438.
3. Kukhar V.P. Bioresources - potential raw materials for industrial organic synthesis. *Biotechnology*, 2008, **1**(1), 12–27. [in Ukrainian].
4. Sengupta D., Pike R.W. Chemicals from Biomass. In: Chen WY., Suzuki T., Lackner M. (eds.) *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation*. Springer, New York, NY, 2015.
5. Chemical industry. Ukraine Invest. Available online: <https://ukraineinvest.gov.ua/industries/chemicals/> [in Ukrainian].
6. Carus M., Raschka A. Renewable carbon is key to a sustainable and future-oriented chemical industry. *Nova-Paper#10*, 2018-08, 1-10. Available online: <https://www.researchgate.net/publication/329790481>
7. Werpy T., Petersen G. Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I – Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas; *U.S. Department of Energy*: Washington, DC, USA. 2004, **1**, 1–69. Available online: <https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>
8. Holladay J.E., White J.F., Bozell J.J., Johnson D. Top Value Added Chemicals from Biomass-Volume II, Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin, *U.S. Department of Energy*: Washington, DC, USA. 2007, **2**, 1–79. Available online: https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-16983.pdf
9. Top Value Added Chemicals: The Biobased Economy 12 Years Later. 2017. Available online: <https://communities.acs.org/t5/GCI-Nexus-Blog/Top-Value-Added-Chemicals-The-Biobased-Economy-12-Years-Later/ba-p/15759>
10. Hattori H., Ono Y. *Solid Acid Catalysis* (1st ed.). Jenny Stanford Publishing, 2015, 530 p.
11. Catalyst Market. Available online: <https://www.precedenceresearch.com/catalyst-market>
12. Tanabe K., Holderich W.F. Industrial application of solid acid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1999, **181**, 399–434.
13. Tanabe K. *New solid acids and bases – their catalytic properties*. Elsevier, Amsterdam, 1990, 364 p.
14. Gupta P., Paul S. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. *Catalysis Today*, 2014, **236**(B, 1), 153–170.
15. Holm M.S., Saravanamurugan S., Taarning E. Conversion of sugars to lactic acid derivatives using heterogeneous zeotype catalysts. *Science*, 2010, **328**, 602–605.
16. Tolborg S., Sadaba I., Osmundsen C.M., Fristrup P., Holm M.S., Taarning E. Tin-containing silicates: alkali salts improve methyl lactate yield from sugars. *ChemSusChem*, 2015, **8**(4), 613–617.
17. Zhang J., Wang L., Wang G., Chen F., Zhu J., Wang Ch., Bian Ch., Pan Sh., Xiao F.-Sh. Hierarchical Sn-Beta zeolite catalyst for the conversion of sugars to alkyl lactates. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017, **5**(4), 3123–3131.
18. Moliner M., Roman-Leshkov Y., Davis M. E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2010, **107**, 6164–6168.
19. Pighin E., Diez V.K., Di Cosimo J.I. Synthesis of ethyl lactate from triose sugars on Sn/Al₂O₃ catalysts *Appl. Catal. A*, 2016, **517**, 151–160.

20. Prudius S.V., Hes N.L., Trachevsky V.V., Brei V.V. Synthesis and study of a new superacidic $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ oxide. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 2019, **11**, 73–80. [in Ukrainian].
21. 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. *Chemistry and Chemical Technology*, 2021, **15**(3), 336–342.
22. Trachevsky V.V., Prudius S.V., Mylin A.M. Structural and functional self-organization of the $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Sn(IV)}$ system. *Ukrainian Chemical Journal*, 2021, **87**(12), 121–136. [in Ukrainian].
23. Prudius S.V., Hes N.L., Inshina O.I., Khyzhun O.Yu. Synthesis and investigation of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ oxide alloyed with Sn(IV) ions. *Materials Science*, 2022, **58**(1), 80–88.
24. Inshina O.I., Prudius S.V., Brei V.V. Superacid L-sites on the surface of ternary $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ oxides. *Theor. Exp. Chem.*, 2022, **58**(4), 269–275.
25. Prudius S.V., Hes N.L., Mylin A.M., Brei V.V. Continuous conversion of fructose into methyl lactate over $\text{SnO}_2\text{-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2021, **29**(1), 1–9.
26. Prudius S.V., Hes N.L., Brei V.V. Conversion of D-Fructose into Ethyl Lactate Over a Supported $\text{SnO}_2\text{-ZnO/Al}_2\text{O}_3$. *Colloids Interfaces*, 2019, **3**(16), 1–8.
27. Prudius S.V., Hes N.L., Zhuravlov A.Yu., Brei V.V. Oxidation of xylose – methanol mixture into methyl lactate and methyl glycolate over $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2\text{/Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Chemistry, physics and surface technology*, 2024, **15**(3), 340–348.
28. Dijkmans J., Dusselier M., Gabriëls D., Houthoofd K., Magusin P.C.M.M., Huang Sh., Pontikes Y., Trekels M., Vantomme A., Giebel L., Oswald S., Sels B.F. Cooperative Catalysis for Multistep Biomass Conversion with Sn/Al Beta Zeolite. *ACS Catal.*, 2015, **5**(2), 928–940.
29. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Prog. Surf. Sci.*, 2005, **79**(2–4), 47–154.
30. Manjunathan P., Marakatti V.S., Chandra P., Kulal A.B., Umbarkar Sh.B., Ravishankar R., Shanbhag G.V. Mesoporous tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis. *Catal. Today*, 2018, **309**(1), 61–76.
31. Bermejo-Deval R., Assary R.S., Nikolla E., Moliner M., Román-Leshkov Y., Hwang S.-J., Palsdottir A., Silverman D., Lobo R.F., Curtiss L.A., Davis M.E. Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolite. *PNAS*, 2012, **109**(25), 9727–9732.
32. Bermejo-Deval R., Gounder R., Davis M.E. Framework and Extraframework Tin Sites in Zeolite Beta React Glucose Differently. *ACS Catal.*, 2012, **2**, 2705–2713.
33. Dai W., Wang Ch., Tang B., Wu G., Guan N., Xie Z., Hunger M., Li L. Lewis Acid Catalysis Confined in Zeolite Cages as a Strategy for Sustainable Heterogeneous Hydration of Epoxides. *ACS Catal.*, 2016, **6**(5), 2955–2964.
34. Hes N.L., Mylin A.M., Prudius S.V. Catalytic Conversion of Dihydroxyacetone to Methyl Lactate Over $\text{SnO}_2\text{/Al}_2\text{O}_3$ Catalysts. *Theor. Exp. Chem.*, 2023, **59**, 302–306.
35. Prudius S.V., Vysloguzova N.M., Brei V.V. Conversion of D-fructose to ethyl lactate on SnO_2 -containing catalysts. *Surface Chemistry, Physics and Technology*, 2019, **10**(1), 67–74. [in Ukrainian].
36. Patent N128002, Ukraine. Hes N.L., Prudius S.V., Brei V.V. Method for obtaining methyl lactate from fructose. 2024. [in Ukrainian].
37. Hes N.L., Mylin A.M., Prudius S.V. Catalytic production of levulinic and formic acids from fructose over superacid $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ catalyst. *Colloids Interfaces*, 2022, **6**(1), 4.
38. Patent 012606A1, WO. Hottois D., Bruneau A., Bogaert J.-Ch., Coszach Ph. Continuous process for obtaining a lactic ester. 2010.
39. Industry Insights. 2024. Available online: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bio-solvents-market>
40. Pereira C.S.M., Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E. Ethyl lactate as a solvent: Properties, applications and production processes – a review. *Green Chem.*, 2011, **13**, 2658–2671.

41. Aqar D.Y., Rahmanian N., Mujtaba I.M. Methyl lactate synthesis using batch reactive distillation: Operational challenges and strategy for enhanced performance. *Separation and Purification Technology*, 2016, **158**, 193–203.
42. Varvarin A.M., Levytska S.I., Mylin A.M., Brei V.V. Vapour-phase conversion of methyl lactate into lactide over $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst at the lowered pressure. *Catalysis and Petrochemistry*, 2020, **30**, 38–42. [in Ukrainian].
43. Thapa I., Mullen B., Saleem A., Leibig C., Baker R.T., Giorgi J.B. Efficient Green Catalysis for the Conversion of Fructose to Levulinic Acid. *Appl. Catal. A.*, 2017, **539**, 70–79.
44. Hayes D.J., Fitzpatrick S., Hayes M.H.B., Ross J.R.H. The Biofine Process – Production of Levulinic Acid, Furfural, and Formic Acid from Ligno cellulosic Feed stocks. *Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, 2006, **1**, 139–163.
45. Reutemann W., Kieczka H. Formic Acid. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, 2000, 1–22.
46. Fusaro M.B., Chagnault V., Poste D. Reactivity of D-fructose and D-xylose in acidic media in homogeneous phases. *Carbohydr. Res.*, 2015, **409**, 9–19.
47. Van Putten R.-J. Experimental and modelling studies on the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from sugar. *Green Chemical Reaction Engineering*, 2015, 374.
48. Chen Y., Dong B., Qin W., Xiao D. Xylose and cellulose fractionation from corncob with three different strategies and separate fermentation of them to bioethanol. *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 7005–7010.
49. Martinez-Espin J.S., Tolborg S., Bai Y., Andersen N.N.N., Katerinopoulou A., Hansen L.P., Nielsen U.G., Taarning E. Deactivation and Reductive Regeneration of Sn-Beta for Liquid-Phase Biomass Conversion. *ACS Catal.*, 2024, **14**(11), 8203–8219.
50. Shi N., Liu Q., Cen H., Ju R., He X., Ma L. Formation of humins during degradation of carbohydrates and furfural derivatives in various solvents. *Biomass Convers. Biorefin.*, 2020, **10**, 277–287.

Надійшла до редакції 29.09.2025

SnO₂-containing catalysts for conversion of monosaccharides to value-added chemical products

Svitlana V. Prudius

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 Oleha Mudraka Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: svitprud@gmail.com*

The article is devoted to the review of scientific works on the use of SnO₂-containing mixed oxides as catalysts for the conversion of monosaccharides into value-added chemical products. Fossil feedstocks such as oil, coal, and natural gas, once the dominant sources for fuels and petrochemicals, are being gradually replaced by biomass and waste-derived alternatives. In particular, the study highlights the potential of sugar-based biomass as key renewable feedstocks for the synthesis of high-value-added chemicals. A detailed review is provided on catalytic strategies for biomass conversion, with a focus on heterogeneous acid and bifunctional oxide catalysts containing tin ions. These catalysts demonstrate significant promise due to their thermal stability, reusability, and reduced environmental footprint compared to traditional homogeneous acid systems. The article explores the structural, acidic, and redox properties of tin-containing mixed oxides such as ZrO₂–SiO₂–SnO₂, SnO₂/Al₂O₃, ZnO–SnO₂/Al₂O₃, and CeO₂–SnO₂/Al₂O₃, obtained via sol–gel synthesis or impregnation techniques. Special emphasis is placed on the catalytic role of Lewis and Brønsted acid sites formed by Sn⁴⁺ ions in tetrahedral and octahedral coordination. These active sites enable a variety of key biomass-derived transformations, including dihydroxyacetone conversion to methyl lactate, and selective production of levulinic and formic acids, esters of lactic and glycolic acids from fructose and xylose. Experimental results show high selectivity and yields under mild conditions, confirming the industrial potential of such catalysts. For example, superacid ZrO₂–SiO₂–SnO₂ allows complete fructose conversion to levulinic and formic acids with high yields (at 80÷90 mol. %). The SnO₂/Al₂O₃ catalyst (5 wt. % tin dioxide) in a flow regime converts dihydroxyacetone, the simplest monosaccharide, to methyl lactate (selectivity 90 mol. %). ZnO–SnO₂/Al₂O₃ catalyst with basic and acid centers promotes complete transformation of fructose to alkyl lactates (yields of ethyl and methyl lactates 56 % and 70 % respectively), while bifunctional CeO₂–SnO₂/Al₂O₃ catalyst enables direct transformation of xylose (100 % conversion) with yield of methyl lactate and methyl glycolate in 42 % and 24 % respectively. The multifunctional properties of Sn-containing mixed oxide catalysts - combining acidic, basic, and redox sites - open pathways for cascade reactions and integrated biomass valorization.

Keywords: tin dioxide, mixed oxides, catalyst, fructose, xylose, methyl lactate, methyl glycolate, levulinic acid

УДК :620.9:662.92

<https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.018>

Розробка каталізатора синтезу компонентів моторного палива з вуглецьвмісної сировини

Андрій І. Трипольський¹, Данило С. Фатєєв¹, Костянтин Є. П'яних², Олена І. Іваненко³,
Ігор Б. Бичко¹, Ірина Л. Столярчук¹, Петро Є. Стрижак¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України
просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна, e-mail: atripolski@gmail.com

² Інституту газу Національної академії наук України
вул. Дегтярівська, 39, Київ, 03113, Україна

³ Національний технічний університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського»
проспект Берестейський, 37, Київ, 03056, Україна

Стаття присвячена розробці залізовмісного каталізатора синтезу рідких вуглеводнів на модульних установках (процес Фішера-Тропша) з синтез-газу, одержаного шляхом газифікації вуглецьвмісної сировини. На основі літературних даних було синтезовано 9 лабораторних зразків каталізаторів, які відрізнялись якісним і кількісним хімічним складом та методом приготування. Експериментальне дослідження каталітичних властивостей синтезованих залізовмісних каталізаторів в реакції синтезу Фішера-Тропша, дозволило вибрати каталітичний композит СЗ, на основі якого було розроблено оригінальну технологію промислового виробництва ефективного каталізатора синтезу рідких вуглеводнів з вуглецьвмісної сировини та напрацьовано дослідну партію. Розроблений промисловий каталізатор мав наступний склад: 67.6 % Fe₂O₃, 20.0 % CuO, 2.5 % K₂O, 9.9 % Al₂O₃, площа питомої поверхні неактивованого каталізатора складала 24.4 м²/г. Такий каталізатор було охарактеризовано різними фізико-хімічними методами та досліджено його каталітичні характеристики на лабораторній установці з використанням модельного складу синтез-газу. Показано, що в процесі синтезу Фішера-Тропша в присутності розробленого промислового каталізатора утворюються карбіди заліза Fe_xC, вміст яких може становити від 2.0 до 31 % від загальної кількості компонентів. Визначено оптимальні умови процесу та проведено синтез рідких вуглеводнів з синтез-газу із використанням розробленого каталізатора. Показано, що ступінь перетворення СО в стандартних умовах (СО:Н₂ = 1:3, об'ємна швидкість – 2400 год⁻¹, тиск – 5 атм., температура – 280 °С) досягала 49.8 %, при цьому вихід рідких вуглеводнів становив 0.153 г/(г_{кат}·год), що відповідає селективності процесу за рідкими вуглеводнями у 42 %. Проведено успішні випробування розробленого каталізатора на пілотній установці з використанням синтез-газу, одержаного шляхом газифікації деревини.

Ключові слова: каталізатор, вуглецьвмісна сировина, рідкі вуглеводні, синтез Фішера-Тропша, пілотна установка

Вступ

Розвиток паливно-енергетичного комплексу України стимулює пошук і розроблення альтернативних джерел енергії, виробництво яких базується на використанні відновлюваної сировини [1, 2]. Перспективним напрямком використання деревної сировини є виробництво синтетичного палива (BTL). Така технологія є сучасним інноваційним підходом до переробки біомаси, що включає кілька етапів, зокрема: термічну конверсію біомаси (піроліз або газифікацію), очищення та перетворення отриманого синтез-газу, а також синтез рідких вуглеводнів методом Фішера-Тропша. Така технологія дозволяє отримати синтетичні моторні палива з низьким вмістом домішок, що відповідають сучасним екологічним вимогам. Використання BTL-технології забезпечує ефективну утилізацію цих матеріалів та сприяє створенню екологічно чистих джерел енергії.

Перспектива більш широкого впровадження BTL пов'язана як з удосконаленням всіх технологічних етапів процесу, так і з підвищенням продуктивності процесу Фішера-Тропша, що визначає економічну доцільність всього ланцюжка виробництва синтетичного палива. Високопродуктивний і селективний каталізатор синтезу Фішера-Тропша дозволяє значно поліпшити економічність технології BTL в цілому і значно зменшити розміри реактора. Наразі існує світова тенденція створення невеликих мобільних установок перетворення вуглецевмісної сировини у компоненти моторного палива. Економічна ефективність такого модульного виробництва базується на технологіях, в яких виробництво цільової хімічної продукції поєднується із виробництвом електроенергії [3-4].

Технологія BTL передбачає такі стадії: перетворення відходів біомаси у синтез-газ, очищення від отруйних компонентів та подальше перетворення очищеного синтез-газу в широкий спектр вуглеводнів. [5]. Для утилізації відходів біомаси з метою отримання синтез-газу розроблено значну кількість конструкцій газифікаторів та технологій газифікації. Біомаса, на відміну від викопного палива, характеризується наявністю лігноцелюлозних структур зі змінним хімічним складом і високим вмістом домішок, що ускладнює процес її газифікації та потребує спеціалізованих підходів до процесу [6]. Газифікатори з нерухомим шаром здобули найбільший комерційний успіх завдяки простій конструкції та ефективності процесу. Склад синтез-газу, отриманого газифікацією біомаси загалом відрізняється від складу синтез-газу, отриманого шляхом риформінгу природного газу чи газифікації вугілля. Синтез-газ, отриманий з природного газу, в основному складається з H_2 та CO з невеликою кількістю CO_2 , тоді як синтез-газ, отриманий шляхом газифікації біомаси, містить набагато більше CO_2 і менше H_2 , що обумовлює низьке співвідношення H/C і високе співвідношення CO_2/CO [7-8]. Кінцевим продуктом газифікації є генераторний газ або сирий синтез-газ, який переважно складається із оксидів вуглецю та водню H_2 , а також домішок – метану (CH_4), смоли, золи, води (H_2O) азоту (N_2). Видалення твердих частинок передбачає використання циклонів, вологих скруберів та електрофільтрів, а для видалення смол використовують каталітичний риформінг або термічний крекінг [9-10].

Використання синтез-газу, отриманого газифікацією біомаси в процесі Фішера-Тропша, потребує нестандартних підходів до розробки каталізаторів синтезу. Відомо, що найбільш вживаними каталізаторами процесу Фішера-Тропша є перехідні метали VIII групи: Fe, Co, Ni та Ru [11]. У великотоннажному виробництві в якості основних активних компонентів для каталізаторів синтезу Фішера-Тропша використовують тільки кобальт і залізо. За участю нікелю синтез відбувається переважно з утворенням метану, що практично не представляє інтересу для синтезу Фішера-Тропша. Рутеній - занадто дорогий, а платина та іридій, крім дороговартості, є малоактивними в утворенні високомолекулярних вуглеводнів. Титан, ванадій, хром, марганець поки не знайшли застосування в синтезі Фішера-Тропша, оскільки їх оксиди важко або зовсім не відновлюються до металу за температур виробництва каталізаторів. Інформація про активність молібдену є тільки в патентній літературі [12, 13]. Для підвищення селективності та швидкості реакції використовують промотори, що впливають на текстуру каталізатора (поверхню, пористість тощо).

Відомо, що склад продуктів гідрування CO залежить від температури і тиску, за яких здійснюється процес. Сьогодні єдиним промисловим процесом є так званий «Sasol», що здійснюється на залізистому каталізаторі при тиску 24-25 атм і температурі 220-340 °C з виходом вуглеводнів 75-95 %, з яких близько 60 % складають олефіни. Кобальтові каталізатори

використовуються за нормального тиску і температури 200-300 °С (продукти - олефіни) або помірного тиску 5-30 атм і 180-250 °С (вміст олефінів знижується, за рахунок збільшення частки парафінів, також спостерігається утворення незначної кількості спиртів) [14-15].

Залізовмісні каталізатори синтезу Фішера-Тропша характеризуються такими особливостями як: функціонування за підвищених температур (250-300 °С); утворення переважно низькомолекулярних вуглеводнів ($\alpha = 0.6-0.8$) [16]; підвищений вмісту олефінів в продуктах реакції (до 80-90 %); більша селективність у формуванні ізоструктури вуглеводнів (до 5-10 % порівняно з 2 % для Со-місних каталізаторів); значна активність у перетворенні водяного газу, через що рекомендується в синтез-газі співвідношення $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$, щоб уникнути різкого падіння виходу цільових вуглеводнів та утворення значної кількості спиртів і альдегідів. [17-19].

Метою роботи було розробка залізовмісного каталізатора для синтезу Фішера-Тропша для невеликих, модульних установок переробки біосировини у рідкі вуглеводні. Особливості таких каталізаторів є їх ефективне і стабільне функціонування з використанням синтез-газу нестабільного складу та наявності значної кількості інертних компонентів. Процес розробки каталізатора складався з двох етапів. На першому етапі було синтезовано серію лабораторних зразків залізовмісних каталізаторів різними методами та з різними добавками, та досліджено їх каталітичні характеристики в синтезі Фішера-Тропша на лабораторній установці в стандартних умовах з використанням модельного складу синтез-газу. На другому етапі розроблено технологію синтезу вибраного оптимального каталізатора і досліджено каталітичні властивості напрацьованої промислової партії каталізатора на лабораторній та пілотній установках з використанням синтез-газу, одержаного газифікацією деревини.

Експеримент

Зразки лабораторних залізовмісних каталізаторів готували методом осадження з киплячого водного розчину нітратів заліза, міді, марганцю та алюмінію, який подавали протягом 2-4 хв до водного розчину соди, також нагрітого до температури кипіння. Утворену суспензію з $\text{pH} = 7-8$ постійно інтенсивно перемішували для видалення вуглекислого газу. Потім суспензію фільтрували, тверду фазу промивали водою до повного видалення луку та іонів натрію. Осад сушили, формували і остаточно сушили до залишкового вмісту води $\sim 3\%$. Отриману масу каталізатора подрібнювали до розміру зерна 2-5 мм.

Кількості солей розраховували для отримання зразків з певним вмістом за металами Fe, Cu і оксидами K_2O , Al_2O_3 , MnO_2 . Було приготовлено 7 (позначені як C1-C7) зразків каталізаторів які відрізнялись кількісним та якісним складом. Склад приготованих лабораторних зразків Fe-вмісних каталізаторів наведено в табл. 1.

Для приготування нанесених Fe-вмісних каталізаторів в якості носія було вибрано силікагель марки КСКГ в натрієвій формі із наступними параметрами: кульки з діаметром 1-5 мм; сорбційна ємність – $1.19 \text{ см}^3/\text{г}$; питома поверхня - $338 \text{ м}^2/\text{г}$; середній діаметр пор – 7 нм. Попередньо носій промивали водним розчином соляної кислоти (1 л, $\text{pH} = 2-3$), потім дистильованою водою до повного видалення Cl^- (за AgNO_3). Промитий силікагель сушили на повітрі при 120 °С протягом 10 год, після чого прожарювали при 350 °С, 15 год. Прожарений силікагель мав сорбційний об'єм $1.28 \text{ г}/\text{см}^3$ та питому поверхню - $275 \text{ м}^2/\text{г}$.

Промитий та прожарений силікагель просочували на повну вологоємність водними розчинами азотнокислого заліза та азотнокислої міді в різному співвідношенні у перерахунку на

метали. Просочення проводили за кімнатної температури при інтенсивному перемішуванні і залишали на ніч, після чого знову перемішували, сушили на повітрі при 150 °С, 8 год та прожарювали на повітрі при 350 °С, 10 год. Охолоджену прожарену контактну масу за необхідності повторно просочували на повну вологоємність водними розчинами нітратів заліза, міді та карбонату калію за кімнатної температури з інтенсивним перемішуванням протягом 4 год. Після нічної витримки повторно перемішували, сушили на повітрі при 150 °С, 8 год та повторно прожарювали при 350 °С, 10 год. Було виготовлено 6 лабораторних зразків нанесених Fe-вмісних каталізаторів різного складу (позначені як Н1-Н6). Їх склад наведено в табл. 2.

Активність одержаних каталізаторів досліджували в лабораторній установці високого тиску в металевому проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора (1 см³). Відновлення проводили при 400 °С і тиску водню у 1 атм протягом 3 год. Потік синтез-газу формували за допомогою регуляторів потоку Bronkhorst El-Flow. Тиск в реакторі підтримувався за допомогою регулятор тиску Bronkhorst в межах 2-10 атм. Аналітичний блок складався з двох хроматографів NeoCHROM з детектором по теплопровідності та полум'яно-іонізаційним детектором. Аналіз газів CO, CO₂, N₂, і CH₄ відбувався з використанням колонок з поглинаючим I із розміром фракції 0.35-0.5 мм та цеолітом NaX – 0.18-0.2 мм довжиною 1 м. Для аналізу продуктів синтезу Фішера-Тропша використовували капілярні колонки HP-5 30 м×0.32 мм та Supel-Q Plot 30 м×0.32 мм. В якості газа-носія в обох хроматографах використовувався водень. Температура детектора становила 200 °С.

Дослідження каталітичної активності виготовлених каталізаторів проводили таким чином. Через відновлений каталізатор безперервно пропускали синтез-газ з молярним співвідношенням CO:H₂ = 1:3 за умов процесу: об'ємна швидкість 2400 год⁻¹, тиск - 2 атм в інтервалі температур 280-300 °С.

Напрацьовану промислову партію розробленого каталізатора для використання в пілотній установці було досліджено методами рентгенофлуоресцентної та Рамановської спектроскопії, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (BET) та температурно-програмованого відновлення воднем (ТПВ). Фазовий склад каталізатора було досліджено методом раманівської спектроскопії (спектрометр RENISHAW inVia). Для аналізу використовували інфрачервоний лазер із довжиною хвилі 633 нм та дифракційною ґраткою з густиною штрихів 1200 штр/мм.

Хімічний склад розробленого каталізатора досліджували за допомогою рентгенофлуоресцентний аналізу на спектрометрі ElvaX Plus, з Rh-анодом, фільтром Al-800, напругою 50 кВ та коліматором (7.4 мм). Напруга на аноді складала 35 кВ, а напруга випромінювача 10-15 кВ, сила струму від 50 до 100 мкА. Низькотемпературну ізотерму адсорбції-десорбції азоту на синтезованому каталізаторі було одержано на AMI-Micro 300 C (Altamira Instruments). Перед аналізом зразок дегазували при 300 °С в потоці гелію протягом 5 год до постійної маси.

Для дослідження термопрограмованого відновлення (ТПВ) каталізатору використовували AMI-300Lite (Altamira Instruments). Для проведення ТПВ 0.100 г каталізатора продували аргонном (15 мл/хв) із поступовим підвищенням температури до 70 °С. В подальшому здійснювали нагрівання каталізатору до температури 600 °С з швидкістю – 10 °С/хв. Для стабілізації реактора зменшували його температуру до 50 °С, після чого надходив 10 % H₂ зі швидкістю потоку газу 30 °С/хв. Після цього здійснювали нагрівання реактора від 50 до 1000 °С з швидкістю 10 °С/хв із паралельним фіксуванням вихідного сигналу.

Результати та їх обговорення

Результати проведених досліджень каталітичних властивостей приготованих залізовмісних каталізаторів наведено в табл. 1 та 2.

Таблиця 1. Склад співосаджених Fe-вмісних каталізаторів та їх каталітичні характеристики

Зразок	Склад каталізатора, мас. %					Каталітичні характеристики		
	Fe	Cu	K ₂ O	Al ₂ O ₃	MnO ₂	X _{co} , %	C ₆ ⁺ , г/(г _к *год)	S(C ₆ ⁺), %
C1	65	5	5	25	-	18.2	0.0144	45.3
C2	80	15	5	-	-	23.1	0.0193	49.7
C3	70	10	5	15	-	32.7	0.0244	43.9
C4	85	5	5	-	5	7.7	0.0046	33.5
C5	75	10	5	-	10	8.6	0.004	24.6
C6	80	10	-	-	10	7.0	0.0035	29.1
C7	65	5	5	20	5	10.4	0.006	28.3

Таблиця 2. Склад нанесених залізовмісних каталізаторів та їх каталітичні характеристики

Зразок	Склад каталізатора, мас. %				Каталітичні характеристики		
	Fe	Cu	K ₂ O	КСКГ	X _{co} , %	C ₆ ⁺ , г/(г _к *год)	S(C ₆ ⁺), %
H1	18	10	-	72	6.9	0.004	27.7
H2	18	5	5	72	4.2	0.009	23.3
H3	25	5	5	65	11.4	0.0217	21.4
H4	25	3	2	70	1.6	0.0042	26.3
H5	30	5	5	60	2.0	0.0041	21.2
H6	30	3	2	65	1.1	0.0020	19.1

З результатів випробувань синтезованих залізовмісних каталізаторів для процесу Фішера-Тропша випливає, що за однакових стандартних умов всі зразки виявили достатньо високу активність. Загалом каталізатори, отримані методом співосадження, виявили вищу активність порівняно зі нанесеними каталізаторами. Для всіх досліджених каталізаторів збільшення загальної каталітичної активності супроводжується зменшенням селективності за вищими вуглеводнями. Тобто, ймовірність росту вуглеводневого ланцюга - параметр α у співвідношенні Шульца-Флорі - зменшується. Водночас за однакових умов ведення процесу, селективність за рідкими вуглеводнями C₆⁺ є високою також для співосаджених каталізаторів. Подальші дослідження дозволили встановити оптимальний склад співосадженого каталізатора та розробити методику його приготування для отримання максимального виходу рідких вуглеводнів.

Проведені дослідження дозволили вибрати оптимальний каталізатор C3, на основі якого було розроблено технологію приготування промислового каталізатора синтезу рідких вуглеводнів з синтез-газу. Технологія приготування каталізатора синтезу рідких вуглеводнів з синтез-газу полягала в наступному. Для одержання такого каталізатора, здійснюється співосадження водорозчинних солей, нітрат заліза(III), нітрат міді(II), нітрат алюмінію(III) за допомогою аміаку з утворення осаду. В якості водорозчинних солей можна також використовувати солі органічних кислот. Процес одержання залізовмісного каталізатору для синтезу Фішера-Тропша здійснювали використовуючи наступні стадії:

- відповідні кількості водорозчинних солей: нонагідрат нітрату заліза, тригідрат нітрату міді, нонагідрат нітрату алюмінію поміщали в реактор з мішалкою, нагрівали до температури

плавлення при перемішуванні, що призводило до утворення розплаву солей, в результаті втрати кристалізаційної води кристалогідратом; - після розчинення солей металів подавали газоподібний аміак в гарячий розчин солей за температур 80-100 °С протягом 4-6 год із постійним перемішуванням суспензії та контролем значення рН, що призводило до утворення гелеподібної пасти. Під час взаємодії розчину солей з аміаком, окрім гідроксидів та основних солей, утворювались аміакати заліза, алюмінію та міді. Перед завершенням осадження, що контролювали вимірюванням рН, до розчину додавали відповідну кількість карбонату (або гідроксиду) калію. Характерними ознаками завершення процесу осадження є утворення густої гелеподібної пасти та значення рН на рівні 7-8. Такий спосіб одержання каталізатора дозволяє уникнути стадій промивки від зайвих іонів та фільтрування осаду, які потребують надмірного використання води;

- після осадження утворену густу суспензію поміщали в муфельну піч і витримували за температури 120 °С, 10 год для видалення залишкового аміаку та вологи із розплаву. Після висушування, здійснювали програмоване нагрівання зі швидкістю 2-3 °С/хв до 400 °С для повільного розкладання гідроксидів металів, де внаслідок термічної дисоціації утворювалась активна речовина каталізатора у формі дрібних частинок відповідних оксидів із розвиненою поверхнею. Після досягнення 400 °С каталізаторну масу прожарювали 4 год. Залишковий вміст вологи в каталізаторній масі після прожарювання складав 3 %.

Одержану каталізаторну масу подрібнювали за допомогою шарового млина та таблетували на пресі TDP-6T. За розробленою технологією було виготовлено 8 кг каталізатору (рис. 1, табл. 3) та досліджено його фізико-хімічні та каталітичні параметри.



Рис. 1. Таблетований та подрібнений (фракція 2-3 мм) С3 каталізатор

Таблиця 3. Геометричні параметри таблетки синтезованого каталізатора

Параметр	Розмірність	Значення
Питома густина таблетки, ρ	г/см ³	1.92
Питома густина каталізатора, ρ_m	г/см ³	8.40
Пористість, ε		0.23

Для подальшого використання С3 каталізатору в пілотній установці, таблетки каталізатора роздроблювали і відбирали фракцію 2-3 мм (рис. 1).

Елементний склад розробленого промислового каталізатора, визначений рентгено-флуоресцентним методом, становив: 67.6 % Fe₂O₃, 20.0 % CuO, 2.5 % K₂O, 9.9 % Al₂O₃.

За результатами низькотемпературної ізотерми адсорбції (рис. 2), були визначені наступні структурні параметри С3 каталізатора: питома поверхня за БЕТ – 24.4 м²/г, об'єм пор – 2.52 см³/г

та середній діаметр пор 16.4 нм. Отримана ізотерма азоту (рис. 2) відноситься до ізотерми IV типу за класифікацією ІЮПАК, оскільки має петлю гістерезису між гілками адсорбції та десорбції, що вказує на середній розмір пор матеріалу (від 2 до 50 нм).

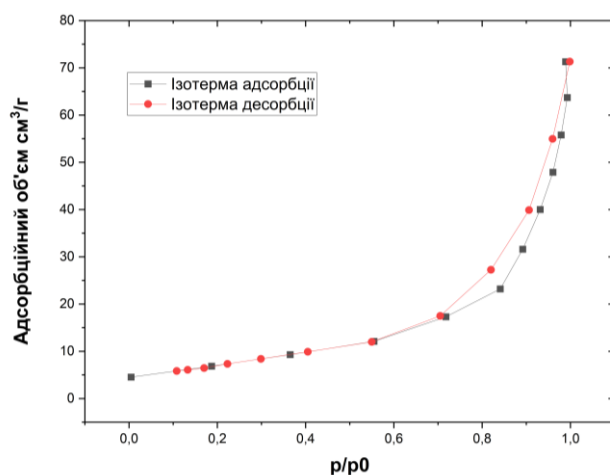


Рис. 2. Ізотерма адсорбції/десорбції азоту на С3 каталізаторі

На рис. 3 показано Раманівський спектр С3 каталізатора. Були ідентифіковані типові моди, які пов'язані із структурою альфа-гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ із довжиною смуги 227, 411.3 cm^{-1} [20] та присутність CuO або гетероструктури оксиду міді альфа-гематиту ($\text{CuO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), що має смугу 293.6 cm^{-1} [21]. Досить чітко виражено типові моди, що пов'язують із наявністю магнетиту Fe_3O_4 із довжиною смуги 665.6 cm^{-1} [22]. Також присутня смуга 492 cm^{-1} , яка може бути пов'язаною із модою T_{2g} (482 cm^{-1}) наявністю фериту міді(II), що має структуру шпінелі CuFe_2O_4 [23].

Раманівських піків, які характерні для альфа-оксиду алюмінію(III), не було зареєстровано, що можна пояснити присутністю в каталізаторі лише $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, який характеризується слабо вираженими смугами в раманівському спектрі при 315, 410, 520, 713, 835 нм [24]. Також була помічна смуга при 1319 cm^{-1} , що показує sp^2 -гібридизовані атоми вуглецю та пов'язана із утворенням карбиду заліза в результаті навуглецювання, який має загальну формулу Fe_xC [25]. Також, ця смуга може характеризувати дефекти у на поверхні каталізатора.

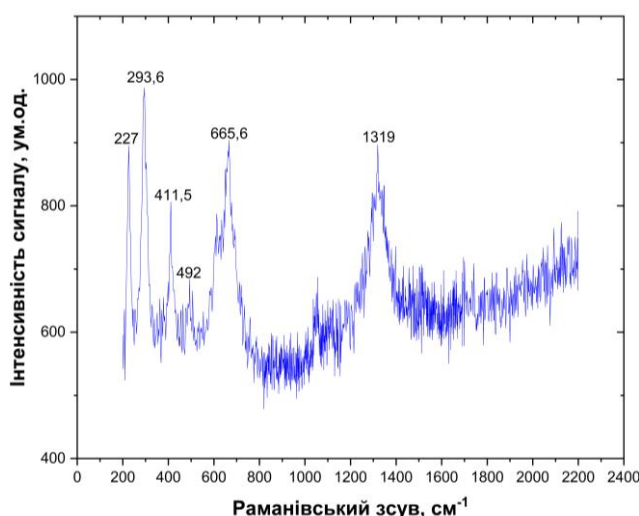


Рис. 3. Раманівський спектр С3 каталізатора

В процесі Фішера-Тропша, в присутності розробленого СЗ каталізатора, утворюються карбіди заліза Fe_xC , вміст яких може становити від 2.0 до 31 % від загальної кількості компонентів. Процес перетворення оксидів заліза до карбідів починається із відновлення гематиту (Fe_2O_3) до магнетиту (Fe_3O_4), унаслідок взаємодії з воднем. Надалі магнетит у потоці водню відновлюється до метастабільного вюститу (FeO), який потім переходить у металічне залізо ($\alpha\text{-Fe}$). Металічне залізо реагує із оксидом вуглецю CO та воднем H_2 , що призводить до утворення карбідів заліза, які підвищують активність в процесі Фішера Тропша, за рахунок утворення додаткових активних центрів на поверхні каталізатора. Зазвичай, утворюються п'ять основних карбідів заліза, що мають форму $\chi\text{-Fe}_x\text{C}_2$ (карбід Хегга), $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, $\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$, $\epsilon\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$, Fe_7C_3 [26].

В профілі ТПВ для розробленого СЗ каталізатора (рис. 4) спостерігаються піки при 277 та 354 °С, які характеризують процес відновлення воднем оксидів міді CuO [29]:

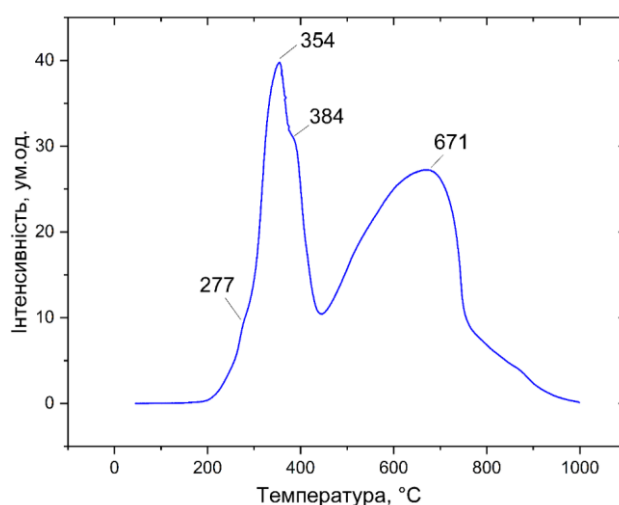


Рис. 4. Профіль ТПВ для СЗ каталізатора

Однак, процес відновлення CuO воднем здійснюється в два етапи, де на першому відбувається утворення субоксидів міді (Cu_4O_3 , Cu_2O). Подальше відновлення субоксидів міді призводить до утворення металеві міді [27, 28].

За допомогою методу ТПВ складно окремо визначити присутність оксидів міді та заліза, оскільки дані оксиди контактують між собою. Згідно літературних даних [30], відновлення оксиду міді (CuO) має характеристичний пік при 304 °С. Цей пік подібний до піку відновлення гематиту до магнетиту, тому його видно не досить чітко. Таким чином, піки 277-354 °С (рис. 4) відповідають процесу відновлення гематиту Fe_2O_3 до магнетиту Fe_3O_4 [31]. Подальше відновлення магнетиту Fe_3O_4 до метастабільного вюститу FeO реєструється на межі піків 354 та 384 °С [32]. Відновлення метастабільного FeO до металічного заліза Fe^0 відбувається в інтервалі 440 та 680 °С [33]. Процес відновлення оксидів заліз відбувається по реакціям:



За температури 440-671 °С відбувається поглинання водню, що призводить до початку реакції відновлення FeO до металічного Fe . При подальшому відновленні воднем вище 671 °С

продовжується поглинання водню активною поверхнею каталізатора. Вагому роль у відновленні оксидів заліза до металічного стану має присутність $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в складі каталізатора, що сприяє уповільненню відновлення FeO до металічного заліза Fe^0 [34].

Активність розробленого промислового каталізатора в реакції синтезу вуглеводнів за процесом Фішера-Тропша було досліджено в лабораторній установці в стандартних умовах ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$, об'ємна швидкість – 2400 год^{-1} , тиск - 5 атм, температура - 280°C). В результаті проведених досліджень було показано, що ступінь перетворення CO досягала 49.8 %, при цьому вихід рідких вуглеводнів становив $0.153 \text{ г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$, що відповідає селективності процесу за рідкими вуглеводнями у 42 %. Проведені випробування синтезованого промислового каталізатору перевищують показники аналогічного лабораторного каталізатора С3. На рис. 5 наведено молекулярно-масовий розподіл виходу вуглеводнів для такого каталізатору. Апроксимація експериментально отриманого молекулярно-масового розподілу за допомогою рівняння Шульца-Флорі[35]:

$$W(C_n) = n(1-\alpha)^2 \alpha^{n-1}$$

дало змогу вирахувати коефіцієнт розподілу $\alpha \sim 0.7$. Таке значення коефіцієнта розподілу в рівнянні Шульца-Флорі характерний для залізних каталізаторів.

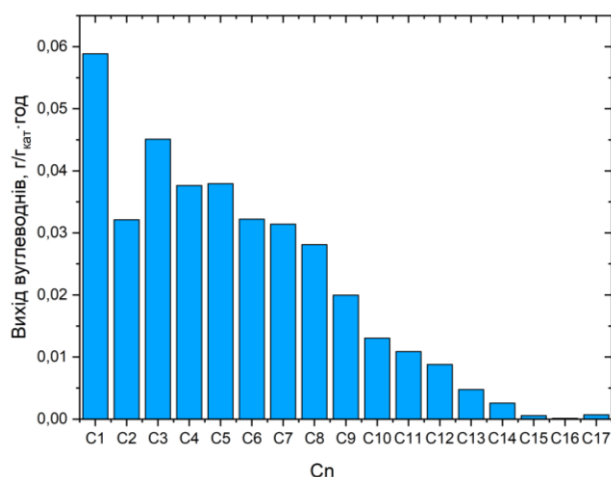


Рис. 5. Розподіл продуктів реакції Фішера-Тропша за участю розробленого С3 каталізатора

Випробування одержаного каталізатора Фішера-Тропша на пілотній установці

Отриманий промисловий С3 каталізатор (фракцію 2-3 мм) загрузали в реактор пілотної установки. Реактор синтезу Фішера-Тропша представляв собою кожухотрубний теплообмінник в трубках якого було загрузено 3 л С3 каталізатора. Реактор складається з семи труб висотою 1.5 м, зовнішнім діаметром 37 мм і товщиною 3.5 мм, прокладених в трубі з нержавіючої сталі внутрішнім діаметром 120 мм. Для підтримки температурного режиму роботи реактора в якості носія використовували воду в міжтрубному просторі. Температуру води регулювали шляхом зміни тиску насиченої пари. Головною перевагою такого реактору є його легке масштабування, простота конструкції та управління процесом.

Активацію каталізатору проводили воднем, згідно пускового регламенту, протягом 8 годин. Після активації відбувалась подача синтез-газу з газгольдера в реактор з каталізатором. Синтез-газ було отримано шляхом газифікації повітрям пелет з деревини. Склад синтез-газу, що використовувався для синтезу вуглеводнів наведено в табл. 4.

Таблиця 4. Склад генераторного газу після очистки та корегування

Компоненти	Склад синтез газу, % об.
H ₂	41.65
N ₂	36.61
CO	17.19
CH ₄	2.02
CO ₂	0.00
C ₂ H ₄	0.03
C ₂ H ₂	0.00
C ₂ H ₆	0.03
H ₂ O	2.48
Сума	100

Режим роботи реактора: тиск – 5 атм температура – 280 °С. об'ємна швидкість 1000 год⁻¹. Процес проводили протягом 8 годин. В результаті перебігу гетерогенно-каталітичної реакції синтезу вуглеводнів за Фішером-Тропша відбувалось утворенням газоподібних та рідких продуктів реакції. Газоподібні продукти направлялись на аналіз та спалювались на факелі пілотної установки. Рідкі продукти накопичувались в сепараторі.

Протягом всього часу випробування середній вихід газоподібних продуктів складав 1.2 м³/год. Усереднений склад газоподібних продуктів наведено в таблиці 5.

Таблиця 5. Результати аналізу хімічного складу газоподібних продуктів після реактору синтезу Фішера -Тропша

Компоненти	Усереднений склад газу, %
H ₂	0.909645
N ₂	60.46776
CO	3.450606
C1	5.258066
C2	3.943549
C3	2.629033
C4	1.971775
C5	1.413105
C6	0.985887
C7	0.722984
C8	0.096748
C9	0.076242
H ₂ O	18.0746

В сепараторі було накопичено за період проведення експерименту рідини, яка розділена на два шари: нижній – водний (2750 г) і верхній – вуглеводневий (735 г). Склад вуглеводневого шару наведено в таблиці 6.

За час випробування було використано 25 нм³ відкоригованого генераторного газу (розбавленого азотом синтез-газу). Отримано 0.735 кг зріджених вуглеводнів та 2.17 кг всіх вуглеводнів (з урахуванням газової фази). Ступінь перетворення монооксиду вуглецю склала 89 %.

Таблиця 6. Склад рідких вуглеводнів після реактора синтезу Фішера -Тропша

Компонент	Масова частка, %
C3	0.067839
C4	0.135678
C5	1.356778
C6	2.225117
C7	5.676761
C8	19.97178
C9	15.73863
C10	16.00999
C11	14.65321
C12	9.226094
C13	5.02008
C14	3.12059
C15	2.184413
C16	1.492456
C17	1.221101
C18	0.949745
C19	0.542711
C20	0.271356
C21	0.135678

Висновки

На базі літературних даних та попередніх досліджень в якості активного компоненту каталізатора синтезу рідких вуглеводнів (C6+) методом Фішера-Тропша вибрано залізо. Для підбору оптимального складу каталізатору процесу гідрування монооксиду вуглецю з одержанням рідких вуглеводнів синтезовано 13 зразків поліфункціональних каталітичних систем на основі заліза, що відрізнялись методом приготування, хімічним та кількісним складом промоторів. Дослідження активності синтезованих зразків поліфункціональних каталітичних систем на основі заліза для процесу одержання рідких вуглеводнів з синтез-газу за умов: $\text{H}_2:\text{CO} = 3:1$, об'ємної швидкості 2400 год^{-1} , тиску 2 атм, в інтервалі температур 280-300 °C показало, що каталізатори, одержані методом просочення, виявляють суттєво меншу активність порівняно з каталізаторами, що синтезовані методом співосадження. Селективність співосаджених каталізаторів в реакції Фішера-Тропша за рідкими вуглеводнями істотно перевищує відповідний показник для нанесених каталізаторів.

Проведені дослідження дозволили встановити оптимальний склад C3 каталізатора та розробити технологію його одержання. На цьому каталізаторі було досягнуто вихід рідких вуглеводнів у $0.153 \text{ г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$ з ступенем перетворення CO у 49 % за один прохід.

Література

1. How the war in Ukraine will change the way the world uses energy. <https://www.newscientist.com/article/2313010-how-the-war-in-ukraine-will-change-the-way-the-world-uses-energy>.
2. Gordon O. What the Ukraine conflict means for Europe's energy crisis. <https://www.energymonitor.ai/policy/a-ukraine-could-inflame-europes-energy-crisis>.
3. Liu Z., Shi K., Yang S., Qian Y. A novel process design and techno-economic analysis for coal-based polygeneration process of synthetic natural gas, methanol and power. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **349**, 131388.

4. Huang R., Kang L., Liu Y. Renewable synthetic methanol system design based on modular production lines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, **161**, 112379.
5. Li P., Yuan Z., Eden MR. A comparative study of Fischer-Tropsch synthesis for liquid transportation fuels production from biomass. In: Zdravko K. Milos B. editors. *Computer aided chemical engineering*. Elsevier., 2016, **38**, 2025–2030.
6. Samiran N.A., Jaafar M.N.M., Ng J.H., Lam S.S., Chong C.T. Progress in biomass gasification technique – With focus on Malaysian palm biomass for syngas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **62**, 1047–1062.
7. Maitlo G., Ali I., Mangi K.H., Ali S., Maitlo H.A., Unar I.N., Pirzada A.M. Thermochemical Conversion of Biomass for Syngas Production: Current Status and Future Trends. *Sustainability*, 2022, **14**, 2596.
8. Luque R., de la Osa A.R., Campelo J.M., Romero A.A., Valverde J.L., Sanchez P. Design and development of catalysts for Biomass-To-Liquid-Fischer-Tropsch (BTL-FT) processes for biofuels production: *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**(1), 5186–5202.
9. Dayton D.C., Turk B., Gupta R. Syngas Cleanup, Conditioning and Utilization. *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*, 2019, 125–174.
10. Qayyum A., Ali U., Ramzan N. Acid gas removal techniques for syngas. natural gas. and biogas clean up – a review: *Energy Sources. Part A: Recovery. Utilization. and Environmental Effects*, 2020, 1–24.
11. Martinelli M., Gnanamani M., LeViness S., Jacobs G., Shafer W. An overview of Fischer-Tropsch Synthesis: XTL processes. catalysts and reactors. *Appl. Catal. A Gen.*, 2020, **608**, 1–14.
12. Сторч Г., Голамбик П., Андерсон Р. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. – М.: Издательство ИХЛ, 1954. – 516 с.
13. Anderson R.B. The Fischer-Tropsch synthesis. – Academic Press, 1984. – 301 p.
14. Vogel A. P., van Dyk B., Saib A.M. GTL using efficient cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Catalysis Today*, 2016, **259**, 323–330.
15. Dry M.E. Fischer-Tropsch synthesis over iron catalysts. *Catalysis Letters*, 1991, **7**(1–4), 241–251.
16. Shafer W., Gnanamani M., Graham U., Yang J., Masuku C., Jacobs G., Davis B. Fischer-Tropsch: Product Selectivity–The Fingerprint of Synthetic Fuels: *Catalyst*, 2019, **3**, 259.
17. Anderson R.B. The Fischer-Tropsch synthesis. – Academic Press, 1984. – 301 p.
18. Schulz P., Erich E., Gorre H., van Steen E. Regularities of selectivity as a key for discriminating FT-surface reactions and formation of the dynamic system. *Catal. Lett*, 1990, **7**, 157–167.
19. Reymond J., Meriaudeau P., Teichner S.J. Changes in the surface structure and composition of an iron catalyst of reduced or unreduced Fe_2O_3 during the reaction of carbon monoxide and hydrogen, *J. Catal*, 1982, **75**, 39–48.
20. de Jesús Ruíz-Baltazar Á., Reyes-López S.Y., de Lourdes Mondragón Sánchez M., Robles-Cortés A.I., Pérez R. Eco-friendly synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles: Evaluation of their catalytic activity in methylene blue degradation by kinetic adsorption models. *Results Phys*, 2019, **12**, 989–995.
21. Pastrana E.C., Zamora V., Wang D., Alarcón H., Fabrication and characterization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ heterostructure thin films via dip-coating technique for improved photoelectrochemical performance: *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol*, 2019, **10**(3), 035012–035021.
22. de Jesús Ruíz-Baltazar Á., Reyes-López SY., Pérez R. Magnetic structures synthesized by controlled oxidative etching: structural characterization and magnetic behavior. *Results Phys.*, 2017, **7**, 1828–1832.
23. Paz-Díaz B., Va'zquez-Olmos A.R., Almaguer-Flores A., Garcí'a-Pe'rez V.I., Sato-Berru R.Y., Almanza-Arjona Y.C., Garibay-Febles V. ZnFe_2O_4 and CuFe_2O_4 Nanocrystals: Synthesis. Characterization. and Bactericidal Application. *Journal of Cluster Science*, 2021, **34**, 111–119.
24. Koichumanova K., Sai Sankar Gupta K.B., Lefferts L., Mojet B.L., Seshan K. An *in situ* ATR-IR spectroscopy study of aluminas under aqueous phase reforming conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**(37), 23795–23804.

25. Ding M., Yanga Y., Wu B., Xua J., Zhang C., Xiang H., Li Y. Study of phase transformation and catalytic performance on precipitated iron-based catalyst for fischer-tropsch synthesis. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2009, **303**(1–2), 65–71.
26. Gholami Z., Gholami F., Tişler Z., Hubáček J., Tomas M., Bačiak M., Vakili M. Production of Light Olefins via Fischer-Tropsch Process Using Iron-Based Catalysts. A Review. *Catalysts*, 2022, **12**, 174.
27. Wang Z.P., Niu Z.Z., Hao Q.A., Ban L.J., Li H.T., Zhao Y.X., Jiang Z. Enhancing the ethynylation performance of CuO-Bi₂O₃ nanocatalysts by tuning Cu-Bi interactions and phase structures. *Catalysts*, 2019, **9**(1), 35.
28. Cobb J.B.C., Bennett A., Chinchin G.C., Davies L., Heaton B.T., Iggo J.A. The characterisation of distinct adsorption sites for hydrogen on copper in copper/alumina catalysts by *in situ* ¹H NMR spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 1996, **164**(2), 268–275.
29. Ahmadi S.J., Outokesh M., Hosseinpour M., Mousavand T. A simple granulation technique for preparing high-porosity nano copper oxide(II) catalyst beads. *Particuology*, 2011, **9**(5), 480–485.
30. Wang J., Wang C., Feng Y., Li F., Su W., Fang Y., Zhao B. Cu/CeO₂ catalysts for reverse water gas shift reactions: the effect of the preparation method. *RSC Advances*, 2024, **14**(24), 16736–16746.
31. Cho J.M., Jeong M.H., Bae J.W. Fischer-Tropsch synthesis on potassium-modified Fe₃O₄ nanoparticles. *Res. Chem Intermed.*, 2016, **42**(1), 335–350.
32. Fadlalla M.I., Nyathi T.M., Claeys M. Magnesium as a Methanation Suppressor for Iron-and Cobalt-Based Oxide Catalysts during the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide. *Catalysts*, 2022, **12**, 118.
33. Portnyagin A.S., Golikov A.P., Drozd V.A., Avramenko V.A. An alternative approach to kinetic analysis of temperature-programmed reaction data. *RSC Adv.*, 2018, **8**(6), 3286–3295.
34. Peña D., Jensen L., Cognigni A., Myrstad R., Neumayer T., Van Beek W., Rønning M. The Effect of Copper Loading on Iron Carbide Formation and Surface Species in Iron-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts, *ChemCatChem*, 2018, **10**(6), 1300–1312.
35. Teimouri Z., Abatzoglou N., Dalai A.K. Kinetics and Selectivity Study of Fischer Tropsch Synthesis to C₅+ Hydrocarbons: A Review. *Catalysts*, 2021, **11**(3), 330.

References

1. How the war in Ukraine will change the way the world uses energy. <https://www.newscientist.com/article/2313010-how-the-war-in-ukraine-will-change-the-way-the-world-uses-energy>.
2. Gordon O. What the Ukraine conflict means for Europe's energy crisis. <https://www.energymonitor.ai/policy/a-ukraine-could-inflame-europes-energy-crisis>.
3. Liu Z., Shi K., Yang S., Qian Y. A novel process design and techno-economic analysis for coal-based polygeneration process of synthetic natural gas, methanol and power. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **349**, 131388.
4. Huang R., Kang L., Liu Y. Renewable synthetic methanol system design based on modular production lines: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, **161**, 112379.
5. Li P., Yuan Z., Eden MR. A comparative study of Fischer-Tropsch synthesis for liquid transportation fuels production from biomass. In: Zdravko K. Milos B. editors: *Computer aided chemical engineering*. Elsevier, 2016, **38**, 2025–2030.
6. Samiran N.A., Jaafar M.N.M., Ng J.H., Lam S.S., Chong C.T. Progress in biomass gasification technique – With focus on Malaysian palm biomass for syngas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **62**, 1047–1062.
7. Maitlo G., Ali I., Mangi K.H., Ali S., Maitlo H.A., Unar I.N., Pirzada A.M. Thermochemical Conversion of Biomass for Syngas Production: Current Status and Future Trends. *Sustainability*, 2022, **14**, 2596.
8. Luque. R., de la Osa A.R., Campelo J.M., Romero A.A., Valverde J.L., Sanchez P. Design and development of catalysts for Biomass-To-Liquid-Fischer-Tropsch (BTL-FT) processes for biofuels production. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**(1), 5186–5202.

9. Dayton D.C., Turk B., Gupta R. Syngas Cleanup, Conditioning and Utilization. *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*, 2019, 125–174.
10. Qayyum A., Ali U., Ramzan N. Acid gas removal techniques for syngas, natural gas, and biogas clean up – a review: *Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2020, 1–24.
11. Martinelli M., Gnanamani M., LeViness S., Jacobs G., Shafer W. An overview of Fischer–Tropsch Synthesis: XTL processes, catalysts and reactors. *Appl. Catal. A Gen.*, 2020, **608**, 1–14.
12. Storch G., Golambik P., Anderson R. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. – М.: Издательство INL. 1954. – 516 p. [in Russian].
13. Anderson R.B. The Fischer–Tropsch synthesis. – Academic Press., 1984. – 301 p.
14. Vogel A. P., van Dyk B., Saib A.M. GTL using efficient cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *Catalysis Today*, 2016, **259**, 323–330.
15. Dry M.E. Fischer–Tropsch synthesis over iron catalysts. *Catalysis Letters*, 1991, **7**(1–4), 241–251.
16. Shafer W., Gnanamani M., Graham U., Yang J., Masuku C., Jacobs G., Davis B. Fischer–Tropsch: Product Selectivity–The Fingerprint of Synthetic Fuels. *Catalyst.*, 2019, **3**, 259.
17. Anderson R.B. The Fischer–Tropsch synthesis. – Academic Press, 1984. – 301 p.
18. Schulz P., Erich E., Gorre H., van Steen E. Regularities of selectivity as a key for discriminating FT-surface reactions and formation of the dynamic system. *Catal. Lett.*, 1990, **7**, 157–167.
19. Reymond J., Meriaudeau P., Teichner S.J. Changes in the surface structure and composition of an iron catalyst of reduced or unreduced Fe_2O_3 during the reaction of carbon monoxide and hydrogen. *J. Catal.*, 1982, **75**, 39–48.
20. de Jesús Ruíz-Baltazar Á., Reyes-López S.Y., de Lourdes Mondragón Sánchez M., Robles-Cortés A.I., Pérez R. Eco-friendly synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles: Evaluation of their catalytic activity in methylene blue degradation by kinetic adsorption models. *Results Phys.*, 2019, **12**, 989–995.
21. Pastrana E.C., Zamora V., Wang D., Alarcón H. Fabrication and characterization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ heterostructure thin films via dip-coating technique for improved photoelectrochemical performance. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2019, **10**(3), 035012–035021.
22. de Jesús Ruíz-Baltazar Á., Reyes-López SY., Pérez R. Magnetic structures synthesized by controlled oxidative etching: structural characterization and magnetic behavior. *Results Phys.* 2017, **7**, 1828–32.
23. Paz-Díaz B., Va'zquez-Olmos A.R., Almaguer-Flores A., Garc'a-Pe'rez V.I., Sato-Berru R.Y., Almanza-Arjona Y.C., Garibay-Febles V. ZnFe_2O_4 and CuFe_2O_4 Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Bactericidal Application. *Journal of Cluster Science*, 2021, **34**, 111–119.
24. Koichumanova K., Sai Sankar Gupta K.B., Lefferts L., Mojet B.L., Seshan K. An in situ ATR-IR spectroscopy study of aluminas under aqueous phase reforming conditions. *Phys Chem Chem Phys.*, 2015, **17**(37), 23795–23804.
25. Ding M., Yanga Y., Wu B., Xua J., Zhang C., Xiang H., Li Y. Study of phase transformation and catalytic performance on precipitated iron-based catalyst for fischer-tropsch synthesis. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2009, **303**(1–2), 65–71.
26. Gholami Z., Gholami F., Tišler Z., Hubáček J., Tomas M., Ba'ciak M., Vakili M. Production of Light Olefins via Fischer–Tropsch Process Using Iron-Based Catalysts. A Review. *Catalysts*, 2022, **12**, 174.
27. Wang Z.P., Niu Z.Z., Hao Q.A., Ban L.J., Li H.T., Zhao Y.X., Jiang Z. Enhancing the ethynylation performance of $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3$ nanocatalysts by tuning Cu–Bi interactions and phase structures. *Catalysts*, 2019, **9**(1), 35.
28. Cobb J.B.C., Bennett A., Chinchin G.C., Davies L., Heaton B.T., Iggo J.A. The characterisation of distinct adsorption sites for hydrogen on copper in copper/alumina catalysts by *in situ* ^1H NMR spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 1996, **164**(2), 268–275.
29. Ahmadi S.J., Outokesh M., Hosseinpour M., Mousavand T. A simple granulation technique for preparing high-porosity nano copper oxide(II) catalyst beads. *Particuology*, 2011, **9**(5), 480–485.
30. Wang J., Wang C., Feng Y., Li F., Su W., Fang Y., Zhao B. Cu/CeO_2 catalysts for reverse water gas shift reactions: the effect of the preparation method. *RSC Advances*, 2024, **14**(24), 16736–16746.

31. Cho J.M., Jeong M.H., Bae J.W. Fischer-Tropsch synthesis on potassium-modified Fe₃O₄ nanoparticles. *Res. Chem Intermed.*, 2016, **42**(1), 335–350.
32. Fadlalla M.I., Nyathi T.M., Claeys M. Magnesium as a Methanation Suppressor for Iron-and Cobalt-Based Oxide Catalysts during the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide. *Catalysts*, 2022, **12**, 118.
33. Portnyagin A.S., Golikov A.P., Drozd V.A., Avramenko V.A. An alternative approach to kinetic analysis of temperature-programmed reaction data. *RSC Adv.*, 2018, **8**(6), 3286–3295.
34. Peña D., Jensen L., Cognigni A., Myrstad R., Neumayer T., Van Beek W., Rønning M. The Effect of Copper Loading on Iron Carbide Formation and Surface Species in Iron-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. *ChemCatChem*, 2018, **10**(6), 1300–1312.
35. Teimouri Z., Abatzoglou N., Dalai A.K. Kinetics and Selectivity Study of Fischer Tropsch Synthesis to C₅+ Hydrocarbons: A Review. *Catalysts*, 2021, **11**(3), 330.

Надійшла до редакції 17.11.2025

Development of a catalyst for the synthesis of motor fuel components from carbon-containing feedstock

Andriy I. Trypolsky¹. Danylo S. Fatieiev¹. Kostyantyn Ye. Pyanykh². Olena I. Ivanenko³.
Ihor B. Bychko¹. Irina L. Stolyarchuk¹. Peter Ye. Strizhak¹

¹ L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Science of Ukraine

31 Nauky Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine, e-mail: atripolski@gmail.com

² The Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine

39 Dehtiarivska Str., Kyiv, 03113, Ukraine

³ National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

37 Beresteyskyi Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine

The article is devoted to the development of an iron-containing catalyst for the synthesis of liquid hydrocarbons over modular units (Fischer-Tropsch process) from synthesis gas obtained by gasification of carbon-containing feedstock. Based on literature data, nine laboratory catalyst samples were synthesized; they differed in both qualitative and quantitative chemical composition as well as in the preparation method. Experimental investigation of the catalytic properties of the synthesized iron-containing catalysts in the Fischer-Tropsch reaction made it possible to select the catalytic composite C3, which served as the basis for designing an original technology for industrial production of an efficient catalyst for the synthesis of liquid hydrocarbons from carbon-containing feedstock, and for producing a pilot batch. The developed industrial catalyst had the following composition: 67.6 % Fe₂O₃, 20.0 % CuO, 2.5 % K₂O, 9.9 % Al₂O₃; the specific surface area of the non-activated catalyst was 24.42 m²/g. This catalyst was characterized using various physicochemical methods, and its catalytic performance was studied in a laboratory unit using a model synthesis-gas mixture. It was shown that, during the Fischer-Tropsch synthesis in the presence of the developed catalyst, iron carbides Fe_xC are formed, with their content ranging from 2.0 to 31 % of the total amount of components. Optimal process conditions were determined, and liquid hydrocarbons were synthesized from synthesis gas using the developed catalyst. It was demonstrated that, under standard conditions (CO:H₂ = 1:3, gas hourly space velocity 2400 h⁻¹, pressure 5 atm, temperature 280 °C), the CO conversion reached 49.8 %, while the yield of liquid hydrocarbons was 0.153 g/(gcat·h), corresponding to a selectivity of 42 % toward liquid hydrocarbons. Successful tests of the developed catalyst were carried out in a pilot unit using synthesis gas produced by wood gasification.

Keywords: catalyst, carbon-containing raw materials, liquid hydrocarbons, Fischer-Tropsch synthesis, pilot plant

UDC 544.473

<https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.033>

Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural on Ukrainian natural zeolites

Lyubov K. Patrylak, Serhiy V. Konovalov, Stepan O. Zubenko, Anzhela V. Yakovenko,
Yuliya G. Voloshyna, Olexandra P. Pertko

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

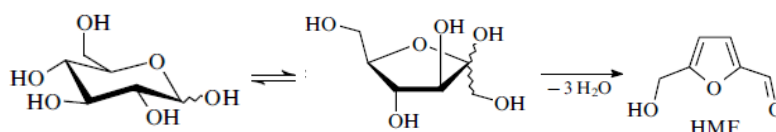
An important product of biomass carbohydrate conversion is 5-hydroxymethylfurfural as a potential raw material component of a wide range of important chemicals. The aim of the work was to study the conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of modified clinoptilolite and mordenite-clinoptilolite zeolite rocks from Transcarpathia. A number of acid catalysts have been synthesized by liquid-phase ion exchange of native cations with calcium, lanthanum, and ammonium cations, as well as by dealumination with hydrochloric and ethylenediaminetetraacetic acid. Their properties were characterized using XRD and XRF analysis, low-temperature nitrogen adsorption/desorption, and FTIR spectroscopy. The acidity of the samples was determined by reverse *n*-butylamine titration. Acid treatment of the samples contributed to an increase in the specific surface area of the samples by an order of magnitude. The samples were tested in the conversion of 9% aqueous glucose solution into 5-hydroxymethylfurfural. The composition of the reaction products was analyzed by gas chromatography. The glucose conversions and the yields of 5-hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and fructose were calculated. The glucose conversions ranged from 30 to 70 %. The results were analyzed in accordance with the characteristics of the nature of the active sites of the catalysts and the porous structure of the latter. It was found that the samples with the presence of Lewis acid sites in the form of extra-framework aluminum and multiply charged cations are characterized by the highest 5-hydroxymethylfurfural yields. Due to glucose conversion occurs mainly on the outer surface of zeolite crystals and at the entrances to the cavities, the polycationic form of clinoptilolite, despite its low porous characteristics, demonstrates the highest yield of 5-hydroxymethylfurfural.

Keywords: natural zeolites, acid sites, 5-hydroxymethylfurfural, glucose conversion

Introduction

Carbohydrates of biomass are important natural sources of energy. However, the bulk of the biomass carbohydrates is in the form of cellulose, which, despite its abundance, is little used in the chemical industry due to its low solubility and low reactivity. This natural biopolymer can be hydrolyzed to simple carbohydrates, and the latter can be dehydrated to furan derivatives, in particular, furfural, 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), levulinic, and lactic acids [1-4].

Biomass-derived 5-HMF is a potential feedstock for a wide range of chemicals and biofuels. Its production from monosaccharides involves the isomerization of glucose into fructose, which converts into 5-HMF by losing three water molecules (Scheme 1). Therefore, fructose is considered as a key precursor of 5-HMF.



Scheme 1. Scheme of glucose transformation into 5-HMF

It is believed [5, 6] that in the first stage, Lewis acid sites (LAS) catalyze the isomerization of glucose into fructose by the 1,2-hydride transfer mechanism, while Brønsted acid sites (BAS) contribute

to the second stage - the dehydration of fructose into 5-HMF. There is another approach [7], according to which the dehydration of glucose into 5-HMF is possible through the formation of the intermediate 1,2-enediol without involving fructose as an intermediate product.

It is natural that the use of heterogeneous catalysis in the conversion of hexoses is a progressive and promising direction that will contribute to the development of technologically advantageous processes for obtaining platform substances from sugars. Today, the conversion of glucose and fructose is intensively studied in aqueous, alcoholic, or other solvent environments with the involvement of a significant range of solid catalysts. However, cheap natural zeolites have not yet found proper application in this area [8-12].

Therefore, the aim of the work was to study the conversion of glucose into 5-HMF in the presence of modified natural clinoptilolite and mordenite-clinoptilolite zeolite rocks of Transcarpathia.

Experiment

Synthesis of catalysts

As the starting materials, the samples of natural Transcarpathian zeolite rocks of mordenite-clinoptilolite (MC) and clinoptilolite (C) origin were used. The $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio for C rock was 8.4, and for MC rock – 9.5. The content of clinoptilolite in the C rock is about 80 % by mass, and the content of mordenite and clinoptilolite in MC rock is 75 % and 25 % by mass. The main impurities are mica and quartz. Sodium, calcium, potassium, and magnesium cations compensate negative charge of aluminum tetrahedrals. Their content was CaO (3 wt. %), Na_2O (1 wt. %), K_2O (2 wt. %) [13] and CaO (5.5 wt. %), Na_2O (0.6 wt. %), MgO (1.0 wt. %), K_2O (8.1 wt. %) [14] for MC and C rocks respectively.

As a result of acid treatment of the corresponding rock with hydrochloric acid (1.5 mol/l and 4 mol/l) at the boiling temperature of a water bath, samples of hydrogen forms C-1 and MC-1 were obtained.

The polycationic form of clinoptilolite (C-3) was obtained by sequential exchange at 90-150 °C for calcium ions (4 exchanges), lanthanum (2 exchanges), and ammonium (1 exchange) from aqueous solutions of the corresponding nitrates with intermediate calcinations at 550 °C for 2 h.

By “soft” dealumination of sample C-3 using ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in an aqueous medium in three stages, sample C-4 was obtained. The procedure of obtaining these samples is described in more detail in [14, 15].

To obtain the MC-2 sample, silicon atoms in the MC framework were subjected to partial isomorphic substitution with aluminum atoms by high-temperature treatment (600 °C) in SiCl_4 vapors, followed by conversion to the hydrogen form by ion exchange with 3 mol/L ammonium nitrate solution and subsequent calcination at 500 °C for 3 h.

Characterization of the catalysts

To determine the total concentration of acid centers in zeolite samples, a reverse titration with *n*-butylamine was performed. To start with, 0.3 g of a natural rock-based sample was placed in a vial of 100 cm³, weighed with analytical accuracy, and 10 cm³ of a 0.1 M solution of *n*-butylamine in cyclohexane was added. The vial was sealed, shaken vigorously, and left for 24 hours. After that, the entire liquid phase was collected, transferred to a titration flask, weighed, and titrated with a 0.1 M HCl solution in *i*-propyl alcohol. The concentration of acid sites was determined from the calculated change in *n*-butylamine concentration based on the titration results and the known weight of the sample. This

procedure was repeated three times for each studied sample. The results were statistically processed. Confidence level of 95 % was used for calculating confidence intervals.

XRD patterns were recorded using DRON 4-07 equipment. FTIR spectrum was recorded using Affinity-1S spectrometer (Shimadzu Corp.). All samples were also examined by low-temperature nitrogen adsorption/desorption methods (Nova 1200, Quantachrome Instr.). The specific surface areas (S^{BET}) have been calculated according to the standard Brunauer–Emmet–Teller (BET) method utilizing the nitrogen adsorption data at P/P_0 values between 0.06 and 0.2. The micropores volumes ($V^{\text{t}}_{\text{micro}}$) and micropores surface areas ($S^{\text{t}}_{\text{micro}}$) have been estimated using the de Boer t-plot method. External surface (S^{t}) was calculated as the difference between S^{BET} and $S^{\text{t}}_{\text{micro}}$. Silica to alumina ratio in the samples were determined using XRF analysis (X-Supreme8000, Oxford Instruments).

Glucose dehydration

The conversion of glucose on zeolite-based catalysts was carried out in an aqueous medium using glass autoclave reactors of 35 cm³ with a screw Teflon top. The loading volume of the aqueous reagent solution was 5.0 cm³, the mass ratio of solid to liquid (S:L) phase was 1:9. The catalyst sample of 0.50 g was poured into the flask, 0.50 g of glucose and 5.00 g of distilled water were added. A magnetic stirrer was placed in the autoclave, then it was sealed and placed in a preheated oil bath. The process was carried out for 4 h with intensive stirring (1000 rpm) at 160 °C. The products were cooled in air and in a stream of cold water. The catalyst and precipitate of insoluble humins as by-products were separated by centrifugation (10 min, 3000 rpm).

Reaction products were analyzed by using an Agilent 7890A gas chromatograph (FID detector, split/splitless inlet, the capillary column J&W HP-5 (5 %-phenyl)-methylsiloxane, 30 m, inner diameter 0.32 mm, film thickness 0.25 μm). For the analysis, about 0.2 cm³ of liquid products weighed with an accuracy of 0.0001 g were diluted with 2.0 cm³ of distilled water. The brown sediment of water-insoluble humins was separated using centrifugation (15 min, 4000 min⁻¹). The following conditions were used for the analysis: inlet temperature – 200 °C; split ratio – 20:1; chromatographic column heater temperature – 100 °C, then 5 °C/min to 175 °C and 30 °C/min to 320 °C; carrier gas (N₂) flow rate – 3 cm³/min; detector temperature – 260 °C; injection volume – 1 μl. The concentrations of 5-HMF and levulinic acid were calculated using calibration curves in range 0.1 to 0.5 wt. % for 5-HMF and 0.05 to 0.2 wt. % for levulinic acid obtained with analytical standards of corresponding pure substances. The analysis was repeated 3–5 times and the results were averaged.

To determine the concentration of glucose in liquid products of catalytic transformation, gas chromatography analysis with D-sorbitol as internal standard (≥ 98.0 %,) was carried out with preliminary derivatization of hydroxyl groups by means of trimethylsilylation with trimethylchlorosilane (Sigma Aldrich, ≥ 99.0 %, for GC derivatization) and hexamethyldisilazane (Sigma Aldrich, ≥ 99.0 %, for GC derivatization). About 0.04-0.05 g of the liquid products were placed in a glass vial (10 cm³). The vial with the sample was weighed with an accuracy of 0.0001 g and then evacuated (< 1 kPa) for 3 h at 20 °C and for 1 h at 70-80 °C to remove water and volatile products. The residue was dissolved in 2 cm³ of D-sorbitol standard solution in pyridine (0.315 wt. %), pyridine, and then 60 μl trimethylchlorosilane and 120 μl of hexamethyldisilazane were added. The vial was closed and shaken intensively followed by centrifugation (10 min, 3000 min⁻¹) in order to remove the sediment of ammonium chloride. The sample for chromatographic analysis was taken from the liquid phase, not disturbing the formed sediment. Varying amounts (about 0.04-0.08 g) of D-glucose (pharmaceutical purity FS 42U-52/37 709 00, Ukraine) standard solution in pyridine (10.00 wt. %) were treated in the

same manner in order to calibrate the ratio of FID sensitivity to derivatized forms of D-glucose and D-sorbitol. The conditions of analysis were the same as for 5-HMF and levulinic acid analysis. D-glucose concentration was calculated from chromatographic peaks areas of both anomers of its six-member cyclic form (α - and β -D-glucopyranose).

The conversion of glucose as well as the yields of 5-HMF, levulinic acid, and fructose were calculated from the chromatographic data.

Results and discussion

Starting raw rocks were investigated by using XRD analysis. The diffraction pattern of the MC rock is characterized by 12 lines ($2\theta = 6.5; 9.76; 13.44; 13.82; 14.58; 19.6; 22.18; 23.14; 25.6; 26.22; 27.66; 33.12; 35.58$), which reflect the presence of mordenite and clinoptilolite phases (Fig. 1). For the C rock, in addition to clinoptilolite lines, intensive lines of impurity quartz have been observed (Fig. 2).

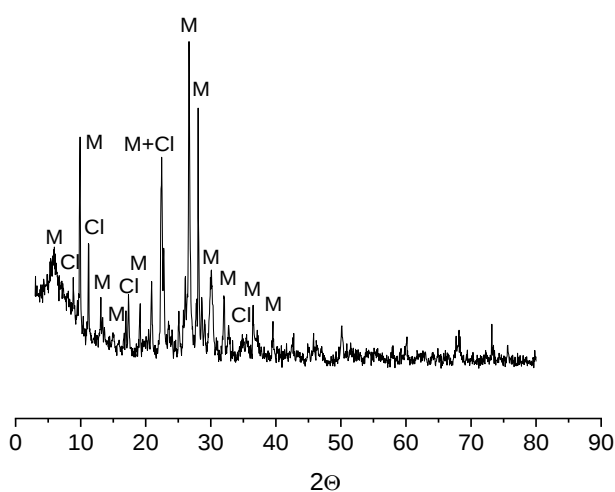


Fig. 1. XRD pattern of MC rock: M – mordenite, Cl - clinoptilolite

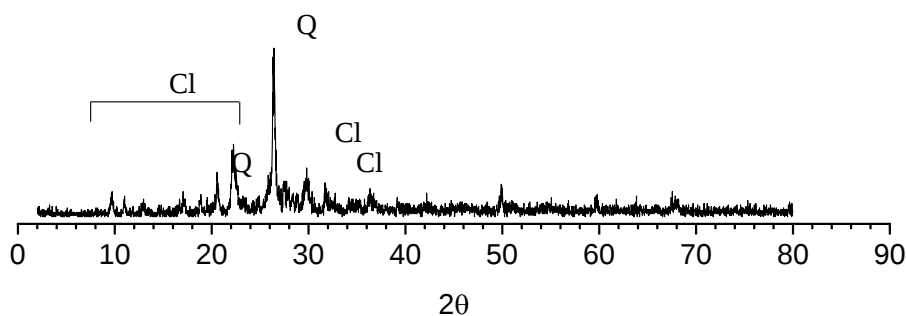


Fig. 2. XRD pattern of C rock: Cl – clinoptilolite, Q – quartz

It is known that ion-exchange cations in the Transcarpatian zeolite rocks are represented predominantly by potassium, sodium, calcium, and magnesium [14, 16]. As a result of modification of the rocks, the silica to alumina ratio of zeolites was changed. Table 1 shows the corresponding values established by using XRF analysis.

Table 2 shows the porous characteristics of the catalyst samples calculated from low-temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms. It should be noted that the application of this method for narrow-porous zeolites, such as clinoptilolite (0.31×0.75 nm, 0.36×0.46 nm, and 0.28×0.47 nm) and

mordenite (0.67×0.70 nm, 0.29×0.57 nm) [17], is quite limited due to the slow diffusion of nitrogen in their narrow channels.

Table 1. Silica to alumina ratio in the samples

Sample	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Sample	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
C	8.4	MC	9.5
C1	8.8	MC1	18
C3	10.9	MC2	12
C4	13.1		

Table 2. Adsorption characteristics of the catalysts

Sample	S ^{BET} , m ² /g	S ^t , m ² /g	S ^t _{micro} , m ² /g	V _Σ , cm ³ /g	V ^t _{micro} , cm ³ /g	V _{micro} /V _Σ , %
C	9.6	3.7	5.8	0.016	0.002	13
C-1	131	9.9	121	0.075	0.049	65
C-3	9.2	2.3	6.9	0.013	0.003	24
C-4	89	16.6	72.1	0.031	0.071	42
MC	62	22	40	0.075	0.019	25
MC-1	264	21	243	0.157	0.096	62
MC-2	31	13	18	0.067	0.006	8.8

As can be seen from the data in the table, the specific surface area of the C zeolite and its polycationic form C-3 is quite low (~ 9 m²/g). Moreover, for C-3 it is even slightly smaller than the value for the original rock, which may be due to an increase in the radius of cations in the polycationic form, in particular, the presence of lanthanum cations. After acid treatments (samples C-1 and C-4), the specific surface area increases by an order of magnitude due to unlocking access to micropores after partial destruction of the zeolite structure, leaching of impurities, and ion exchange of divalent cations for a proton. A similar trend of significant increase in BET surface area is observed after acid treatment of mordenite-clinoptilolite rock. The specific surface area increased from 62 to 264 m²/g, which is close to the values for synthetic mordenite-type zeolite [18]. At the same time, the content of micropores increases approximately 5 times. The latter can be caused not only by the removal of structural aluminum, but also by the replacement of the original cations of sodium, potassium, calcium with a cation with a smaller radius - a proton [19]. The volume of mesopores also increases.

In the case of modification of MC by isomorphous substitution of framework aluminum atoms with silicon (sample MC-2), the opposite situation is observed - the specific surface area decreases by half, and the volume of meso- and micropores also decreases. This occurs, apparently, as a result of the well-known phenomenon of the formation of extra-framework aluminum structures that remain in the pores of the zeolite [20].

The mesopore content in the samples, calculated using DFT theory, is summarized in Table 3. Dealumination with hydrochloric acid contributed to a slight increase in the mesopore volume in the case of samples MC-1 and C-1, while EDTA treatment (sample C-4) caused a 15-fold increase in the mesopore volume. Obviously during the treatment of the polycationic form of C-3 with EDTA, partial dealumination and decationization of the rock with pore expansion occurs. It is interesting that the use of EDTA contributes to both an increase in microporosity and mesoporosity of the sample, while treatment with mineral acid only leads to an increase in microporosity (Tables 1 and 3).

Table 3. Volume of pores (V) with a diameter bigger than 2 nm for unmodified and modified samples calculated using DFT approaches

Sample	V, cm ³ /g	Sample	V, cm ³ /g
C	0.003	MC	0.062
C1	0.015	MC1	0.073
C3	0.008	MC2	0.051
C4	0.045		

Table 4 shows the concentration of acid centers in the zeolite catalyst samples, measured by reverse titration with *n*-butylamine. Obviously, the molecules of the latter (kinetic diameter ~ 0.5 nm) cannot access the acid sites inside the zeolite micropores of clinoptilolite. Therefore, the values given refer only to the centers on the outer surface of the catalysts. One can be absolutely sure that glucose molecules (kinetic diameter about 1 nm [21]) cannot access the centers located deep in the clinoptilolite structure, to which *n*-butylamine does not have access. As might be seen from the data in Table 4, the concentration of acid sites available for the latter in the original C rock and its polycationic form, C-3, is extremely low. A noticeable increase in the number of acid sites in the C-4 sample is observed after EDTA treatment. As shown above, the surface area of the sample also increased significantly (Table 2). The start MC rock contains slightly more acid centers than the C rock. The acid treatment resulted in a threefold increase in their concentration (sample MC-1), while dealumination by isomorphic substitution of aluminum (sample MC-2) for silicon reduced it, which is apparently due to the removal of aluminum necessary for the formation of bridged BAS. But when treating the sample with silicon tetrachloride under static conditions, aluminum compounds are not removed, and therefore they can be LAS. However, access to them is difficult, which is confirmed by a decrease in the BET specific surface area of the sample.

Table 4. Experimental (C_{ac}) and reduced concentration (CR_{ac}) of acid sites in zeolite samples according to the results of titration with *n*-butylamine

Catalyst	C_{ac} , mmol/g	CR_{ac} , mmol/m ²	Potential LAS	Potential BAS
C	0.07±0.06	0.0184*	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺	Weak BAS
C-1	-		-	Bridge OH-groups
C-3	0.04±0.04	0.0173*	Ca ²⁺ , La ³⁺	Weak BAS Bridge OH-groups
C-4	0.28±0.04	0.031**	Ca ²⁺ , La ³⁺	Weak BAS Bridge OH-groups
MC	0.18±0.1	0.0082*	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺	Weak BAS
MC-1	0.53±0.02	0.002**	-	Bridge OH-groups
MC-2	0.11±0.04	0.085*	Ca ²⁺ , La ³⁺ , extraframework Al species	Weak BAS Bridge OH-groups

* experimental number of sites divided by external surface area, which is accessible for glucose molecules

** experimental number of sites divided by BET surface area, which is accessible for *n*-butylamine molecules

In the third column of Table 4, the reduced concentration of acid sites of the samples and lists of potential sources of LAS and BAS were also indicated. The initial forms contain calcium, sodium, and potassium cations, which compensate the negative charges on the aluminum-oxide tetrahedra. In the field of polyvalent cations, in this case calcium, the decomposition of a water molecule is possible with

the formation of a cation $(\text{CaOH})^+$ and an acid-bridging OH-group - BAS. Therefore, the original form uniquely contains both Brønsted acid sites and weak Lewis acid sites in the form of mono- and divalent cations of sodium, potassium, and calcium.

During acid treatment with 4 mol/L hydrochloric acid (sample MC-1), partial dealumination of the rock and simultaneous decationization with the formation of new BAS occur. Aluminum was mainly removed from the sample in this case. When treating the C rock with 1.5 mol/l hydrochloric acid, no significant dealumination occurred. This is confirmed by the small change in silica to alumina ratio (Table 1), which is apparently caused by the low acid concentration.

When performing isomorphic substitution of aluminum for silicon, the silica to alumina ratio increases, which, as is known, contributes to an increase in the acidity strength of Brønsted sites, which are formed during ion exchange of native cations for ammonium and followed by thermal decomposition of the latter. However, further thermal treatment of ammonium forms is accompanied by partial dehydroxylation and destruction of the zeolite lattice with the formation of extra-framework aluminum, which acts as a Lewis acid site. In addition, extra-framework aluminum compounds are formed during the isomorphic substitution procedure itself [20]. This is confirmed by the presence of an absorption band at 3650 cm^{-1} in the FTIR spectrum (Fig. 3), which is associated with the formation of Al-OH-Al groups [22].

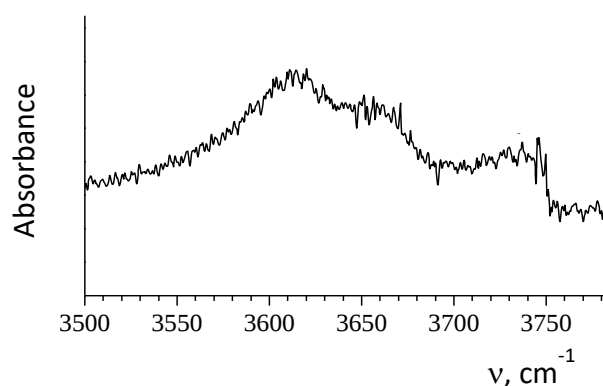


Fig. 3. FTIR spectrum of MC-2 sample in the region of valence vibration of OH-groups

Therefore, when determining the acidity in MC-1 sample by titration with *n*-butylamine, it is quite natural that the number of acid sites is significantly greater than in the original rock. And these centers, which are located in the mesopores, can be partly accessible for glucose molecules, which are bigger than *n*-butylamine molecules. Whereas in the raw rock MC and in MC-2 sample, only the centers of the external surface of the zeolite and the entrances to the channels are available for glucose conversion.

The polycationic form of C-3 contains about 80 % of the exchange capacity of lanthanum. However, the significant kinetic radius of the lanthanum cation allows it to enter into the narrow pores of clinoptilolite-type zeolites only upon destruction of the hydration shell at high temperatures of hydrothermal ion exchange. At the same time, the entrances to the channels become even narrower, and the BET surface becomes even smaller (Table 2).

The results of glucose catalytic transformations are presented in Table 5. It is quite natural that the process of glucose transformation in aqueous medium proceeds worse than, for example, in DMSO [23], and the obtained yields of 5-HMF are significantly lower.

In relation to the number of acid centers and their nature, the obtained data can be interpreted as follows. In the raw MC rock, there are weaker LAS (sodium, potassium, calcium, and magnesium cations) than BAS, since the latter are formed only in the interaction with divalent cations.

Table 5. Glucose conversion (X), 5-HMF yield (Y_{HMF}), levulinic acid yield (Y_{LA}), and fructose yield (Y_{FR}) on the zeolite samples

Catalyst	X, %	Y_{HMF} , % mol	Y_{LA} , % mol	Y_{FR} , % mol
MC	30	10.5	4.4	10.6
MC-1	51	12.0	4.1	4.4
MC-2	60	14.7	4.2	11.9
C	68	13.3	4.0	8.0
C-1	50	11.0	4.1	3.3
C-3	70	18.7	4.3	3.4
C-4	39	13.4	<3.2	9.3

Therefore, part of fructose as an intermediate product of the conversion of glucose into 5-HMF remains in the products. Weak BAS predominantly convert glucose into humins, as was found in [23].

The MC-1 sample has a lot of BAS, while the number of LAS has decreased because the cations have been replaced by protons using mineral acid. The extra-framework aluminum is simultaneously mainly removed from the sample in the form of aluminum chloride. As a result, the degree of glucose conversion has increased, but the yield of 5-HMF has increased insignificantly (only by 2 %). Therefore, the main contribution to increase in glucose conversion was made by the formation of humins as by-products.

On the MC-2 sample, the increase in the BAS strength contributed to an increase in the yield of HMF by 4 %. However, in this case, the hydrogen form was obtained through the decomposition of the ammonium form, which caused the formation of extra-framework aluminum, which acts as LAS. In addition, strong LAS in the form of extra-framework aluminum structures were formed during the isomorphic substitution procedure itself. Therefore, the fructose yield increased again compared to the previous sample. However, the contribution of humins is still significant in this case.

The degrees of glucose conversion on the C and C-3 samples are close. However, in the second sample, the presence of lanthanum increases the contribution of LAS and weak BAS, which are formed during the decomposition of a water molecule in the La^{3+} force field. As a result, the yield of 5-HMF increases up to 19 %. On the other hand, in C-1 sample treated with hydrochloric acid, almost all metal cations were removed, which leads to the depletion of the sample in the LAS. While dealumination occurred to a small extent, the acidity strength did not change significantly. As a result, it naturally demonstrates both lower conversion and lower selectivity for 5-HMF.

In the case of C-4 sample with a higher total acidity according to butylamine titration, the same fructose yield is observed as on the original rock form, which may be due to the potentially larger number of LAS compared to BAS. However, glucose access to them is limited, so the overall conversion is low.

Taking into account the approximately comparable yields of levulinic acid on all catalysts, strong BAS are represented to a negligible extent in the above samples [23].

Therefore, in general, there is a certain correlation between the reduced number of acid sites titrated with *n*-butylamine and the activity of the samples in glucose conversion. There is a clear agreement with the nature of the acid sites caused by different stages of sample modification. The clearly higher content of 5-HMF yields in samples with the presence of lanthanum and extra-framework aluminum as strong LAS indicates the implementation of a two-stage scheme of glucose conversion through its initial isomerization into fructose. The highest yield of humins is observed on samples

modified with hydrochloric acid with a minimum amount of LAS. It is 85 and 86.4 wt. % for MC-1 and C-1 samples respectively.

The glucose conversions obtained in this work are not very high (30-70 %). They are lower than fructose conversions on natural clinoptilolite samples [14] obtained in DMSO medium. However, the obtained yields of 5-HMF are comparable and even slightly higher than the yields of 5-HMF on synthetic hydrogen and nickel-containing forms of zeolites Y, M, and ZSM-5 [23], which did not exceed 10-12 %.

Conclusions

Thus, in view of the large size of the glucose molecule compared to the pore size of narrow-pore natural zeolites, the transformations are realized mainly on the outer surface of the zeolites and at the entrances to the channels. The degree of glucose conversion and the yield of 5-HMF correlate with the acidity of the samples, determined by *n*-butylamine titration, referred to the sample surface area accessible to glucose molecules. The features of the catalytic conversion of glucose into 5-HMF are in accordance with the nature of the active sites of the samples and their porous structure. The efficiency of glucose conversion is significantly influenced by the nature of Lewis acidity, which is represented in the samples by metal cations and extra-framework aluminum species. The presence of multiply charged cations, in particular, lanthanum, contributes to a more efficient course of glucose conversion compared to the raw rocks, in which Lewis acidity is provided by singly and doubly charged cations. The highest yield of 5-HMF of about 19 % was obtained on the polycationic form of the clinoptilolite with high lanthanum content. The obtained data confirm the two-stage conversion scheme of glucose on natural zeolites with the intermediate formation of fructose.

Acknowledgements

The authors would like to thank the organizers of the II European Chemical School for Ukrainians (<https://acmin.agh.edu.pl/en/detail/s/ii-european-chemistry-school-for-ukrainians>) for their support and helpful educational information.

References

1. Esteban J., Yustos P., Ladero M. Catalytic processes from biomass-derived hexoses and pentoses: a recent literature overview. *Catalysts.*, 2018, **8**, 637–678.
2. Chen N., Zhu Z., Ma H., Liao W., Lü H. Catalytic upgrading of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to biofuel 2,5-dimethylfuran over Beta zeolite supported non-noble Co catalyst. *Mol. Catal.*, 2020, **486**, 110882.
3. Xu H., Wang Z., Huang J., Jiang Y. Thermal Catalytic Conversion of Biomass-Derived Glucose to Fine Chemicals. *Energy Fuels*, 2021, **35**(10), 8602–8616.
4. Tomishige K., Yabushita M., Cao J., Nakagawa Y. Hydrodeoxygenation of potential platform chemicals derived from biomass to fuels and chemicals. *Green Chem.*, 2022, **24**, 5652–5690.
5. Choudhary V., Mushrif S.H., Ho C., Anderko A., Nikolakis V. et al. Insights into the interplay of Lewis and Brønsted acid catalysts in glucose and fructose conversion to 5-(hydroxymethyl)furfural and levulinic acid in aqueous media. *J. Am. Soc.*, **2013**, 135, 3997–4006.
6. Bhaumik P., Dhepe P.L. Solid Acid Catalyzed Synthesis of Furans from Carbohydrates. *Catal. Rev.*, 2016, **58**(1), 36–112.
7. Li J., Li J., Zhang D., Liu C. Theoretical elucidation of glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a SO₃H-functionalized ionic liquid. *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 13398–13406.

8. Barbosa S.L., de S. Freitas M., dos Santos W.T.P. et al. Dehydration of d-fructose to 5-hydroxymethyl-2-furfural in DMSO using a hydrophilic sulfonated silica catalyst in a process promoted by microwave irradiation. *Sci. Rep.*, 2021, **11**, 1919.
9. Pande A., Niphadkar P., Pandare K., Bokade V. Acid modified H-USY zeolite for efficient catalytic transformation of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (biofuel precursor) in methyl isobutyl ketone–water biphasic system. *Energy Fuels.*, 2018, **32**(3), 3783–3791.
10. Levytska S.I. Investigation of glucose isomerization into fructose on MgO-ZrO₂ catalyst in flow mode. *Catalysis and Petrochemistry*, 2017, **26**, 46–52. [in Ukrainian].
11. Huang F., Jiang T., Dai H., Xu X., Jiang S., Xhen L., Fei Z., Dyson P.J. Transformation of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over regenerated cellulose supported Nb₂O₅ center dot nH₂O in aqueous solution. *Catal. Letters.*, 2020, **10**, 13489–13495.
12. Wei W.Q., Wu S.B. Experimental and kinetic study of glucose conversion to levulinic acid in aqueous medium over Cr/HZSM-5 catalyst. *Fuel*, 2018, **225**, 311–321.
13. Patrylak K., Bobonych F., Voloshyna Yu. et al. Ukrainian mordenite-clinoptilolite rocks as a base for linear hexane isomerization catalyst. *Appl. Catal. A Gen.*, 1998, **174**(1–2), 187–198.
14. Patrylak L., Konovalov S., Yakovenko A., Pertko O., Povazhnyi V. et al. Fructose transformation into 5-hydroxymethylfurfural over natural transcarpathian zeolites. *Chem. Chem. Technol.*, 2022, **16**(4), 521–531.
15. Patrylak L., Konovalov S., Zubenko S., Yakovenko A. Transformation of hexoses on natural and synthetic zeolites. *Chem. Chem. Technol.*, 2023, **17**(2), 287–293.
16. Vasylechko V., Sydorchuk V., Manko N., Kostiv O., Klyuchivska O., Ilkov O., Bagday S., Zelinskiy A., Gromyko A., Stoika R., Kalychak Ya. Effect of physico-chemical modification of clinoptilolite composites on their antimicrobial activity. *Chem. Chem. Technol.*, 2025, **19**(2), 183–195.
17. Breck D.W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. – John Wiley, New York, 1974.
18. Ahmed A.M., Jarullah A.T., Hussein H.M., Ahmed A.N. Mordenite-Type Zeolite from Iraq Sand: Synthesis and Characterization. *J. Petrol. Research and Studies*, 2023, **13**(3), 126–142.
19. Voloshyna Yu., Pertko O., Pavazhnyi V., Yakovenko A. Effect of modifying the clinoptilolite-containing rocks of Transcarpathia on their porous characteristics and catalytic properties in the conversation of C₆-hydrocarbons. *Chem. Chem. Technol.*, 2023, **17**(2), 373–385.
20. Anderson M.W., Klinowski J. Zeolites treated with silicon tetrachloride vapour. Part 1 – Preparation and characterization. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, 1986, **82**, 1449–1496.
21. Mahala S., Arumugam S.M., Kumar S., Devi B., Elumalai S. Tuning of MgO's base characteristics by blending it with amphoteric ZnO facilitating the selective glucose isomerization to fructose for bioenergy development. *Nanoscale Adv.*, 2023, **5**(9), 2470–2486.
22. Khivantsev K., Jaegers N.R., Kovarik L., Derewinski M.A., Kwak J.-H., Szanyi J. On the nature of extra-framework aluminum species and improved catalytic properties in steamed zeolites. *Molecules*, 2022, **27**(7), 2352.
23. Patrylak L.K., Konovalov S.V., Yakovenko A.V., Pertko O.P., Povazhnyi V.A., Voloshyna Yu.G., Melnychuk O.V., Filonenko M.M. Micro–mesoporous kaolin-based zeolites as catalysts for glucose transformation into 5-hydroxymethylfurfural. *Appl. Nanosci.*, 2023, **13**(7), 4795–4808.
24. Patrylak L.K., Pertko O.P., Povazhnyi V.A., Yakovenko A.V., Konovalov S.V. Evaluation of nickel-containing zeolites in the catalytic transformation of glucose in an aqueous medium. *Appl. Nanosci.*, 2022, **12**(4), 869–882.

Надійшла до редакції 11.09.2025

Перетворення глюкози до 5-гідроксиметилфурфуролу на українських природних цеолітах

Любов К. Патриляк, Сергій В. Коновалов, Степан О. Зубенко,
Анжела В. Яковенко, Юлія Г. Волошина, Олександра П. Пертко

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

Важливим продуктом перетворення вуглеводів біомаси є 5-гідроксиметилфурфурол як потенційний сировинний компонент широкого ряду важливих хімічних речовин. Метою роботи було дослідження конверсії глюкози до 5-гідроксиметилфурфуролу в присутності модифікованих клиноптилолітової та морденіт-клиноптилолітової цеолітових порід Закарпаття. Синтезовано ряд кислотних каталізаторів шляхом рідкофазного іонного обміну нативних катіонів на катіони кальцію, лантану та амонію, а також шляхом деалюмінівання хлоридною та етилендіамінтетраоцтовою кислотою. Охарактеризовано їх властивості за допомогою рентгено-фазового та рентгенофлуорисцентного аналізу, низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту та ІЧ-спектроскопії. Здійснено оцінку кислотності зразків за титруванням з *n*-бутиламіном. Кислотна обробка зразків сприяла зростанню питомої поверхні зразків на порядок. Зразки випробувано у перетворенні 9 % водного розчину глюкози до 5-гідроксиметилфурфуролу. Склад продуктів реакції аналізували за допомогою газової хроматографії. Було розраховано конверсії глюкози та виходи 5-гідроксиметилфурфуролу, левулінової кислоти та фруктози. Конверсії глюкози склали від 30 до 70 %. Результати проаналізовано у відповідності до особливостей природи активних центрів та пористої структури каталізаторів. Встановлено, що найкращі виходи 5-гідроксиметилфурфуролу характерні для зразків із наявністю льюїсових кислотних центрів у вигляді позакаркасного алюмінію та багатозарядних катіонів. Оскільки перетворення глюкози перебігає переважно на зовнішній поверхні цеолітних кристалів та у входах у порожнини, то полікатіонна форма клиноптилоліту, незважаючи на її низьку пористість, демонструє найвищий вихід 5-гідроксиметилфурфуролу.

Ключові слова: природні цеоліти, кислотні центри, 5-гідроксиметилфурфурол, конверсія глюкози

UDC 544.03, 544.4

<https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.044>

Two component oxide compositions based on TiO₂ rutile: ultrasonic treatment, their physicochemical and photocatalytic properties

Olena V. Kiziun¹, Olena V. Sachuk², Valery O. Zazhigalov¹,
Yevhenii V. Zabolotnii¹, Ludmila Y. Kotynska¹

¹ Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine

13 Oleg Mudrak Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: lenakiz25@ukr.net

² The State Scientific Research Forensic Center of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine

10 Bogomolets Str., Kyiv, 01601, Ukraine

The creation of oxide two-component systems based on TiO₂ rutile was studied. Influence of ultrasound treatment (UST) of these mixtures on their properties was established. The mixtures treatment less influences on the ratio of intensity of (110)/(101) reflexes of TiO₂ what testify any structural change of this oxide but in same time little increase of its particles size was observed. The little increase of the dimension particles for second oxide after UST for the studied mixtures excluding TiO₂/MgO and TiO₂/ZnO was observed. The partial transformation of MgO to Mg(OH)₂ as result of TiO₂/MgO composition treatment was shown which accompanied by decrease of MgO particles size. In the case of TiO₂/ZnO composition the partial destruction of ZnO was observed. The increase of the pores radius after UST with the change of surface element ratio determined by EDX method can testify that strong interaction between oxides takes place. This fact leads to an increase the band gap for the mixture in comparison with initial TiO₂ with its average value between characteristic for TiO₂ and other oxide in mixture. The study of photocatalytic properties of the samples in metronidazole (MN) oxidative decomposition in water shows that for all compositions, excluding TiO₂/ZnO where the activity is connected with more active ZnO in this reaction but not TiO₂, a decrease of initial rate constant K_d was observed. The reduction of rate constant was connected with a decrease of TiO₂ content in the mixtures and introduced value of rate constant determined to quantity of TiO₂ demonstrate its increase in comparison to individual TiO₂. This fact testify the strong interaction in complexes systems between two oxides. Obtained result permits to realize the MN photocatalytic degradation in water with an increase of the complexes catalyst content in reaction mixture what leads to an increase both rate constant and degree of antibiotic transformation. It was established that UST increased the stability of the samples in MN transformation and as result the conversion of MN has more value than in initial mixtures. An increase of degradation degree after UST of the samples correlates with the growth of medium pore radius in result of this treatment what can be connected with an increase of sample surface accessible to UV irradiation. It was shown that obtained composites demonstrate better properties in MN destruction in water in comparison with data known from the literature.

Keywords: complex oxide compositions, ultrasonic treatment, photocatalysis, metronidazole destruction

Introduction

Due to increase of the use of pharmaceuticals and drugs, the problem of effective wastewater purification is becoming more and more urgent. Their pollutions in water are the main problem that must be constantly solved. For the present time, several different types of emerging contaminants in water systems are known as new environmental hazards those need to be neutralized by appropriate methods [1-3]. One from such dangerous pollutants is metronidazole (2-methyl-5-nitroimidazole-1-ethanol, MN) which has been widely used to treat infections caused by anaerobic bacteria, bacteroides and protozoa. Since MN is non biodegradable and highly soluble in water, it can be accumulate in the aquatic environment [4]. Elimination of MN from water system is an important issue considering its toxicity, potential mutagenicity and carcinogenicity [5, 6]. Decontamination of harmful substances in the water environment by the method of photocatalysis is the most promising means at present [7-10]. Successful use of this method is connected with availability and creation of highly efficient photocatalysts, which

can be nanosized oxides of transition metals and systems based on them. From the point of view of practical application, the well-known best photocatalysts based on ZnO and TiO₂, last is one of the most widely studied semiconductors (n-type) due to its low cost, abundant resource, high photocatalytic activity, chemically and mechanically stable under ultraviolet (UV) irradiation, is not a toxic substance, and has industrial availability. Titanium dioxide can exist in eight crystalline polymorphs, of which only three, i.e. rutile (tetragonal), anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), are naturally occurring [11]. In the most cases rutile phase as photocatalyst shows lower photocatalytic activity than anatase phase [12-14], but also it was shown, that TiO₂ rutile demonstrates high photoactivity in such processes as water splitting, destruction of dyes, various organic and pharmaceutical substances [13-16]. The preparation of this oxide by various methods and introduction of different additions permits to increase its catalytic performance.

Methods of synthesis of complexes catalysts on the TiO₂ base such as homogeneous co-precipitation, pyrolysis of salt solutions, compatible hydrolysis of salts, hydrothermal method, *etc.*, do not always guarantee obtaining the final material with the necessary physicochemical and photocatalytic characteristics. So perspective to obtain the photocatalysts with improved characteristics is connected with alternative synthesis use [17, 18]. One of alternative method with influence on the properties of synthesized photocatalysts can be ultrasonic treatment or sonochemistry (UST) [19-24]. With minimal energy consumption, low emissions and intensification of the process, this synthesis method allows obtaining composite nanomaterials with high catalytic activity in various reactions [25-27].

In this study was examined the influence of UST on the physical-chemical and photocatalytic properties of semiconductor mixtures based on TiO₂ rutile with the addition of other oxide (ZnO, ZrO₂, MgO, SnO₂, Nb₂O₅). Photocatalytic properties of the samples were determined in the photodestruction of metronidazole.

Experiment

Equimolar mixtures of TiO₂/ZnO, TiO₂/ZrO₂, TiO₂/MgO, TiO₂/SnO₂, TiO₂/Nb₂O₅ with a ratio of 1:1 were prepared from oxides TiO₂ (pfa), ZnO (p), ZrO₂ (p), MgO (pfa), SnO₂ (p), Nb₂O₅ (p). UST of oxide mixture composites was carried out on an ultrasonic generator "Titan ultrasonic" (Made in Ukraine) with a power of 80 W, a frequency of 20 kHz and a processed volume of 50 ml. For the synthesis, 5 g of the mixture and 40 ml of water were taken. Time of treatment was 1 h, only in case of TiO₂/ZnO mixture it was 0.5 h. After UST, the samples were dried in an air atmosphere at 120 °C, 1 h.

Physical-chemical properties of the initial and obtained samples were investigated by the following methods. Textural parameters, namely the specific surface area and sizes of pores were determined in the course of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen by using a Quantachrome NOVA-2200e Gas Sorption Analyzer. Structural analysis was carried out by the method of powder X-ray (XRD) on a DRON-3M diffractometer using CuK α radiation with a wavelength of 1.5418 Å with scanning in the range of 2 θ angles 15-90°. Calculation of the distances (*d*, nm) between the planes from the obtained X-ray patterns of the samples was carried out according to the Wolf-Bragg formula: $d = n\lambda / 2\sin\theta$, the crystallite size (*L*, nm) was calculated using the X-ray line width method, which is based on the Debye-Scherrer formula: $L = k\lambda / \beta \cos\theta$. The obtained diffractograms were analyzed by using the JCPDS electronic database. The surface morphology of samples was investigated by scanning electron microscopy (SEM) on a Tescan Vega 3 LMU electron microscope with two detectors SE ("secondary electron" mode). Determination of the quantitative integral composition of the sample and

distribution of elements on the surface was investigated using an Oxford Instruments Aztec energy dispersive X-ray microanalyzer with a ONE X-Max^N20 detector.

The photocatalytic properties of the samples were investigated in the destruction of metronidazole (AC "Lubnyfarm", NUA/6538/01/01, code ATX J01XD01) with its concentration in water equal to 0.015 g/l under ultraviolet irradiation (UV irradiation) using Optima high-pressure mercury lamp with a power of 125 W, which emits only in the UV part of the spectrum with $\lambda = 365$ nm. The study of photodegradation of the antibiotic was carried out under ambient conditions in a glass beaker with a working solution of 300 ml and a weight of catalyst 0.15 g (concentration of catalyst was equal 0.5 g/l). To achieve equilibrium, the MN adsorption the solution was stirred without UV irradiation during 1 h. The total duration of the photocatalytic destruction process was 5 h with constant stirring. To determine the photocatalytic activity of the synthesized composites, the optical density (D) of the solutions was measured over a certain time (each 1 h of the process) using a Shimadzu UV-2450 UV-Vis spectrometer in the wavelength range of 200-500 nm. From the obtained data the degradation rate constant (K_d) was calculated for each studied catalyst samples from the curves of dependence of $\ln(D/D_0)$ on time according to the formula: $K_d = \ln(D/D_0)/\Delta t$. The degree of photocatalytic efficiency (G) was determined according to the formula: $G = (C_0 - C)/C_0 \times 100 = (D_0 - D)/D_0 \times 100$, where C_0 is the initial concentration of MN in the solution, C is the concentration of MN in the solution at a certain time, D_0 is the initial absorbance of MN in the solution (when $t = 0$ min) and D is the absorbance after certain time of MN photodegradation at the corresponding λ_{max} . Band gap energy values were determined using the Kubelka-Munk phenomenological theory under the assumption of an indirect band gap. Using the method of electron spectroscopy (ES), the band gap energy (E_g) was determined, which was calculated from the absorption band using the formula: $E_g = hc/\lambda_0$, where h is Planck's constant ($4.135 \cdot 10^{-15}$ eVs); c is the speed of light ($3 \cdot 10^8$ m/s); λ_0 is the wavelength corresponding to the value of the absorption edge.

Results and discussion

The structural characteristics of the synthesized composites were analyzed by X-ray diffraction. The diffractograms of initial mixtures (Fig. 1) show that the samples have a crystalline structure and their main reflections correspond to the phases of oxides that included in their composition (TiO₂ JCPDS 88-1175, ZrO₂ JCPDS 37-1484, MgO JCPDS 45-946, SnO₂ JCPDS 41-1445, ZnO JCPDS 36-1451, Nb₂O₅ JCPDS 30-0873). On the diffractograms of all oxide mixtures, titanium dioxide has two main reflections from (110) and (101) planes at $2\theta = 27.4^\circ$ and 36.17° , which correspond to the rutile phase [12, 16, 28]. It was established that UST of the initial mixtures leads to an increase in their reflexes intensity practically for all compositions excluding TiO₂/MgO. In the same time for all samples, the ratio intensity of reflexes of TiO₂ (110)/(101) planes less changed after UST and is equal to 2.0-2.1. The exception is the TiO₂/ZnO samples (Fig. 1 d) where the ratio intensity reflexes (110)/(101) for initial mixture is equal to 0.42 which is connected with superposition of two reflexes of (101) plane at $2\theta = 36.17$ (TiO₂) and 36.29° (ZnO). In result of UST, this ratio increases up to 0.66 which can be connected with partial destruction of ZnO. Evidence in favor of ZnO destruction is two facts: i) the intensity of (110) TiO₂ reflection after UST increases in 1.2 times but the intensity of (100) ZnO ($2\theta = 31.82^\circ$) decreases in 1.3 times, ii) all other individual reflexes of TiO₂ increase their intensity but ZnO vice versa decreases. For the other compositions, UST leads to the intensity increase of the reflexes for both oxides, not only TiO₂ but other introduced oxide (Fig. 1 a, b, c).

The TiO_2/MgO composition in a manner stands alone. For TiO_2 , therefore, as other cases, the intensity of its reflexes increases after UST and the ratio of intensity (110)/(101) planes rests without change (equal to 2.1). In same case the appearance of some new reflexes (Fig. 1 e) at $2\theta = 18.81, 38.17$ and 50.98° which correspond to (001), (101), (102) planes of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [31] (JCPDS 84-2163) and a decrease of MgO reflexes intensity can be observed. So, as result of water presence in UST, the partial transformation of MgO to $\text{Mg}(\text{OH})_2$ proceeds.

The calculation of TiO_2 particles sizes shown in full correspondence with an intensity increase of its reflexes for all studied samples some increase of the particles dimension (Table 1) after UST. Also for the ZrO_2 , Nb_2O_5 and SnO_2 can be observed a little increase of the particles dimensions after UST (Table 1). In the case of ZnO and MgO in accordance with analysis presented above, a decrease of particles size was observed.

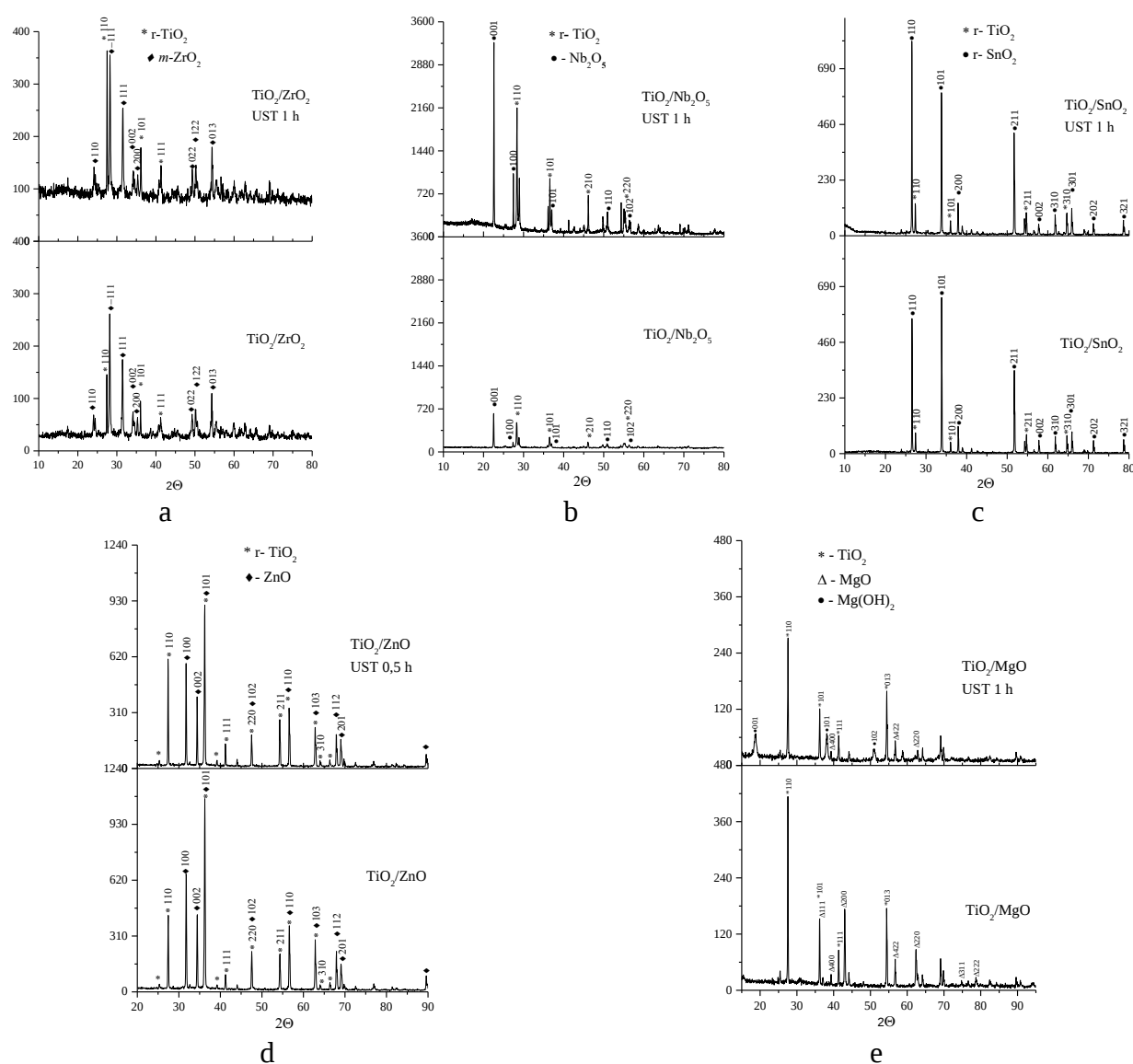


Fig. 1. Diffractograms of initial oxide mixtures and after UST

Analysis of nitrogen sorption-desorption isotherms shows that all composites are low porous, for example, two compositions and initial TiO_2 presented in Fig. 2 and UST less influence on the type of isotherms. According to Brunauer's classification, adsorption isotherms belong to type III, when the energy released during the formation of a monolayer is little different from the energy of multilayer

adsorption and the force of attraction between adsorbed molecules and the adsorbent surface is less than the force of interaction between adsorbed molecules. By the type of hysteresis loops, it can be assumed that the pores have a wedge-shaped shape with open ends.

Table 1. Some physical-chemical properties of the studied compositions

Sample	L*, nm		SSA, m ² /g	V _m , cm ³ /g	R _m , nm
	TiO ₂	MeO			
TiO ₂ (initial)	55	-	12.0	0.20	31.3
TiO ₂ /ZrO ₂ (initial)	52	33	7.0	0.05	13.8
TiO ₂ /ZrO ₂ -(UST)	56	34	7.5	0.09	23.4
TiO ₂ /ZnO (initial)	46	46	8.0	0.10	8.2
TiO ₂ /ZnO (UST)	49	41	6.0	0.06	12.3
TiO ₂ /SnO ₂ (initial)	52	50	5.0	0.02	19.5
TiO ₂ /SnO ₂ (UST)	58	55	6.0	0.04	21.2
TiO ₂ /Nb ₂ O ₅ (initial)	48	50	10.5	0.15	13.8
TiO ₂ /Nb ₂ O ₅ (UST)	53	55	15.0	0.28	19.7
TiO ₂ /MgO (initial)	50	39	9.0	0.12	28.2
TiO ₂ /MgO (UST)	56	21 (9)**	15.0	0.28	33.7

* L – the average size of crystallites calculated according to Debye-Scherrer's equation

** The average size of formed MgOH presented in parentheses

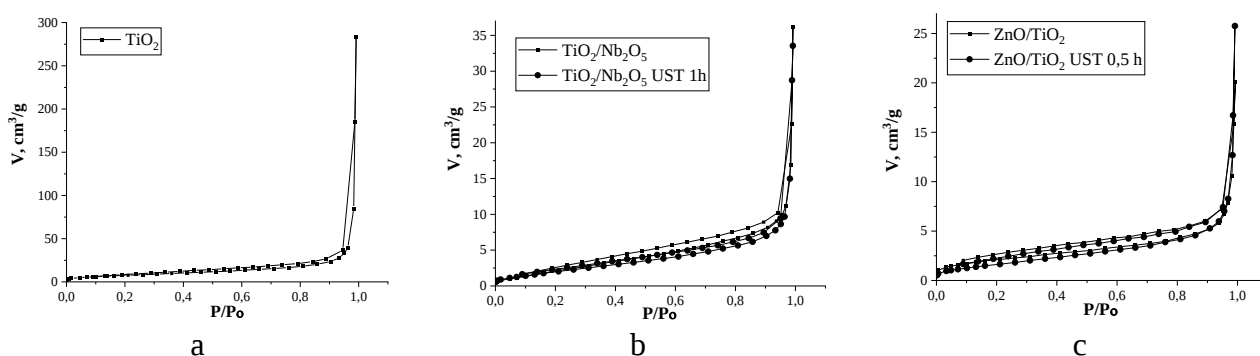


Fig. 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherms obtained at 20 °C for TiO₂ and some oxides compositions

The data presented in Table 1 show that the specific surface area (SSA) of the initial mixture is less than in initial TiO₂ what is connected with low values SSA of other oxides introduced in mixtures. UST little influenced on SSA and its value is increased only in the case of TiO₂/Nb₂O₅ and TiO₂/MgO compositions. Analogous in the case of these compositions, the increase of total pores volume is observed that can be connected with partial agglomeration and formation of secondary porous systems [30-32].

The study of the composites by SEM method in full accordance with XRD data show the less change in surface morphology of the samples and particles dimensions in result of UST (some characteristic results presented in Fig. 3). In contrary the results of EDX analysis demonstrate the UST influence on the elements ratio in surface layer of the samples (some results presented in Fig. 4 and full data in Table 2). From the data presented in Table 2 can be observed that for initial mixtures determined by EDX ratio of the elements less differs from calculated value at their preparation. Three variants of the UST influence on the elements ratio in surface layer of the samples were observed (Table 2 and Fig. 4): practically any influence of treatment on components ratio [TiO₂/SnO₂ and TiO₂/Nb₂O₅ (EDX spectrum for the last presented on Fig. 4 a)], a decreases of surface ratio as a result of treatment [TiO₂/ZnO and

TiO₂/MgO (EDX spectrum for the last presented on Fig. 4 b)], an increase of the surface ratio as treatment result (TiO₂/ZrO₂, EDX spectrum presented on Fig. 4 c).

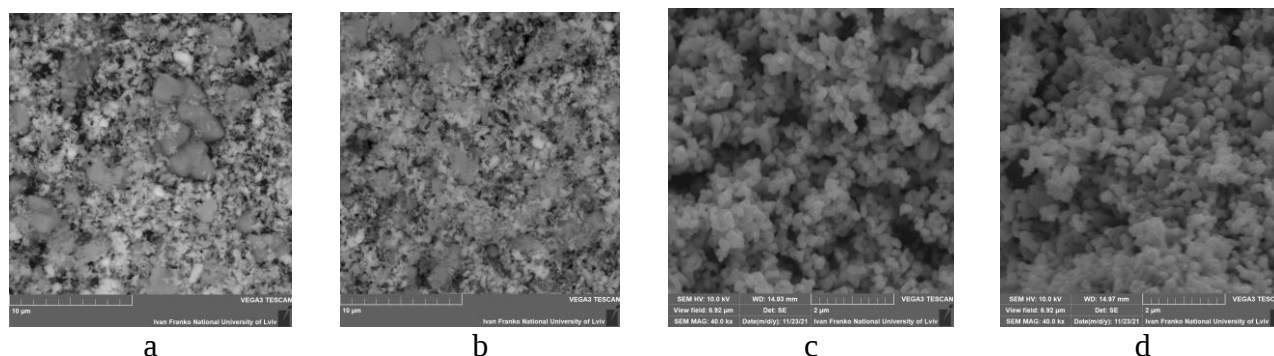


Fig. 3. SEM micrographs of the samples TiO₂/ZnO (a, b) and TiO₂/Nb₂O₅ (c, d). Initial mixtures (a, c), samples after UST (b, d)

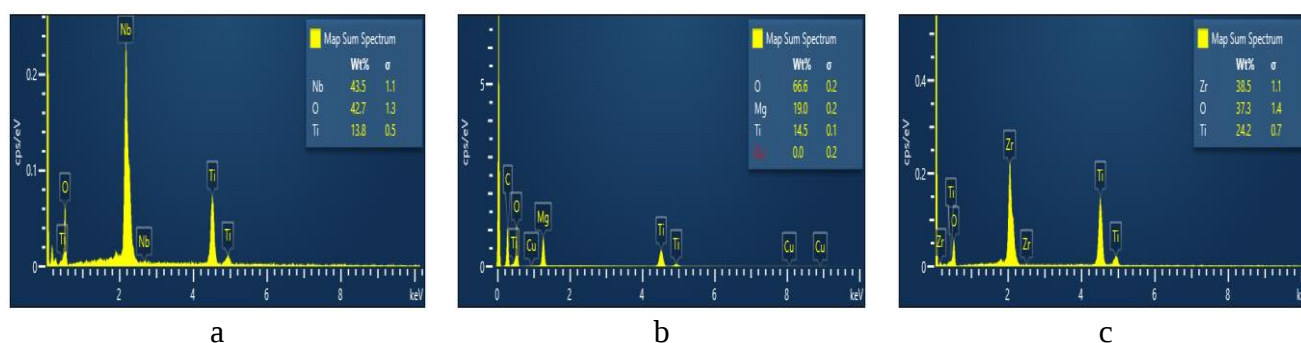


Fig. 4. EDX analysis of the samples after UST: a – TiO₂/Nb₂O₅, b – TiO₂/MgO, c – TiO₂/ZrO₂

Table 2. Surface and photocatalytic properties of the studied compositions

Sample	EDX Ti/Me weight ratio*	E _g , eV	K _d 10 ³ , s ⁻¹	K _{d(TiO₂)} ** 10 ³ , s ⁻¹	G***, %
TiO ₂ (initial)	-	3.00	0.12	0.12	56.0
TiO ₂ /ZrO ₂ (initial)	0.54 (0.53)	3.18	0.06	0.15	55.8
TiO ₂ /ZrO ₂ -(UST)	0.63	3.19	0.09	0.23	76.8
TiO ₂ /ZnO (initial)	0.69 (0.73)	3.20	0.23	0.46	98.0
TiO ₂ /ZnO (UST)	0.41	3.16	0.25	0.51	98.5
TiO ₂ /SnO ₂ (initial)	0.40 (0.38)	3.20	0.05	0.14	77.1
TiO ₂ /SnO ₂ (UST)	0.42	3.20	0.05	0.14	80.4
TiO ₂ /Nb ₂ O ₅ (initial)	0.29 (0.25)	3.32	0.04	0.22	65.0
TiO ₂ /Nb ₂ O ₅ (UST)	0.32	3.31	0.04	0.22	68.7
TiO ₂ /MgO (initial)	1.87 (1.98)	3.04	0.07	0.11	84.0
TiO ₂ /MgO (UST)	0.76	3.04	0.08	0.12	89.7

* ratio of the elements according preparation is in parentheses

** rate constant determined on quantity of TiO₂ in the sample

*** degradation degree of MN after 5 h photocatalytic reaction

Hence, the results obtained by EDX analysis show that UST of oxide mixtures in the most cases leads to migration of the elements from surface layer in the bulk of oxide without change their phase composition (the formation of new phases don't take place according XRD data). Analogous effect of the elements migration was observed early [18, 25, 33-34] at UST and mechanochemical treatment of the other oxides mixtures. It is necessary to note that the decrease of the titanium surface content as result of treatment was observed in cases of TiO₂/MgO and TiO₂/ZnO oxides mixtures use. This fact can

be explained by partial dissolving of MgO with formation (see XRD data) of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and for ZnO was proposed its partial solution with formation of $\text{Zn}(\text{OH})_2$, also, for example the formation of zinc molybdates by UST and by hydrothermal method from ZnO/MoO_3 mixture [33, 35]. In our case, the formation of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ compound was not determined that permits to proposed its little quantity which cannot be detected by XRD method. These hydroxide compounds cover the surface of TiO_2 that accompanied by the decrease of Ti/Me surface ratio and in the case of XRD fixed $\text{Mg}(\text{OH})_2$ this decline is more senses than for ZnO (Table 2). In other cases, UST leads to the mixing of the oxides with any effect on surface ratio of oxides or with little increase of TiO_2 surface content.

It is well known that band gap energy (E_g) is an important parameter of semiconductor materials especially at their use as photocatalysts in different processes. The data presented in Table 2 demonstrate that only in the case of TiO_2/MgO composition, where TiO_2 was mixing with photo catalytically inert oxide (MgO) [36], the E_g value rests equal to rutile. In case of other mixtures, an increase of E_g was observed. For TiO_2/ZnO and $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ composites, E_g value is equal to second oxide but not TiO_2 (Table 2). For $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ mixtures, E_g exhibits the intermediate value between TiO_2 and second oxide. The presented in Table 2 data demonstrate that UST less influences on E_g values. The last fact can be connected with minor changes in dimension particles after UST. At same time, the first step of the mixtures preparation connected with their mixing in agate mortar influences on the properties of obtained compositions as result of strong contact between different oxides particles creation [36].

The observed values of E_g predicts that the prepared samples will exhibit low photocatalytic activity in MN photodestruction under visible light irradiation and obtained data show that in reality photodestruction rate constant (K_d) in best case (TiO_2/ZnO) has value equal to $4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ and photodestruction degree (G) is 12 % after 5 h of reaction. As result, the photocatalytic activity of synthesized samples in MN decomposition in water was determined at UV-light irradiation and all obtained data are presented in Table 2. It can be seen that the rate constant and photo destruction degree at UV- light irradiation have larger values than at Vis-irradiation for all samples.

In the other hand, an increase of rate constant value in comparison to individual TiO_2 was observed in the case of the TiO_2/ZnO compositions use. This fact can be connected with higher activity of ZnO in MN photocatalytic degradation determined previously [37-39]. It was shown that this process in the equal conditions in the presence of ZnO different modifications proceeds with rate constant $K_d = 0.16\text{-}0.27 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and this value is in 1.6-3.4 times higher that obtained for TiO_2 [37, 38]. UST has less influence on the value of rate constant of MN photocatalytic degradation in the presence of the synthesized samples: it some increase observed in case of $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, TiO_2/ZnO and TiO_2/MgO compositions, this value is unchanged in case of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ composition.

In same time, it is necessary to note that preparation of the mixtures containing two oxides leads to decrease of the photocatalytic active TiO_2 content in the samples. This fact demonstrates the data EDX presented in Table 2. So, the quantity of active catalyst (TiO_2) at use the same content of composition (0.5 g/l) as catalyst in reaction mixture decreases. In this sense there is an exception, TiO_2/ZnO mixture where the more photoactive in this process oxide (ZnO) [37, 38] was introduced in composition. It is known [37, 38] that a decrease of TiO_2 quantity in reaction MN photocatalytic degradation accompanied by a decrease of the value rate constant in 1.6-2.0 times. The realized in this work investigation with decreases of TiO_2 content from 0.5 up to 0.25 g/l shows the decrease of rate constant from 0.12 up to $0.07 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ also. From this point of view, it was interesting to determine what the dilution of photoactive oxide TiO_2 by introduction of second oxide (a decrease of TiO_2 quantity)

influences on catalytic activity of the composition. The calculation of the value of rate constant refers to quantity of TiO_2 in the compositions ($K_{d(\text{TiO}_2)}$) was realized and the obtained data presented in Table 2.

The presented in Table 2 results demonstrate that for the all compositions excluding TiO_2/MgO the values $K_{d(\text{TiO}_2)}$ are more than for individual TiO_2 . In case of the TiO_2/MgO composition, $K_{d(\text{TiO}_2)}$ is equal the value obtained for TiO_2 what permits concludes that the photo catalytically inert oxide MgO [36] only dilute active titania without other influence on its properties. For the other compositions including TiO_2/ZnO , an increase of $K_{d(\text{TiO}_2)}$ values in comparison to data of TiO_2 is observed that can testify the presence of strong interaction between two oxides. This conception confirmed by an increase of band gap width in these compositions (Table 2) in contrary to TiO_2/MgO . As result of the possibility of separation of electrons and holes expands [36] which accompanied by an increase of $K_{d(\text{TiO}_2)}$. The system stands apart is TiO_2/ZnO where the growth of activity is connected with the presence of ZnO in composition (see above). It is necessary to note that value rate constant of photocatalytic degradation of MN on TiO_2/ZnO refers to quantity of ZnO in mixture is equal to presented data for $K_{d(\text{TiO}_2)}$ (0.46 and $0.50 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectively, for initial and after UST mixtures). These data exceed the values of constant rate of MN degradation characteristic for individual ZnO (see above). So, it can by testify that in this composition the influence of one oxide on the other has place too.

The data presented in Table 2 demonstrate that for practically all two components catalysts the degree of MN degradation has more value that for individual TiO_2 . This data show advantages of the use these mixtures in the removal of MN from water as result of photocatalytic process. The best results were obtained at utilization of TiO_2/ZnO and TiO_2/MgO compositions.

The obtained results let to make an assumption connected with quantity of the catalyst in reaction mixture at MN photodegradation. Literature data [37, 38] show that an increase of the catalyst content up to 1 g/l accompanied by decrease of rate constant of MN photocatalytic degradation. In used mixtures the quantity of photoactive component in the most cases is near 50% and it was interesting to study what an increase of the catalyst contain will be influence of rate constant. It was used two compositions after UST: $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ and TiO_2/ZnO . The obtained results show that in both cases the value of K_d increases: for the first composition up to $0.17 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and for second – up to $0.38 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ but the $K_{d(\text{TiO}_2)}$ rests practically without change – $0.22 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for first composition and decreases for second – $0.40 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. In same time the high degree of MN degradation (near 99%) was obtained after shorter reaction time 3.5 and 2 h , respectively, for $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ and TiO_2/ZnO UST compositions. Thus, obtained result shows the perspective of the two components photocatalysts use and their UST.

The comparison of the photoactivity samples (K_d) in MN decomposition with their specific surface area and total pores volume data shows any connection between these parameters. In the other hand, the results presented on Fig. 5 a, demonstrate that rate constant of MN photodecomposition increases with increase of medium pores diameter. Separately located samples of TiO_2/ZnO compositions which activity was determined as connected with the presence of ZnO but not TiO_2 , as for other oxide compositions. In same time it is necessary to note that for these TiO_2/ZnO samples an increase of K_d with growth of pores diameter observed, also. This correlation can be explained by an increase of sample surface area accessible to UV irradiation with growth of pores diameter analogously to presented in [36]. In same time these data shown positive effect of UST which leads to an increase of pores diameter (Table 1) and correspondingly to an increase of the samples photocatalytic activity (K_d) in MN oxidative decomposition.

On the other hand, the data presented on Fig. 5 b shows that photocatalytic activity of the samples (K_d) in the process of MN destruction is decreased with an increase of band gap energy values

of the compositions. Analogous relations are traditional in the case of photocatalytic processes. In this case, also, the sample of TiO_2/ZnO compositions located separately for same reason described below.

The data connected with the obtained degree MN decomposition attract attention because they demonstrate the positive effect of UST. In all cases this treatment permits to obtain the more value G (Table 2) than for initial oxides mixtures. It can demonstrate more stability of the compositions after treatment in the process of MN photodestruction and low influence of time reaction and change of MN concentration on their photocatalytic activity.

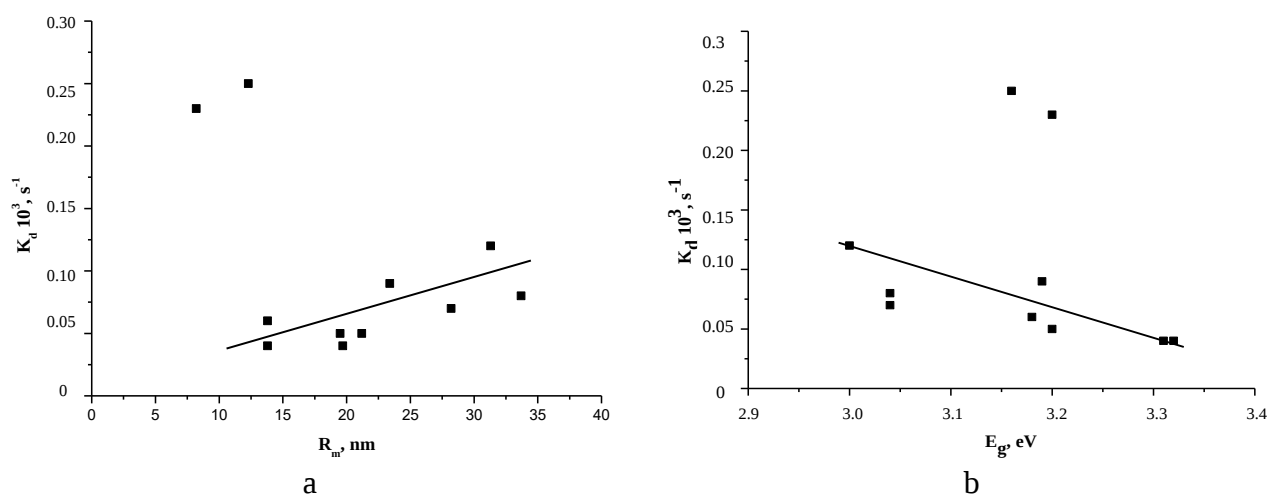


Fig. 5. The dependence of rate constant of MN decomposition in its photocatalytic removal in water from average radius (R_m) of the oxides compositions (a) and determined band gap energy values for these samples (b)

Conclusions

The creation of oxide two-component systems based on rutile TiO_2 was studied. Influence of ultrasound treatment of these mixtures on their properties was established. It was shown that introduction of the second oxide accompanied by a decrease of the reflexes TiO_2 intensity as a result of its content decreases in the mixtures. The treatment of the mixtures less influence on the ratio of intensity of (110)/(101) reflexes of TiO_2 what testify any structural change of this oxide but in same time little increase of its particles size was observed. The partial increase of the dimension particles for second oxide after UST for the studied mixtures excluding TiO_2/MgO and TiO_2/ZnO was observed also. The partial transformation of MgO to $\text{Mg}(\text{OH})_2$ as result of TiO_2/MgO composition treatment was shown which accompanied by decreases of MgO particles size. In case of TiO_2/ZnO composition according XRD data as result of UST the partial destruction of ZnO was observed.

The changes in specific surface area and pores volume after preliminary processing in agate mortar and as result of UST with an increase of medium pores radius after ultrasound treatment with the change of surface element ratio determined by EDX method can testify that strong interaction between oxides takes place. This fact leads to an increase the band gap for the mixture in comparison with initial TiO_2 with its average value between characteristic for TiO_2 and other oxide in mixture.

The study of photocatalytic properties of the samples in MN oxidative decomposition in water shows that for all compositions, excluding TiO_2/ZnO where the activity is connected with more active ZnO in this reaction but not TiO_2 , a decrease of initial rate constant K_d was observed. The rate constant of MN photodegradation was connected with a decrease of TiO_2 content in the mixtures and introduced value of rate constant determined to quantity of TiO_2 demonstrate its increase in comparison to

individual TiO_2 . This fact is a consequence of strong interaction in complexes systems between two oxides. Obtained results permit to predict and realized the MN photocatalytic degradation in water with an increase of the complexes catalyst content in reaction mixture what leads to an increase both rate constant and degree of MN transformation. It was established that UST increased the stability of the samples in MN transformation and as result the conversion of MN has more value than in initial mixtures.

An increase of MN degradation degree after UST correlates with the growth of medium pore radius in result of UST what can be connected with an increase of sample surface accessible to UV irradiation. It was shown that obtained samples demonstrate better properties in MN destruction in water in comparison with data known from the literature. So, the perspective of complex oxide compositions creation on the base of one known photocatalyst and use of UST were shown.

References

1. Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Inter.*, 2009, **35**(2), 402–417.
2. Ahmadpour N., Nowrouzi M., Avargani V.M., Sayadi M.H., Zendejboudi S. Design and optimization of TiO_2 -based photocatalysts for efficient removal of pharmaceutical pollutants in water: Recent developments and challenges. *J. Water Proc. Eng.*, 2024, **57**, 1–37.
3. Kumar A., Khan M., He J., M.C. Lo I. Recent developments and challenges in practical application of visiblelightdriven TiO_2 -based heterojunctions for PPCP degradation: A critical review. *Water Res.*, 2020, **170**, 115356–115374.
4. Kummerer K. Pharmaceuticals in the Environment. *Annual Rev. Env. Res.*, 2010, **35**, 57.
5. National Toxicology Program, Department of Health and Human Services. Report on Carcinogens, Fifteenth Edition. Metronidazole CAS No. 443-48-1, 2021, 1–2.
6. Okhovat N., Hashemi M., Golpayegani A.A. Photocatalytic decomposition of Metronidazole in aqueous solutions using titanium dioxide nanoparticles. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2015, **6**(3), 792–799.
7. Elghniji K., Hentati O., Mlaik N., Mahfoudh A., Ksibi M. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO_2 /UV system: Kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity. *J. Environ. Sci.*, 2012, **24**(3), 479–487.
8. Trovo A.G., Paiva V.A.B., Costa Filho B.M., Machado A.E.H., Oliveira C.V., Santos R.O., Daniel D. Photolytic Degradation of Chloramphenicol in Different Aqueous Matrices Using Artificial and Solar Radiation: Reaction Kinetics and Initial Transformation Products. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2014, **25**(11), 2007–2015.
9. Baniamer M., Almasi A., Sharifnia Sh. Degradation of Diclofenac Sodium under Solar Light Irradiation by Photocatalytic Performance of ZnO and V_2O_5 . *Iranian J. Chem. Eng.*, 2018, **15**(4), 3–16.
10. Shmychkova O., Protsenko V., Velychenko O. Ochyshchennia stichnykh vod vid farmatsevtichnykh preparativ: ohliad literatury. *Vopr. Khim. i Khim. Tekhnol.*, 2021, **3**, 4–31.
11. Eddy D.R., Permana M.D., Sakti L.K., Sheha G.A.N., Solihudin, Hidayat S., Takei T., Kumada N., Rahayu I. Heterophase Polymorph of TiO_2 (Anatase, Rutile, Brookite, TiO_2 (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity. *Nanomater.*, 2023, **13**(4), 1–31.
12. Mihai S., Cursaru D.L., Matei D., Manta A.M., Somoghi R., Branoiu G. Rutile $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ nanobelts to enhance visible light photocatalytic activity. *Sci. Repor.*, 2019, **9**(18798), 1–8.
13. Zhao W., Zhang J., Pan J., Qiu J., Niu J., Li C. One-step electrospinning route of SrTiO_3 -modified Rutile TiO_2 nanofibers and its photocatalytic properties. *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, **12**(371), 1–7.
14. Zhang J., Zhou P., Liu J., Yu J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO_2 . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 20382–20386.

15. Rozman N., Nadrah P., Cornut R., Jousselme B., Bele M., Drazi G., Gabercek M., Kunej S., Skapin A.S. TiO₂ photocatalyst with single and dual noble metal co-catalysts for efficient water splitting and organic compound removal. *Inter. J. Hydr. Energy.*, 2021, **46**(65), 32871–32881.
16. Maeda K. Photocatalytic properties of rutile TiO₂ powder for overall water splitting. *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**(7), 1949–1953.
17. Zazhigalov V.A., Sydorchuk V.V., Khalameida S.V., Kuznetsova L.S. Mechanochemical synthesis of BaTiO₃ from barium titanyl oxalate. *Inorg. Mat.*, 2008, **44**(6), 641–645.
18. Zazhigalov V.A., Sachuk O.V., Kopachevska N.S., Starchevskyy V.L., Sawlowicz Z. Effect of ultrasonic treatment on formation of nanodimensional structures in ZnO–MoO₃ system. *Theor. Experim. Chem.* 2017, **53**(1), 53–60.
19. Suslick K.S., Hyeon T., Fang M., Cichowlas A.A. Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts. *Mater. Sci. and Eng.*, 1995, **204**(1–2), 186–192.
20. Stucchi M., Cerrato G., Bianchi C.L. Ultrasound to improve both synthesis and pollutants degradation based on metal nanoparticles supported on TiO₂. *Ultrason. Sonochem.*, 2019, **51**, 462–468.
21. Yi H., Wang Y., Diao L., Xin Y., Chai C., Cui D., Ma D. Ultrasonic treatment enhances the formation of oxygen vacancies and trivalent manganese on α-MnO₂ surfaces: Mechanism and application. *J. Coll. Interf. Sci.*, 2022, **626**, 629–638.
22. Priyadarshi A., Khavari M., Subroto T., Prentice P., Pericleous K., Eskin D., Durodola J., Tzanakis I. Mechanisms of ultrasonic de-agglomeration of oxides through in-situ high-speed observations and acoustic measurements. *Ultrason. Sonochem.*, 2021, **79**, 105792–105803.
23. Yazdani-Darki S., Eslami-Kalantari M., Zare H. Study of double-using ultrasonic effects on the structure of PbO nanorods fabricated by the sonochemical method. *Ultrason. Sonochem.*, 2021, **79**, 105797–105803.
24. Lee D.J., Kumar G.M., Sekar S., Jeon H.C., Kim D.Y., Pugazhendhi Ilanchezhian. Ultrasonic processing of WO₃ nanosheets integrated Ti₃C₂ MXene 2D-2D based heterojunctions with synergistic effects for enhanced water splitting and environmental remediation. *Ultrason. Sonochem.*, 2023, **101**, 106681–106690.
25. Sachuk O.V., Zazhigalov V.O., Kiziun O.V., Hes N.L., Mylin A.M., Kotynska L.Yo., Kuznetsova L.S., Shcherbakov S.M., Kordan V.M. Influence of mechanochemical and sonochemical method of preparation of TiO₂/ZrO₂ composites on photocatalytic performance in prometrine decomposition. *Theor. Exp. Chem.*, 2022, **58**(3), 190–197.
26. Sachuk O.V., Zazhigalov V.O., Diyuk O.A., Dulian P., Starchevskyy V.L., Kuznetsova L.S., Kizyun O.V. Properties of Ca(OH)₂/TiO₂ composites modified by mechanochemical and ultrasonic methods. *Mater. Sci.* 2022, **57**(6), 873–881.
27. Stucchi M., Cerrato G., Bianchi C.L. Ultrasound to improve both synthesis and pollutants degradation based on metal nanoparticles supported on TiO₂. *Ultrason. Sonochem.*, 2019, **51**, 462–468.
28. Thamaphat K., Limsuwan P., Ngotawornchai B. Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM. *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*, 2008, **42**, 357–361.
29. Zaidi B., Belghit S., Ullah M.S., Hadjoudja B., Guerraoui A., Gagui S., Houaidji N., Chouial B., Shekhar C. Structure and properties of nanoscale and mesoscopic materials. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 2019, **41**(8), 1121–1126.
30. Hansen H.E., Seland F., Sunde S., Burheim O.S., Pollet B.G. Frequency controlled agglomeration of Pt-nanoparticles in sonochemical synthesis. *Ultrason. Sonochem.*, 2022, **85**, 105991–106000.
31. Gielen B., Jordens J., Thomassen L.C.J., Braeken L., Van Gerven T. Agglomeration Control during Ultrasonic Crystallization of an Active Pharmaceutical Ingredient. *Crystals*, 2017, **7**(2), 40–60.
32. Sydorchuk V., Khlameida S., Zazhigalov V., Skubiszewska-Zieba J., Leboda R., Wieczorek-Ciurawa K. Influence of mechanochemical activation in various media on structure of porous and non-porous silicas. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **257**, 446–450.

33. Sachuk O., Kopachevska N., Kuznetsova L., Zazhigalov V., Starchevskyy V. Influence of ultrasonic treatment on the properties of ZnO-MoO₃ oxide system. *Chem. Chem. Techn.*, 2017, **11**(2), 152–157.
34. Sachuk O.V., Zazhyhalov V.O., Kuznetsova L.S., Tsyba M.M. Vlastyvosti Zn-Mo oksydnoi systemy, syntezovanoi shliakhom mekhanokhimichnoi obrobky. *Khim. Fiz. Tekhn. Poverkhni.*, 2016, **7**(3), 309–321.
35. Cavalcante L.S., Sczancoski J.C., Li M. S., Longoa E., Varela J.A. β -ZnMoO₄ microcrystals synthesized by the surfactant-assisted hydrothermal method: Growth process and photoluminescence properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2012, **396**, 346–351.
36. Kriukov A.Y., Stroiuk A.L., Kuchmyi S.Ia., Pokhodenko V.D. Nano-fotokatalyz. – Kyev, Akademperiodyka, 2013). – 617 p.
37. Stando K., Kasprzyk P., Felis E., Bajkacz S. Heterogeneous photocatalysis of metronidazole in aquatic samples. *Molekules*, 2021, **26**, 1–16.
38. Tran M.L., Fu C.C., Juang R.S. Removal of metronidazole by TiO₂ and ZnO photocatalysis: a comprehensive comparison of process optimization and transformation products. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, **25**(28), 28285–28295.
39. Zazhigalov V.O., Brazhnyk D.V., Sachuk O.V., Kiziun O.V., Bacherikova I.V., Akessandri I., Depero L.E. Photocatalytic properties of zinc oxide prepared by combustion of jelled precursor. *Theor. Experim. Chem.*, 2023, **59**(1), 25–31.

Надійшла до редакції 30 .11 .2025

Двокомпонентні оксидні композити на базі TiO_2 рутилу: ультразвукова обробка, їх фізико-хімічні та фото каталітичні властивості

Олена В. Кізюн ¹, Олена В. Сачук ², Валерій О. Зажигалов ¹,
Євгеній В. Заболотний ¹, Людмила Й. Котинська ¹

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України

вул. Олега Мудрака, 13, Київ, 03164, Україна, e-mail: lenakiz25@ukr.net

² Державний науково-дослідний експертно-криміналістичний центр Міністерства внутрішніх справ України
вул. Богомольця, 10, Київ, 01601, Україна

Вивчено створення оксидних двокомпонентних систем на основі рутилу TiO_2 . Встановлено вплив ультразвукової обробки (УЗО) на властивості даних композитів. Показано, що дана обробка сумішей мало впливає на їхні структурні характеристики, а саме, на співвідношення інтенсивності (110)/(101) рефлексів TiO_2 , але в той же час спостерігається незначне збільшення розміру його частинок. Для другого оксиду також відбувається невелике зростання розміру його частинок в результаті УЗО, виключенням є TiO_2/MgO та TiO_2/ZnO зразки. Показано, що в результаті обробки TiO_2/MgO суміші відбувається часткове перетворення MgO у $\text{Mg}(\text{OH})_2$, яке супроводжується зменшенням розміру MgO частинок. У випадку TiO_2/ZnO суміші спостерігається часткове руйнування ZnO як результат УЗО.

Встановлено, що УЗО сприяє збільшенню середнього радіусу пор композицій одночасно зі зміною поверхневого співвідношення елементів, визначеного ЕДА методом, що може свідчити про сильну взаємодію між оксидами в суміші. Даний факт веде до зростання значення енергії ширини забороненої зони (E_g) оксидної системи у порівнянні з вихідним TiO_2 . При цьому, у більшості випадків значення E_g має середню величину між показником характерним для діоксиду титану та іншого оксиду в зразку.

Дослідження фотокаталітичних властивостей зразків в процесі окислювальної деградації метронідазолу (МН) у воді показують, що для всіх композитів спостерігається зниження значень константи швидкості K_d . Виключенням є TiO_2/ZnO система, фотоактивність якої пов'язана з більш активним ZnO в даній реакції, але не з TiO_2 . Падіння значень K_d можна пояснити зниженням вмісту TiO_2 у сумішах і даний показник визначається кількістю рутилу в них, а введене значення $K_{d(\text{TiO}_2)}$, яке визначене для кількості TiO_2 , демонструє її підвищення у порівнянні з індивідуальним TiO_2 . Даний факт свідчить про сильну взаємодію в складних системах. Одержаний результат (підвищене значення $K_{d(\text{TiO}_2)}$ для композитів, у порівнянні з TiO_2) дозволив реалізувати фотодеструкцію МН у водному середовищі із більшим вмістом складного каталізатора в реакційній суміші, що веде до зростання значень константи швидкості та ступеню деструкції антибіотику. Встановлено, що УЗО метод підвищив стабільність зразків у процесі перетворення МН і, як результат, конверсія антибіотику має більші значення, ніж для вихідних сумішей.

Підвищення значень ступеню деградації МН для УЗО зразків корелюється із зростанням середнього радіусу пор в них, що може бути пов'язано із збільшенням їхньої поверхні, яка доступна для УФ-опромінення. Показано, що одержані композити демонструють кращі властивості в деструкції МН у воді у порівнянні з відомими зразками в літературі.

Ключові слова: складні оксидні композити, ультразвукова обробка, фотокаталіз, деструкція метронідазолу

UDC 547.314.2:546.62-311

<https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.057>

Catalytic properties of reduced graphene oxide deposited on aluminum and magnesium oxides in acetylene hydrogenation

Viktoriia V. Nosach^{1,2}, Igor B. Bychko¹, Peter Ye. Strizhak¹

¹ L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

31 Nauky Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine

² National University of "Kyiv-Mohyla Academy"

2 Hryhoriya Skovorody Str., Kyiv, 04655 Ukraine, e-mail: victorynosach@gmail.com

The catalytic properties of reduced graphene oxide (rGO) deposited on aluminum and magnesium oxides were investigated in acetylene hydrogenation. Catalysts with different rGO loadings were prepared by impregnating γ -Al₂O₃ and MgO with aqueous graphene oxide suspensions, followed by reduction in hydrogen at 400 °C. The materials were characterized by FTIR, Raman spectroscopy, and SEM. FTIR spectra confirmed the successful deposition of rGO on both supports, and for MgO-based samples, FTIR also revealed partial hydration of surface Mg–O groups, forming Mg(OH)₂ and a hydroxide–graphene interfacial layer that improves anchoring and stabilizes the structure. Raman spectroscopy verified the formation of a graphene-based phase on both oxides and showed that the defect level of the deposited graphene remains constant with varying rGO loading. SEM analysis indicated that on MgO, rGO forms thin film-like structures and irregular folds that create partially covered regions, while on γ -Al₂O₃ it forms continuous films in some areas and isolated folds in others. Modification of γ -Al₂O₃ and MgO with rGO enhanced catalytic activity in acetylene hydrogenation, with the highest rates observed for samples with low rGO content. Both rGO/Al₂O₃ and rGO/MgO exhibited full (100 %) selectivity to ethylene in the 250–400 °C range. The improved performance is attributed to rGO-derived surface structures that ensure effective contact between carbon and oxide phases and facilitate activation of acetylene and hydrogen. Overall, the catalytic behavior of rGO-modified oxides is governed by the acid–base properties of the support and the structural features of the deposited graphene layer, which determine the activation temperature and thermal stability of the system.

Keywords: reduced graphene oxide, aluminum oxide, magnesium oxide, acetylene hydrogenation, carbocatalysis

Introduction

Catalytic hydrogenation of acetylene is an important reaction in both fine organic synthesis and industrial chemistry, particularly in the production of high-purity ethylene [1, 2]. Achieving high selectivity and activity in this reaction typically relies on oxide-supported catalysts such as γ -Al₂O₃, SiO₂, MgO, and TiO₂. In recent years, increasing attention has been devoted to catalytic systems modified with carbon nanostructures, which can improve the adsorption capacity and stability of active centers [3, 4].

Among carbon-based materials, reduced graphene oxide (rGO) has attracted considerable interest due to its high surface area, chemical stability, and ability to form hybrid interfaces with oxide supports [5, 6]. The deposition of rGO layers on oxide surfaces promotes the formation of heterogeneous interfaces that affect adsorption properties and surface reactivity [7]. Depending on the properties of rGO, the catalytic properties of such hybrid systems may vary substantially.

Although most studies have focused on metal-loaded rGO catalysts, several works have demonstrated that rGO itself can exhibit intrinsic catalytic activity in hydrogenation reactions without metallic components [8, 9]. Metal-free reduced graphene oxide has been shown to catalyze the hydrogenation of acetylene to ethylene and phenylacetylene to styrene. In addition, defect-rich or N-doped rGO materials have demonstrated activity in the hydrogenation of styrene and terminal alkynes

under mild conditions, highlighting the intrinsic catalytic potential of graphene-based systems [10]. These findings indicate that rGO can act not only as a conductive support but also as an active component in hydrogenation processes.

The aim of this work is to reveal the effect of reduced graphene oxide deposited on γ -Al₂O₃ and MgO on the catalytic properties of the resulting materials in the process of acetylene hydrogenation. Structural and morphological characterization of the samples was performed using FTIR, Raman spectroscopies, SEM analyses, and the temperature dependence of acetylene conversion was studied. The obtained results provide a comparative analysis of γ -Al₂O₃- and MgO-supported systems, highlighting the effect of the support on catalytic efficiency in acetylene hydrogenation.

Experiment

Catalyst samples with reduced graphene oxide were prepared by applying an aqueous suspension of graphene oxide (GO) with different concentrations onto MgO (Novohim, 98.5 %) and Al₂O₃ (Yug Sintez, 99.0 %). The GO suspension was obtained by of graphite oxide (GrO), which had been synthesized using a modified Hummers' method followed by ultrasonic treatment [11]. Powders of aluminum oxide and magnesium oxide with a particle size fraction of 0.25-0.5 mm were impregnated with the suspension at a ratio of 1 mL per 1 g of support. After impregnation, the samples were kept at 60 °C for 3 h and then reduced in a hydrogen flow at 400 °C for 2 h. A series of samples containing GO at 0.025 mg/g, 0.1 mg/g, and 1 mg/g were prepared. Each sample in the series was labeled according to the type of support, the type of graphene material, and its concentration in wt. %, for example: rGO(0.0025)/MgO, rGO(0.01)/Al₂O₃, etc.

The physicochemical properties of the obtained samples were investigated using Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and low-temperature nitrogen adsorption-desorption analysis. The morphology and spatial distribution of elements in the samples containing reduced graphene oxide were examined by SEM using a MIRA3 Tescan microscope. FTIR spectra were recorded with a Perkin Elmer "Spectrum One" spectrometer in the range of 400-4000 cm⁻¹. Raman spectra were obtained at room temperature using a HORIBA Jobin-Yvon T64000 confocal dispersive spectrometer equipped with an Ar-Kr laser (excitation wavelength 488 nm, laser power 125 mW).

The catalytic activity of the samples in the acetylene hydrogenation reaction was studied under flow conditions using chromatographic control of the composition of the reaction mixture and the conversion products. The analysis was performed using a self-made assembly gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector and a PoraPak S chromatographic column. The catalyst was placed in a fixed-bed flow reactor between two layers of purified quartz. The acetylene hydrogenation reaction was carried out in the temperature range of 50-400 °C using a gas mixture containing 10 % C₂H₂ and 90 % H₂ at a total flow rate of 50 mL min⁻¹. Catalyst samples weighing 0.1-0.25 g were used in the experiments.

The rate of hydrogenation product formation was calculated according to equations (1) and (2)

$$r_c = \frac{n_a \cdot V_n}{22400 \cdot 60 \cdot m_c} \quad 1) \quad r_g = \frac{n_a \cdot V_n}{22400 \cdot 60 \cdot m_g} \quad 2)$$

where, n_a - the molar fraction of the hydrogenation product in the gas mixture after passing through the reactor; V_n - the flow rate of the acetylene-hydrogen gas mixture, ml/min, m_c - the mass of the catalyst sample, g; m_g - is the mass of reduced graphene oxide (rGO) in the catalyst sample, g.

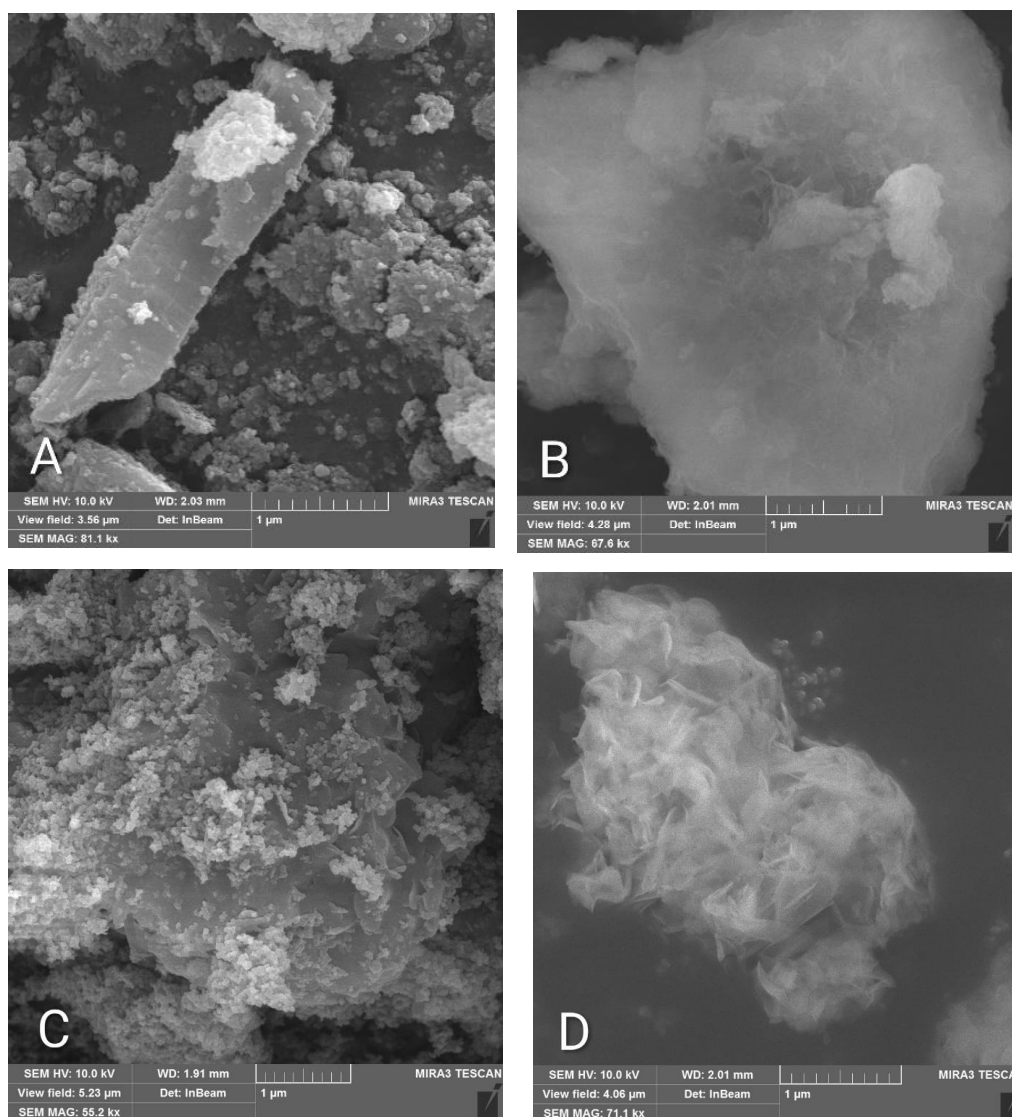


Fig. 1. SEM images of the samples: (a) Al_2O_3 ; (b) $\text{rGO}(0.1)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (c) MgO ; (d) $\text{rGO}(0.1)/\text{MgO}$

Results and Discussion

Fig. 1 a, b shows the SEM images of pristine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample modified with rGO. The surface of the initial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is characterized by a porous structure formed by agglomerates of irregularly shaped nanoparticles [12]. After modification with rGO, film-like formations with a wrinkled texture, characteristic of graphene layers, appear on the oxide surface [13]. An uneven distribution of the rGO coating is observed: in some regions, rGO forms continuous films, whereas in others, isolated graphene folds and exposed areas of the alumina surface remain visible. Such morphology indicates a non-uniform deposition of rGO and partial coverage of the porous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface.

Fig. 1 c, d presents the SEM images of pristine MgO and the MgO sample modified with reduced graphene oxide (rGO). The surface of the initial MgO consists of agglomerates of particles with well-defined cubic facets, typical of this oxide system [14]. After rGO deposition, noticeable changes occur in the surface morphology: thin film-like structures and folds corresponding to graphene layers appear on the granular MgO matrix. The rGO is distributed unevenly, forming localized regions with partial coverage of MgO grains, while some areas remain exposed. The formation of such hybrid regions

indicates weak interaction between the graphene layers and the MgO surface, which may result in differences in dispersion and interfacial contact compared to the Al_2O_3 -rGO system.

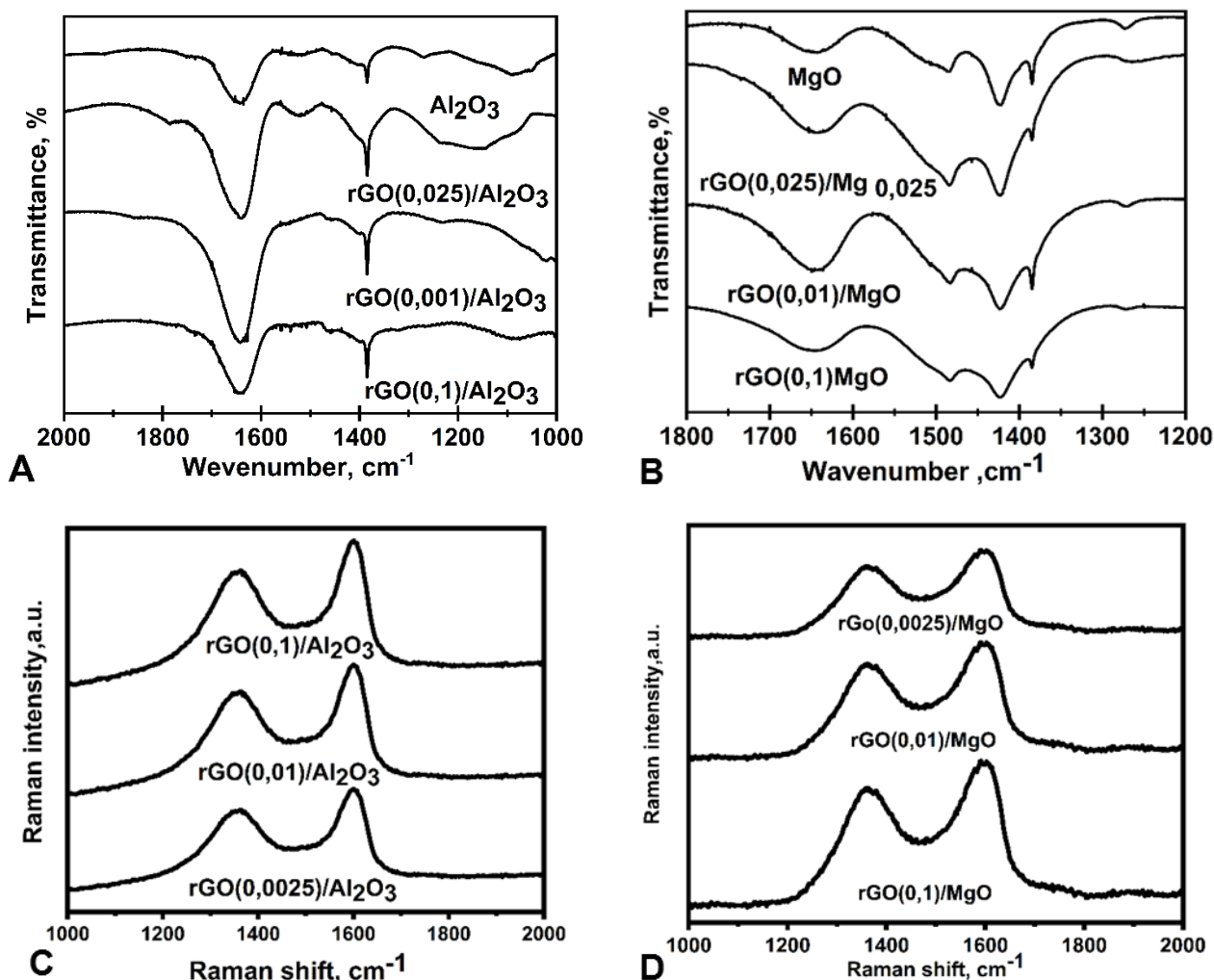


Fig. 2. FTIR (a) and Raman (b) spectra of rGO (0.0025)/ Al_2O_3 , rGO (0.01)/ Al_2O_3 , rGO (0.1)/ Al_2O_3 ; FTIR (c) and Raman (d) spectra of (0.0025)/MgO, rGO (0.01)/MgO, rGO (0.1)/MgO

Fig. 2 a shows the FTIR spectra of pure $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and the samples modified with different amounts of reduced graphene oxide. The spectrum of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reveals characteristic absorption bands in the region of $800\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, corresponding to the stretching and bending vibrations of Al-O and Al-O-Al bonds [15]. In the high-frequency region $3770\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, sharp bands of isolated Al-OH groups are detected, while a broader feature near 3400 cm^{-1} is attributed to hydrogen-bonded O-H groups and adsorbed water molecules. After the deposition of reduced graphene oxide, new absorption bands appear in the spectra. A weak band in the $1730\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ region corresponds to the C=O stretching vibrations of carboxyl groups originating from residual oxygen-containing fragments of graphene oxide [16]. A distinct band at $1605\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$ is associated with C=C vibrations of the aromatic structure of graphene layers. In the region of $1260\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$, additional bands assigned to C-O-C vibrations of epoxy and ether groups, as well as C-O vibrations of phenolic groups, are observed. The O-H band in the high-frequency region becomes broader, suggesting the formation of hydrogen-bonded structures between the hydroxyl groups of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and the oxygen functionalities of reduced graphene oxide [17].

Fig. 2 b shows the FTIR spectra of pure MgO and MgO samples modified with different amounts of reduced graphene oxide. The spectrum of MgO is characterized by band in the region $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ attributed to lattice vibrations of Mg-O bonds. In the high-frequency region $3740\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ a narrow band assigned to stretching vibrations of isolated Mg-OH groups is observed, while a broader feature near 3450 cm^{-1} corresponds to hydrogen-bonded O-H groups and adsorbed water on the MgO surface [23]. After deposition of reduced graphene oxide, additional absorption features appear that are absent in pure MgO. A band in the region $1720\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ is assigned to C=O stretching vibrations of carboxyl groups originating from residual oxygen-containing fragments of graphene oxide. In the $1605\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$ region a band characteristic of C=C stretching vibrations of the aromatic framework of graphene layers is detected, partially overlapping with the H-O-H bending mode of adsorbed water near 1630 cm^{-1} [24]. The presence of paired bands at about 1550 and 1410 cm^{-1} indicates asymmetric and symmetric stretching vibrations of carboxylate groups coordinated to magnesium, confirming the formation of interfacial Mg-carboxylate species [25]. In the mid-frequency region $1260\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$ and $1110\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ bands assigned to C-O-C vibrations of epoxy and ether groups and C-O vibrations of phenolic or alkoxy groups are observed, evidencing the retention of part of the oxygen-containing functionalities and the formation of Mg-O-C type linkages at the interface [26].

Since the modification of MgO was carried out using an aqueous dispersion of reduced graphene oxide, the spectra also reveal a broad O-H stretching band in the $3500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ region together with a band near 1630 cm^{-1} , characteristic of magnesium hydroxide. These features indicate partial hydration of surface Mg-O groups with the formation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and the development of a hydroxide-graphene interfacial layer that promotes effective anchoring of graphene sheets on the MgO surface and stabilizes the sample structure.

Fig. 2 c, d shows the Raman spectra of the Al_2O_3 - and MgO-based samples modified with different amounts of reduced graphene oxide (rGO). For all rGO-containing samples, two characteristic bands of graphene materials – the D band ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) and the G band ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) – are clearly observed in the $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ region. The ratio of their intensities ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$), commonly used as a measure of defectiveness in carbon materials, exceeds 1 for all compositions and remains essentially unchanged with increasing rGO loading [18–19]. This indicates that the intrinsic defect level of the deposited graphene phase stays constant regardless of the amount applied to the oxide surface. An increase in the absolute intensity of both D and G bands with higher rGO content reflects the growing concentration of graphene fragments on the supports, while a slight upshift of the G band for Al_2O_3 -based samples may be associated with strain effects within the deposited rGO film [20]. In contrast, the Raman spectra of the pristine oxide supports do not exhibit graphene-related features: the initial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ shows only low-intensity lattice vibrations in the $300\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ region, whereas pure MgO displays weak Mg-O lattice modes below 800 cm^{-1} [21–22]. The appearance of D and G bands exclusively after rGO deposition confirms the successful formation of a graphene-based phase on both oxide supports.

Fig. 3 a shows the temperature dependence of acetylene conversion over rGO/ Al_2O_3 catalysts with different graphene oxide loadings. It should be noted that for both alumina and magnesia deposited samples in all catalytic experiments, acetylene hydrogenation proceeded to ethylene, maintaining 100 % selectivity throughout the entire temperature range. No methane or ethane was detected among the reaction products. The rGO 1 mg/ Al_2O_3 sample exhibits the lowest reaction onset at $150\text{ }^\circ\text{C}$ with a conversion of 6 %, reaching 10 % at $250\text{ }^\circ\text{C}$, and decreasing at higher temperatures to 6 % at $400\text{ }^\circ\text{C}$. The rGO 0.1 mg/ Al_2O_3 catalyst becomes active at $200\text{ }^\circ\text{C}$ with a conversion of 0.85 % and shows a

continuous increase in activity up to 13 % at 400 °C. The rGO 0.025 mg/Al₂O₃ sample begins to convert acetylene at about 150 °C with a conversion of 0.4 % and gradually reaches 12 % at 400 °C.

All catalysts exhibit activity within 150-400 °C, with the highest conversion observed for the rGO 0.1 mg/ Al₂O₃ sample at 400 °C.

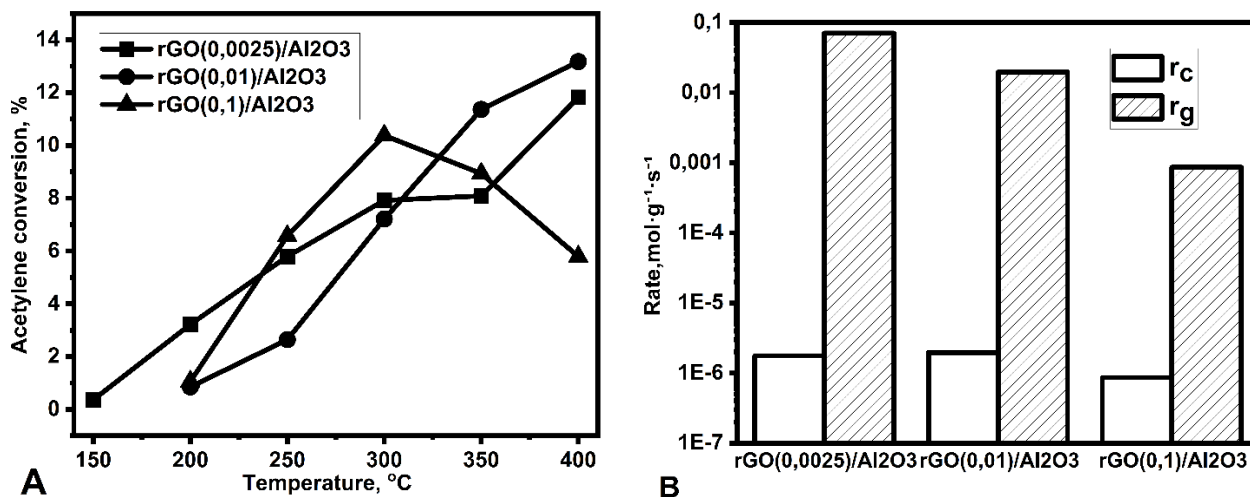


Fig. 3. (a) Temperature dependence of acetylene conversion in the process of acetylene hydrogenation within the temperature range of 50-400 °C, total flow rate 50 mL min⁻¹; ■ conversion of acetylene on rGO(0.025)/Al₂O₃; ● conversion of acetylene on rGO(0.1)/Al₂O₃; ▲ conversion of acetylene on rGO(1)/Al₂O₃. (b) Reaction rate diagrams of acetylene hydrogenation over rGO(0.025)/Al₂O₃, rGO(0.1)/Al₂O₃, and rGO(1)/Al₂O₃, recalculated per catalyst mass and per rGO mass at 400 °C.

r_c - rate of acetylene hydrogenation normalized to the mass of the catalyst sample; r_g - rate of acetylene hydrogenation normalized to the mass of rGO in the catalyst sample

The catalyst with the highest rGO content 0.1 mass. % (1 mg/g) shows the lowest initial temperature for the reaction observed, confirming its superior ability to activate acetylene at low temperatures. However, the intermediate loading (0.1 mg) provides the best balance between activity and thermal stability, achieving the highest conversion at 400 °C. These results indicate that an optimal amount of reduced graphene oxide ensures both efficient low-temperature activation and sustained catalytic performance under thermal conditions.

Fig. 3 b presents the reaction rate diagrams for acetylene hydrogenation at 400 °C using catalysts of the rGO/Al₂O₃ system with different contents of reduced graphene oxide. The reaction rate, calculated per catalyst mass, is 1.8·10⁻⁶ mol·g(cat)⁻¹·s⁻¹ for rGO(0.025)/Al₂O₃, 2.0·10⁻⁶ mol·g(cat)⁻¹·s⁻¹ for rGO(0.1)/Al₂O₃, and 8.6·10⁻⁷ mol·g(cat)⁻¹·s⁻¹ for rGO(1)/Al₂O₃. Thereover, with increasing rGO loading from 0.0025 mass. % to 0.1 mass. %, the activity first increases – reaching a maximum for the 0.01 mass. % rGO sample – and then decreases. When normalized to the mass of reduced graphene oxide, the difference becomes more pronounced: 7.04·10⁻² mol·g(rGO)⁻¹·s⁻¹ for rGO(0.025)/Al₂O₃, 1.96·10⁻² mol·g(rGO)⁻¹·s⁻¹ for rGO(0.1)/Al₂O₃, and 8.62·10⁻⁴ mol·g(rGO)⁻¹·s⁻¹ for rGO(1)/Al₂O₃. This indicates that with increasing rGO content, the specific activity of the catalysts decreases by nearly two orders of magnitude due to densification or partial coverage of the active surface of the support. Therefore, the rGO(0.1)/Al₂O₃ system can be considered optimal, providing the highest reaction rate (1.96·10⁻⁶ mol·g(cat)⁻¹·s⁻¹) and acetylene conversion of 13 % at 400 °C, demonstrating the effective role of the graphene layer in reactant activation.

Fig. 4 a shows the temperature dependence of acetylene conversion over rGO/MgO catalysts with different graphene oxide loadings. The rGO(0.1)/MgO catalyst becomes active at 250 °C with a conversion of 1.4 % and gradually increases to 3.8 % at 400 °C.

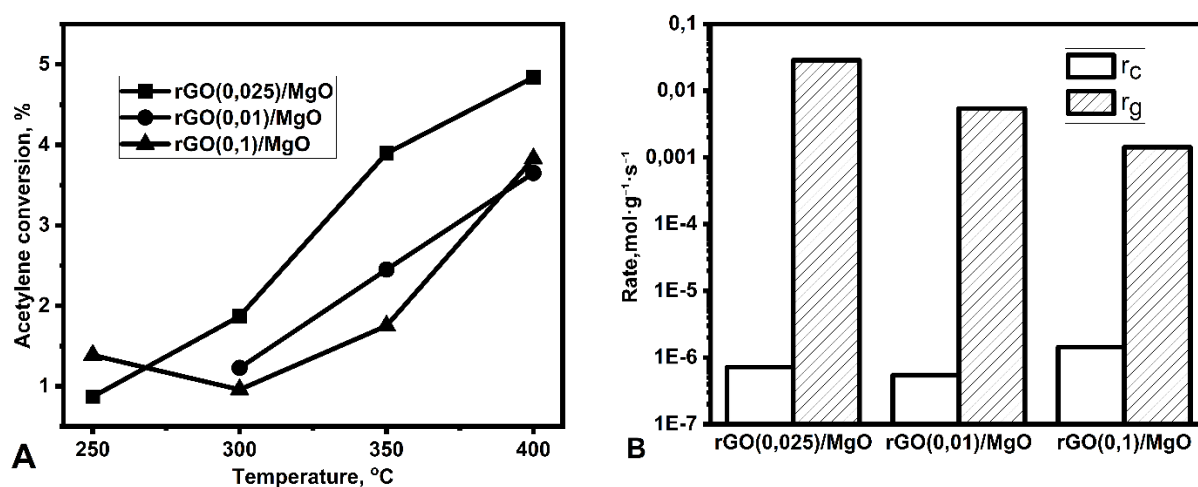


Fig. 4. (a) Temperature dependence of acetylene conversion in the hydrogenation process within the temperature range of 50-400 °C, total gas flow rate 50 mL min⁻¹; ■ Acetylene conversion on rGO(0.0025)/MgO; ● Acetylene conversion on rGO(0.01)/MgO; ▲ Acetylene conversion on rGO(0.1)/MgO. (b) Reaction rate diagrams for acetylene hydrogenation over rGO(0.0025)/MgO, rGO(0.01)/MgO, and rGO(0.1)/MgO, normalized to the catalyst mass and to the mass of rGO.

r_s - rate of acetylene hydrogenation normalized to the catalyst mass;

r_g - rate of acetylene hydrogenation normalized to the mass of rGO in the catalyst sample

The rGO(0.01)/MgO sample starts to convert acetylene at 300 °C with a conversion of 1.2 % and reaches 3.7 % at 400 °C. The rGO(0.0025)/MgO catalyst shows activity from 250 °C with a conversion of 0.9 % and steadily increases to 4.8 % at 400 °C. All rGO/MgO catalysts remain active within 250-400 °C, with the highest conversion observed for the rGO(0.025)/MgO sample at 400 °C. The highest conversion 4.8 % at 400 °C, is achieved for rGO(0.0025)/MgO, indicating that smaller graphene loadings favor better dispersion and stronger interfacial contact with the MgO support. Compared to the rGO/Al₂O₃ system, the MgO-based catalysts demonstrate lower activity but maintain stable performance over the examined temperature interval.

Fig. 4 b shows the reaction rate diagrams for acetylene hydrogenation at 400 °C over rGO/ MgO catalysts with different loadings of reduced graphene oxide. The reaction rate, calculated per catalyst mass, is $7.20 \cdot 10^{-7}$ mol·g(cat)⁻¹·s⁻¹ for rGO(0.0025)/MgO, $5.43 \cdot 10^{-7}$ mol·g(cat)⁻¹·s⁻¹ for rGO(0.01)/MgO, and $1.42 \cdot 10^{-6}$ mol·g(cat)⁻¹·s⁻¹ for rGO(0.1)/MgO. At low rGO contents (0.0025-0.1 mg/g), the catalytic activity remains relatively low, whereas increasing the rGO loading to 1 wt. % leads to nearly a twofold increase in the reaction rate, which can be attributed to the formation of a more continuous graphene coating and improved interfacial contact between MgO and the rGO layer. When normalized to the mass of reduced graphene oxide, the rate values are $2.88 \cdot 10^{-2}$ mol·g(rGO)⁻¹·s⁻¹ for rGO(0.0025)/MgO, $5.43 \cdot 10^{-3}$ mol·g(rGO)⁻¹·s⁻¹ for rGO(0.01)/MgO, and $1.42 \cdot 10^{-3}$ mol·g(rGO)⁻¹·s⁻¹ for rGO(0.1)/MgO. The observed decrease in specific activity with increasing rGO content may result from partial shielding of active centers by graphene layers or from the formation of Mg(OH)₂ during the deposition of rGO from an aqueous suspension.

Therefore, for the rGO/MgO, the highest acetylene hydrogenation rate based on catalyst mass is observed at 400 °C for rGO(0.1)/MgO - $1.42 \cdot 10^{-6}$ mol·g(cat)⁻¹·s⁻¹, although its acetylene conversion

reaches only 4 %. This suggests partial coverage of the active MgO surface or diffusion limitations of reactants within the graphene layer. Meanwhile, the specific activity normalized to the rGO mass for all rGO/MgO samples remains lower than that of analogous γ -Al₂O₃-based systems.

The experiments show that both rGO/Al₂O₃ and rGO/MgO catalysts are active in acetylene hydrogenation, although their temperature-dependent behavior and efficiency differ noticeably. The rGO/Al₂O₃ samples demonstrate higher conversions across the studied temperature range and begin to exhibit measurable activity at lower temperatures. This suggests that γ -Al₂O₃ provides surface conditions more favorable for the surface reaction between adsorbed acetylene and hydrogen [27]. It can be proposed that the presence of surface hydroxyl groups on alumina facilitates stronger interaction between the deposited rGO layers and the oxide surface, providing new or enhancing existing active sites [28].

In contrast, the rGO/MgO catalysts show lower acetylene conversion and require higher temperatures to reach comparable activity trends. The predominantly basic character of MgO results in weaker interaction with the graphene phase, which can be conditioned by interaction between carboxylic groups in OG and MgO due to the first step of deposition [29]. In addition, partial hydration of the MgO surface during deposition from an aqueous rGO suspension leads to the formation of Mg(OH)₂, and interaction of MgO with atmospheric CO₂ can significantly reduce the surface hydrogen migration due to poisoning of the surface by blocking -OH groups [30]. This modification of the surface composition limits hydrogen surface mobility and contributes to lower overall activity. Nevertheless, all MgO-based catalysts retain stable operation throughout the reaction temperature range.

Across both systems, the amount of deposited reduced graphene oxide is a key factor in determining catalytic behaviour. Lower rGO loadings ensure better dispersion and a more open surface, whereas higher loadings may lead to partial coverage of the oxide grains and restricted access to active regions. This effect is more pronounced for MgO, where thicker graphene layers can hinder contact between reactants and the basic surface sites [31-32]. In the Al₂O₃-supported samples, moderate rGO loadings improve catalytic performance while preserving the structural accessibility of the support.

Conclusions

Therefore, the obtained results show that the optimal content of reduced graphene oxide lies in the range of 0.025-0.1 mg, which provides a balance between low-temperature activity and thermal stability of the catalytic system. Among the investigated samples, the rGO 0.1 mg/Al₂O₃ catalyst provides the highest acetylene conversion of 13 % at 400 °C, with 100 % selectivity to ethylene and stable performance throughout the reaction. Overall, the observed trends indicate that the catalytic behavior of graphene-oxide catalysts is mainly determined by the acid-base properties of the support and the structural characteristics of the rGO layer, which together influence both the temperature required for activation and the thermal stability of the system. The results obtained may serve as a basis for the rational design of metal-free or low-metal hydrogenation catalysts for selective transformations of unsaturated hydrocarbons.

References

1. Studt F., Calle-Vallejo F., Luo J., Hansen H.A., Nørskov J.K., Bligaard T. On the role of surface structure for catalyst selectivity by first-principles theory. *ChemCatChem*, 2012, **4**(11), 1809–1815.
2. Borodziński A., Bond G.C. Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts. Part 1: Oxide supports. *Catal. Rev.*, 2006, **48**(1), 91–144.

3. Liu Y., Wang Z., Zhang X. Review on graphene-based metal-free catalysts: Synthesis and applications. *Chem. Eng. J.*, 2015, **270**, 1–25.
4. Chen X., Park J., Ruoff R.S. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Chem. Rev.*, 2016, **116**(14), 704–711.
5. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**(1), 228–240.
6. Loh K.P., Bao Q., Eda G., Chhowalla M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nat. Chem.*, 2010, **2**(12), 1015–1024.
7. Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007, **45**(7), 1558–1565.
8. Abakumov A., Bychko I.B., Selyshchev O.V., Zahn D.R.T., Qi X., Tang J., Stryzhak P.Ye. Highly selective hydrogenation of acetylene over reduced graphene oxide carbocatalyst. *Materialia*, 2021, **18**, 101163.
9. Zhu C., Sheng J., Lu R. Metal-free hydrogenation of alkynes using nitrogen-doped graphene as a catalyst. *ACS Catal.*, 2018, **8**(10), 10081–10088.
10. Primo A., Neatu F., Florea M., Parvulescu V., Garcia H. Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation. *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 5291.
11. Nosach V.V., Bychko I.B., Stryzhak P.Ye. Catalytic properties of reduced graphene oxide deposited on aluminum oxide in ethane dehydrogenation. *Theor. Exp. Chem.*, 2025, **61**(2), 121–126. [in Ukrainian].
12. Kheirandish E., Taherzadeh M. Quasi-2D crystalline γ -alumina grown by graphene-templated method. *Adv. Mater. Interfaces*, 2020, **7**(3), 2000561.
13. Gómez-Navarro C., Burghard M., Kern K. Atomic structure of reduced graphene oxide. *Nano Lett.*, 2010, **10**(4), 1144–1148.
14. Long Y., Zhang Z., Zhao X., Wang D. Field emission of MgO-coated graphene sheets prepared by atomic layer deposition. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2015, **33**(1), 012204.
15. Busca G. Acid-base properties of metal oxide surfaces and their characterization by IR spectroscopic methods. *Adv. Catal.*, 2014, **57**, 319–404.
16. Navalon S., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., García H. Carbocatalysis by graphene-based materials. *Chem. Rev.*, 2014, **114**(12), 6179–6212.
17. Acik M., Lee G., Mattevi C., Chhowalla M., Cho K., Chabal Y.J. Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nat. Mater.*, 2010, **9**(10), 840–845.
18. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.*, 2007, **143**(1–2), 47–57.
19. Eckmann A., Felten A., Mishchenko A., Britnell L., Krupke R., Novoselov K.S., Casiraghi C. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano Lett.*, 2012, **12**(8), 3925–3930.
20. Mohiuddin T.M.G., Lombardo A., Nair R.R., Bonetti A., Savini G., Jalil R., Ferrari A.C. Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 2009, **79**(20), 205433.
21. Busca G. The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catal. Today*, 2014, **226**, 2–13.
22. Gotić M., Ivanda M., Sekulić A., Musić S., Matthews A., Popović S. Raman spectroscopic study of MgO and Mg(OH)₂ under high pressure. *J. Mol. Struct.*, 2000, **555**(1–3), 353–360.
23. Frost R.L., Klopogge J.T. Vibrational spectroscopy of hydroxyl groups in MgO-H₂O system. *Spectrochim. Acta A*, 1999, **55**(12), 2195–2205.
24. Liu P., Yan Y. Preparation and characterization of reduced graphene oxide and its composite with TiO₂ by FTIR and Raman spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**(9), 2810–2814.
25. Reddy B.M., Khan A. Promoted MgO catalysts for organic transformations: FTIR characterization of carbonate and carboxylate species on MgO. *J. Mol. Catal. A*, 2005, **230**(1–2), 33–39.
26. Hu Y., Shen J., Li N., Ma H., Shi M., Ye M. Microwave-assisted reduction and functionalization of graphene oxide on MgO surfaces. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(20), 9308–9313.

27. Gao J., Chen S., Wang H. Effect of support acidity on catalytic performance of Pt-based catalysts for selective hydrogenation of acetylene. *Catal. Today*, 2017, **295**, 110–118.
28. Santos A.L.R., et al. Quantification of hydroxyl groups on alumina supports and their role in catalytic activity. *Braz. J. Anal. Chem.*, 2018, **5**(20), 48–59.
29. Kwon O., Park J., Kim J., Song I. Acid-base properties of metal oxides and their influence on catalytic hydrogenation reactions. *J. Mol. Catal. A*, 2015, **398**, 156–164.
30. Busca G. Bases and basic materials in heterogeneous catalysis: MgO, CaO, hydrotalcites and related materials. *Catal. Today*, 2009, **143**, 2–8.
31. Torshizi H.O., Nakhaei Pour A., Mohammadi A., Zamani Y., Shahri S.M.K., Kamali Shahri S.M. Fischer-Tropsch synthesis by reduced graphene oxide nanosheets supported cobalt catalysts. *Front. Chem. Sci. Eng.*, 2021, **15**, 299–309.
32. Grigoriev S.A., et al. Reduced graphene oxide (RGO) and its modifications as catalyst supports: Effects of loading and layer thickness. *Materials*, 2018, **11**(8), 1405.

Надійшла до редакції 20.11.2025

Каталітичні властивості відновленого оксиду графену, нанесеного на оксиди алюмінію та магнію, у реакції гідрування ацетилену

Вікторія В. Носач^{1,2}, Ігор Б. Бичко¹, Петро Є. Стрижак¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України
просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна

² Національний університет «Києво-Могилянська академія»
вул. Григорія Сковороди, 2, Київ, 04655, Україна, e-mail: victorynosach@gmail.com

Каталітичні властивості відновленого оксиду графену (ВОГ), нанесеного на оксиди алюмінію та магнію, були досліджені в реакції гідрування ацетилену. Каталізатори з різним вмістом ВОГ отримували методом просочення $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та MgO водними суспензіями оксиду графену з подальшим відновленням у водні за 400 °С. Матеріали характеризували за допомогою Фур'є-ІЧ спектроскопії (ІЧ), Раманівської спектроскопії та СЕМ. ІЧ-спектри підтвердили успішне нанесення rGO на обидві підкладки, а для зразків на основі MgO також виявили часткову гідратацію поверхневих Mg–O груп з утворенням $\text{Mg}(\text{OH})_2$ та гідроксидно-графенового міжфазного шару, який покращує закріплення та стабілізує структуру. За допомогою Раманівської спектроскопії було підтверджено формування графенвмісної фази на обох оксидах і показано, що рівень дефектності осажденного графену залишається постійним при зміні вмісту ВОГ. Аналіз зображень СЕМ виявив, що на ВОГ/MgO утворює тонкі плівкоподібні структури та нерегулярні складки, які формують частково покриті ділянки, тоді як на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ він утворює безперервні плівки в одних зонах і ізольовані складки в інших. Модифікація $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та MgO відновленим оксидом графену підвищила каталітичну активність зразків гідруванні ацетилену, причому найвищі швидкості спостерігалися для зразків із низьким вмістом ВОГ. Обидва каталізатори – ВОГ/ Al_2O_3 та ВОГ/MgO – продемонстрували повну (100 %) селективність за етиленом в діапазоні 250–400 °С. Підвищення активності пояснюється наявністю поверхневих структур, утворених ВОГ, які забезпечують ефективний контакт між вуглецевою та оксидною фазами й сприяють активації ацетилену та водню. Загалом каталітична активність оксидів, модифікованих ВОГ, визначається кислотно-основними властивостями носія та структурними особливостями нанесеного графенового шару, які задають температуру активації та термічну стабільність системи.

Ключові слова: відновлений оксид графену, оксид алюмінію, оксид магнію, гідрування ацетилену, каталіз

УДК 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.067>

Каталітична полімеризація пропіленоксиду

Світлана І. Левицька¹, Олена І. Іншина¹, Олексій Ю. Зінченко²,
Ігор В. Щуцький², Володимир В. Брей¹

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Олега Мудрака, 13, Київ, 03164, Україна, e-mail: brei@ukr.net

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

В роботі представлено результати досліджень автоклавного процесу полімеризації пропілен оксиду (ОП) із застосуванням гліцерату калію та DMC каталізатора Arcol® Catalyst 3. Розроблено процедуру одержання олігомерів пропіленоксиду з заданою молекулярною масою в діапазоні $M_n = 500-1300$ на основі гліцеринового ініціатора із використанням гідроксиду калію. Встановлено, що для ефективної ініціації полімеризації оптимальне мольне співвідношення першої порції ОП до гліцеринового ініціатора складає приблизно 3 : 1, а оптимальна швидкість подачі ОП на 1 моль ініціатора ≈ 1.5 моль ОП/год. На основі одержаних олігомерних стартерів здійснено синтез поліолів з $M_n > 3000$ з використанням цинк гексаціанокобальтатного DMC каталізатора Arcol® Catalyst 3. Аналіз ^{13}C ЯМР спектрів поліолів показує, що утворення полімерних ланцюгів відбувається за участі двох кінцевих ОН-груп гліцеринового ініціатора, а середня ОН-група гліцерину не приймає участь в полімеризації.

Ключові слова: оксид пропілену, поліоксипропілен, полімеризація

Вступ

Одним із ключових вихідних компонентів у виробництві пінополіуретанів, покриттів та клеїв є поліоксипропілен (поліол) з молекулярною масою від однієї до кількох тисяч [1]. На такі поліоли перетворюють більшу частину мономерного пропіленоксиду (ОП) [2], світове виробництво якого у 2023 році становило понад 13.6 млн тонн [2]. Основними виробниками ОП на світовому ринку є Dow Chemicals, BASF SE, LyondellBasell, DOW Chemicals, Shell [2].

Традиційним промисловим способом синтезу поліолів протягом багатьох років була полімеризація із застосуванням сильноосновних каталізаторів, зазвичай гліцерату калію [3]. Під час такого процесу гліцерат калію розкриває епоксидний цикл ОП з утворенням поліольного продукту. Конкуруючою реакцією в даному випадку є перегруповання пропіленоксиду в аліловий спирт, який інгібує полімеризацію ОП [3]. Верхня практична межа молекулярної маси поліоксипропілену, одержаного за допомогою гліцерату калію, становить приблизно 2000 [4].

Новими каталізаторами процесу полімеризації епоксидів стали, запропоновані в 1960-х роках, металоціанідні комплекси (DMC - double metal cyanide), [4-8]. Основною їх перевагою є можливість одержувати високомолекулярні поліоли з низьким вмістом олігомерів алілового спирту [5]. Недоліками цих каталізаторів, які перешкоджали їх комерціалізації, були висока вартість, недостатня активність та складність видалення залишків каталізатора з продукту. В 1993 р. компанія ARCO Chemical Company розробила стабільний аморфний DMC каталізатор з більш високою активністю та селективністю, що дозволило одержати поліоли з низьким вмістом подвійних зв'язків до 0.008 мекв/г [9]. Сучасні DMC каталізатори мають високу активність, що дозволяє використовувати їх в надзвичайно малій - декілька ppm – концентрації [6]. Проте, DMC каталізатори дуже чутливі до електродонорних сполук і легко дезактивуються в присутності сильних основ Льюїса, йонів OH^- , низькомолекулярних гетеро-органічних сполук, що характерно

для координаційних каталізаторів [6]. Щоб запобігти дезактивації використовують синтезований за допомогою гліцерату калію стартовий олігомер ОП з $M_n = 200-700$, який має бути ретельно очищений від залишків лугу методами нейтралізації, адсорбції чи іонного обміну [4]. Вища молекулярна маса стартеру значно знижує коефіцієнт нарощування олігомера і відповідно знижує ефективність використання реактора. Також, особливістю DMC каталізаторів є утворення під час полімеризації невеликої кількості дуже високомолекулярних поліолів з $M_n \geq 100\,000$, що негативно позначається на якості полімерного продукту [4].

В 2021 році на ТОВ «Карпатнафтохім» в Калуші було запущено нову вітчизняну НРРОа технологію виробництва пропілен оксиду [10, 11]. Постало питання переробки ОП в більш цінні полііоли, що і обумовило необхідність проведення цих досліджень з метою визначення оптимальних параметрів одержання поліолів з заданою молекулярною масою.

В цьому повідомленні наведено результати дослідження процесу полімеризації пропілен оксиду в присутності гліцерату калію та цинк гексаціанокобальтатного DMC каталізатора (Arcol® Catalyst 3).

Експеримент

Дослідження процесу одержання поліоксипропіленових поліолів включало наступні етапи: синтез ініціаторів з гліцерину і гідроксиду калію; синтез олігомерів шляхом реакції оксипропілювання одержаних ініціаторів оксидом пропілену; нейтралізація одержаних продуктів фосфорною кислотою з наступним очищенням від утворених солей; полімеризація пропілен оксиду за допомогою цинк гексаціанокобальтатного DMC каталізатора з використанням попередньо синтезованих олігомерних стартерів.

Синтез К-гліцератних ініціаторів проводили в термостатованому скляному реакторі на 250 мл, оснащеному вакуумним насосом і магнітною мішалкою. Використовували рецептури синтезу промислових ініціаторів. Наприклад, для синтезу ініціатора для поліолу з $M_n = 920$ було взято 50 г гліцерину та 1.8 г КОН з мольним співвідношенням гліцерин:КОН = 17:1. Синтез проводили за температури 110-115 °С та зниженого тиску (0.02 МПа) при інтенсивному перемішуванні (500 об/хв) протягом 2 годин. Під час реакції виділилось 0.9 г (0.05 г-моль) води. Маса синтезованого ініціатора становила 51 г.

Полімеризацію оксиду пропілену, виробництва ТОВ «Карпатнафтохім» чистотою > 99.9 %, проводили в термостатованому реакторі високого тиску (RVD-3-700) з механічним перемішуванням (рис. 1). В реактор загрузали розраховану кількість гліцерату калію, піднімали температуру до 95 °С, видаляли з автоклава повітря шляхом продування його азотом при постійному перемішуванні 100-120 об/хв. Потім в металевий дозатор (500 см³) заливали розраховану кількість ОП, напускали азот до тиску 15 надлишкових атмосфер (1.6 МПа), і через вентиль дозовано подавали рідкий пропіленоксид в автоклав.

Першу порцію ОП додавали із розрахунку 3-5 моль ОП на 1 моль гліцерину, коли температура в реакторі досягала 100 °С. За зміною тиску в реакторі констатували ініціацію процесу полімеризації - момент інтенсивного зниження тиску, який при додаванні ОП спочатку піднімався максимум до 1.2 МПа, а через 10-30 хв інтенсивно знижувався до 0.3-0.5 МПа. Після цього далі подавали розраховану кількість ОП порціями, контролюючи тиск в реакторі (максимум 1.1 МПа). Реакцію проводили, як правило, 5-8 годин при постійному перемішуванні за температур 120-140 °С. При цьому тиск в автоклаві піднімався максимум до 1.6 МПа.



Рис. 1. Автоклавний реактор (RVD-3-700), виробництва ТОВ «НВП Укроргсинтез»

Наприклад, синтез поліоксипропілену з заданою середньочисельною молекулярною масою $M_n^3 = 1500$ розраховували наступним чином. Відповідно до промислової рецептури одержання поліолу-1500 мольне співвідношення ОП до гліцерину (Гл) становить 24.5:1, а гліцерин:KOH = 10:1. Ступінь полімеризації за визначенням $p = M_{\text{полімера}}/M_{\text{мономеру}}$. В нашому випадку $p = N_{\text{ОП}}/N_{\text{ланцюгів}} \sim N_{\text{ОП}}/N_{\text{Гл}} = 24.5$, тоді маса полімеру буде складати $24.5 \times 58 + 92$ (г-моль заполімеризованого гліцерину) = 1512. Конкретно, в автоклав, попередньо нагрітий до 80 °С, завантажили 26.65 г ініціатора і протягом 8 годин поступово додали 329 г ОП з підйомом температури до 140 °С. Одержали 350 г світло-коричневого прозорого продукту з бульбашками газу (вихід 99 %). При витримуванні при 50 °С 1 год втрата маси склала 1.6 г (0.5 %), що свідчить про повноту олігомеризації ОП.

Для нейтралізації KOH, що входив до складу ініціатора, до одержаного поліолу додавали розраховану кількість ортофосфорної кислоти, контролюючи значення рН. Нейтралізований продукт поміщали в колбу і витримували 2 год за температури 115-120 °С при постійному перемішуванні (500 об/хв) за зниженого тиску (0.02 МПа) для видалення води. Після цього продукт охолоджували і утворені кристали фосфату калію відфільтровували на паперовому фільтрі. В'язкість поліолу за результатами вимірювання на Brookfield viscometer становила 474-480 сР при 18.5 °С, а $M_n = 1292$.

Полімеризацію пропілен оксиду в присутності DMC каталізатора (Arcol® Catalyst3) проводили в термостатованому автоклавному реакторі подібно до методики описаної вище, з певними модифікаціями. Істотною відмінністю було те, що в автоклав завантажували попередньо синтезовані за допомогою К-гліцератного ініціатора олігомерні стартери ОП з $M_n < 1000$, як правило по 50-100 г. Також, після завантаження стартера і DMC каталізатора < 0.1 г, автоклав вакуумували при 0.01 МПа за температури 130 °С протягом 1 години. З дозатора додавали розраховану кількість рідкого ОП. Одержаний при цьому світло-жовтий поліол не потребував додаткової очистки.

Аналіз синтезованих поліолів проводили методами гель-проникаючої хроматографії та ^{13}C ЯМР спектроскопії. Середньочисельну (M_n) і середньомасову (M_w) молекулярні маси та коефіцієнт полідисперсності одержаних поліолів визначали на рідинному хроматографі Waters HPLC system, оснащеному рефрактометричним детектором Waters 2414, та двома послідовно з'єднаними колонками Styragel® HR1 THF 4.6×300 mm та Styragel® HR3 THF 4.6×300 mm (температура колонок 40 °С, елюент – тетрагідрофуран зі швидкістю 0.3 мл/хв). Для калібрування

були використані полістирольні стандарти Shodex Standard SL-105 з вузьким молекулярно-масовим розподілом. Ступінь полімеризації розраховували з хроматограм поліолів за формулою $X_n = M_n/58$, де M_n – середньочисельна молекулярна маса, 58 - молекулярна маса $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ланки поліолу.

^{13}C ЯМР спектри реєстрували на Фур'є-спектрометрі Bruker Avance 400. Для віднесення спостережуваних ліній використовували базу даних спектрів органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp).

Результати та їх обговорення

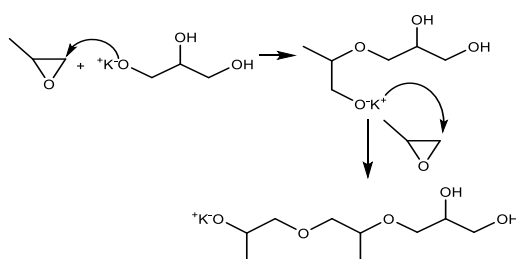
На першій стадії досліджень був проведений синтез поліолів з молекулярною масою 500-1500 з використанням попередньо одержаних К-гліцератних ініціаторів. Використовували рецептури синтезу таких поліолів з заданою M_n^3 , які наведено в таблиці. Відповідно до заданої молекулярної маси розраховували співвідношення компонентів. Так, для синтезу зразка з $M_n^3 = 1000$, молярне співвідношення ОП : гліцерин = 15.6, що забезпечувало M_n одержаного полімеру 920 (розрахунок 996) з масою пікової концентрації на хроматограмі $MP = 1543$ (табл., рис. 2).

Таблиця. Склад вихідних сумішей та параметри молекулярних мас синтезованих олігомерів ОП з використанням К-гліцератних ініціаторів

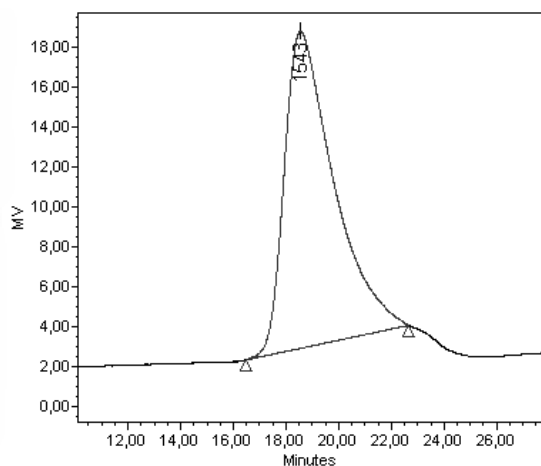
Задана молекулярна маса (M_n^3)*	Гліцерин/КОН, моль	ОП/Гліцерин, моль	M_n	M_w	MP	X_n
П-660	16.7	9.8	533	782	958	9
П-700	20.3	10.4	658	1000	1240	11
П-1000	17.0	15.3	920	1274	1543	16
П-1120	6.1	17.7	963	1330	1562	17
П-1300	6.1	20.9	1066	1424	1672	18
П-1500	6.1	24.3	1292	1637	1949	22

Згідно експериментальних даних, для вдалої ініціації процесу полімеризації, оптимальне мольне співвідношення першої порції ОП до гліцерину становить приблизно 3 : 1, а оптимальна швидкість подачі ОП близько 2 моль ОП/1 моль Гл/год. За цих умов ініціація полімерного ланцюга проходить приблизно за 15 хв, практично не відбувається перегріву реакційної суміші через екзотермічність реакції (22.7 ккал/моль ОП [12]), а тиск в реакторі не перевищує 11 атн (1.2 МПа).

Найкращу відповідність між заданою молекулярною масою поліолу і отриманим значенням M_n демонструють зразки П-700 і П-1000 (табл., рис. 2). Проте, за допомогою гліцерату калію не вдалося синтезувати поліоли з $M_n > 1300$, оскільки реакція з часом затухає і ріст полімерного ланцюга практично зупиняється. Це пов'язано з тим, що з ростом ланцюга знижується нуклеофільність RCO^- -аніона, який атакує епоксидний цикл:

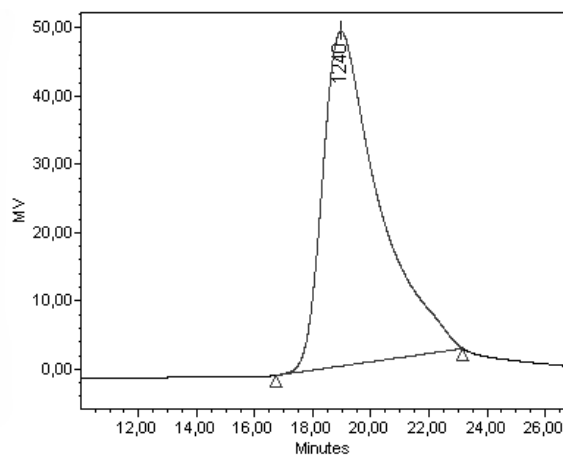


Синтезовані гліцератні ініціатори не можна розглядати як гліцерат калію $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3^- \text{K}^+$, тому що мольне співвідношення гліцерин:KOH перевищує 10:1 (табл.). Ініціатор можна розглядати як концентрований розчин KOH в гліцерині з концентрацією іонів калію на рівні 1 ммоль/мл, в якому частка активного $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}^- \text{K}^+$ складає приблизно 10 моль %.



Retention Time (min)	Int Type	Peak Codes	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)
18.548	bb	108	918	1273	1543

a



Retention Time (min)	Int Type	Peak Codes	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)
18.960	bb	108	660	1001	1240

б

Рис. 2. Хроматограми синтезованих олігомерів ОП: а – П-1000, б – П-700

На рис. 3 наведено ^{13}C ЯМР спектри нейтралізованих поліолів П-700 та П-1000. В цих спектрах відсутній сигнал двох кінцевих $-\text{CH}_2\text{OH}$ груп гліцерину при 63.1 м.ч., проте фіксується пік середньої $-\text{CHOH}-$ групи при 71.4 м.ч. Це свідчить про те, що весь застосований в ініціаторі гліцерин увійшов до полімерних ланцюгів утвореного поліоксипропілену. Збереження сигналу при 71.1 м.ч. свідчить про те, що середня OH -група вторинного атому вуглецю гліцерину не приймає участь в полімеризації.

Виникає питання, яким чином при 10-кратному дефіциті іонів калію можливе задіяння усіх первинних ОН-груп гліцерину в олігомеризації ОП за вищенаведеним загально прийнятим механізмом? Можливе пояснення полягає в тому, що катіон K^+ здатен на обмін з протоном вільної $-CH_2OH$ групи гліцерину. Це стає можливим, коли зі зростанням полімерного ланцюга знижується від'ємний заряд на атомі кисню (схема), і K^+ переходить до більш нуклеофільного атому кисню первинної ОН групи гліцерину, утворюючи новий активний $-CH_2O^-K^+$ центр, а протон замикає утворений полімерний ланцюг.

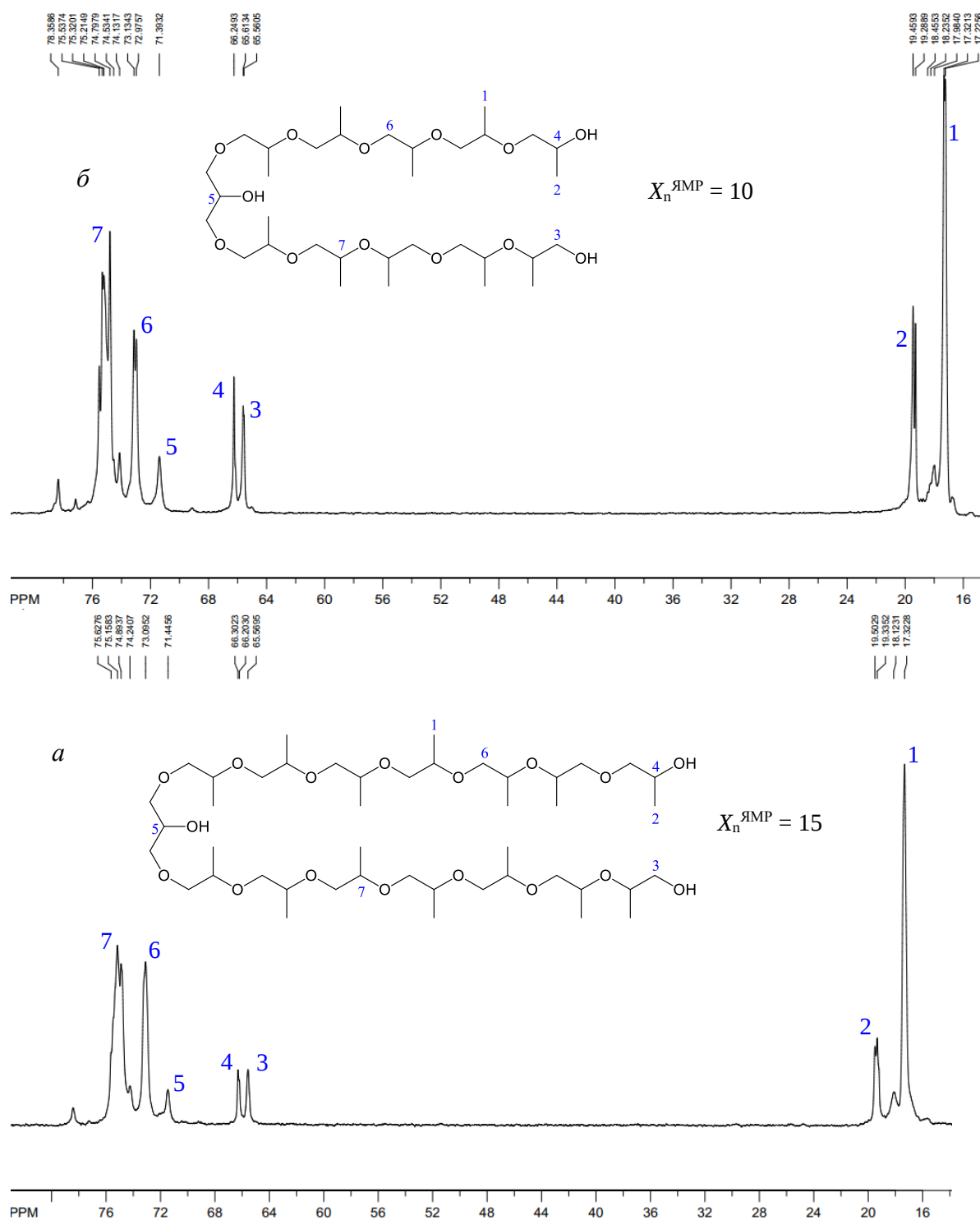


Рис. 3. ^{13}C ЯМР спектри синтезованих поліолів: а – П-1000, б – П-700

В наведених ^{13}C ЯМР спектрах (рис. 3) також фіксуються сигнали ланцюгів поліолів при 17.3, 73.1 та 74.9-75.1 м.ч., які відносяться відповідно до $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ та $-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{O}-$ груп [5, 13, 14]. Сигнали при 19.5, 64.3 та 66.3 м.ч. відносяться відповідно до кінцевих $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$ та $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ груп (рис. 3 а). За співвідношенням інтегральних інтенсивностей сигналів полімерного ланцюга при 17.3, 73.1 та 74.9-75.1 м.ч. і сигналів кінцевих груп при 19.5 та 64.3 м.ч. можна за формулою $X_n = 2 \cdot I_n / I_k$ оцінити ступінь полімеризації. Для П-700 та П-1000 вона складає відповідно 10 та 15, що узгоджується зі значеннями X_n , розрахованим з хроматограм цих олігомерів 11 та 16 (табл.).

Таким чином, макромолекула оксипропілену, синтезована з застосуванням К-гліцератного ініціатора, містить три вільних OH -групи, одна з гліцерину і дві кінцевих $\text{R}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ або $\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$ групи. Це є корисною інформацією, тому що такі низькомолекулярні поліоли ми далі використовували, в ролі стартера, для полімеризації ОП в присутності цинк гексаціанокобальтатного каталізатора.

Наступним етапом досліджень було одержання поліоксипропіленів в присутності DMC каталізатора (Arcol® Catalyst 3). Відомо, що основною проблемою роботи з цим каталізатором є запуск реакції, який гальмується слідами води і лугу в стартері, а також чітке дотримання співвідношення кількості стартера і першої порції доданого ОП. Після активації DMC каталізатора, ОП в реактор слід додавати у так званому «red hot» коефіцієнті [4], що розраховується як співвідношення сумарної маси доданого ОП плюс маса стартера до початкової маси стартера.

Зважаючи на токсичність Arcol® Catalyst 3, нами було розроблено методику введення суспензії цього каталізатора в стартер з одержанням світло-жовтих поліолів з $M_n > 3000$. Так зокрема, в ^{13}C ЯМР спектрі одержаного поліолу П- 3100 (рис. 4) порівняно з спектром вихідного олігомеру (рис. 3 б) інтенсивність піків, що відносяться до ланцюгових метильних CH_3- (16.9-17.2 м.ч.), метиленових $-\text{CH}_2-\text{O}-$ (72.6-73.5 м.ч.) та метинних $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ (74.6-75.5 м.ч.) груп значно більша, ніж кінцевих груп, що ілюструє істотне збільшення довжини полімерних ланцюгів. Ступінь полімеризації одержаного поліолу складає 71.

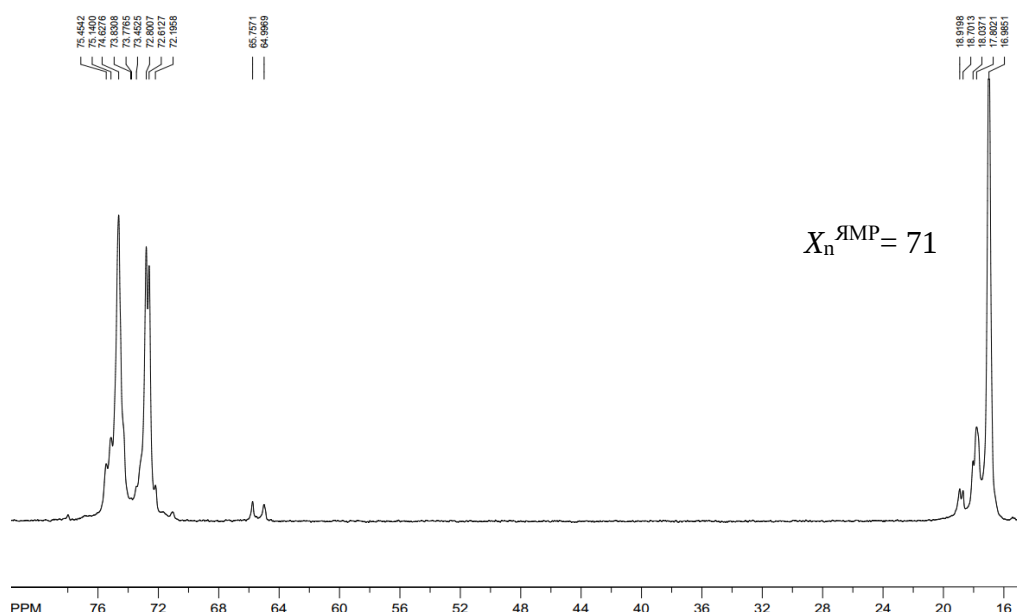


Рис. 4. ^{13}C ЯМР спектр поліолу П-3010, одержаного з застосуванням DMC каталізатора (Arcol® Catalyst 3)

За результатами хроматографічного аналізу одержаний поліол характеризується $M_n = 3010$, $M_w = 6440$, $MP = 4280$ та полідисперсністю 2.1.

Висновки

Розроблено процедуру одержання олігомерів пропіленоксиду з заданою молекулярною масою в діапазоні $M_n = 500-1300$ з застосуванням гліцерату калію. Здійснено синтез поліолів з $M_n > 2000$ з застосуванням цинк гексаціанокобальтатного DMC каталізатора Arcol® Catalyst 3.

Література

1. Polypropylene Oxide Market, by Production Process. Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2023–2032. <https://www.alliedmarketresearch.com/polypropylene-oxide-market-A07541>
2. The Propylene Oxide Market is Predict to reach USD 36.3 Billion by 2031, at a CAGR of 5.7 % <https://www.kbvresearch.com/press-release/propylene-oxide-market/>
3. Kirk RE. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. – Wiley, New York, 1991.
4. Patent US 6077978. McDaniel K.G., Perry M.J., Hayes J.E. Direct polyoxyalkylation of glycerine with double metal cyanide catalysis, 2000.
5. Huang Yi-J., Qi G.-R., Wang Y.-H. Controlled Ring-Opening Polymerization of Propylene Oxide Catalyzed by Double Metal-Cyanide Complex. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2002, **40**, 1142–1150.
6. Chruściel A., Hreczuch W., Janik J., Czaja K., Dziubek K., Flisak, Z., Swinarew A. Characterization of a double metal cyanide (DMC)-type catalyst in the polyoxypropylation process: effects of catalyst concentration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(16), 6636–6646.
7. Patent US 3278459. Herold R.J. Method of making a polyether using a double metal cyanide complex compound. 1966.
8. Patent US 3278457. Milgrom J. Method of making a polyether using a double metal cyanide complex compound. 1966.
9. Patent US 5470813 Le-Khac B. Double metal cyanide complex catalysts. 1995.
10. 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.
11. Брей В.В., Щуцький І.В., Підсадюк І.М. Нова вітчизняна НРРОа технологія виробництва пропіленоксиду. *Вісник НАН України*, 2022, **1**, 63–68.
12. Ionescu M. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes Rapra Technology Limited, UK, 2005.
13. Oguni N., Shinohara S., Lee K. ^{13}C NMR study of poly (propylene oxide) and poly (1-butene oxide). *Polymer Journal*, 1979, **11**(10), 755–761.
14. Gabriel C., Flores-Sandoval C.A., Huitron N., Herrera R., Zamudio-Rivera L.S., Beltrán H.I., Vázquez F. Theoretical and experimental studies of the initiator influence on the anionic ring opening polymerization of propylene oxide. *Journal of Molecular Structure*, 2008, **879**(1–3), 40–52.

References

1. Polypropylene Oxide Market, by Production Process. Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2023–2032. <https://www.alliedmarketresearch.com/polypropylene-oxide-market-A07541>
2. The Propylene Oxide Market is Predict to reach USD 36.3 Billion by 2031, at a CAGR of 5.7 % <https://www.kbvresearch.com/press-release/propylene-oxide-market/>
3. Kirk RE. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley, New York; 1991.
4. Patent US 6077978. McDaniel K.G., Perry M.J., Hayes J.E. Direct polyoxyalkylation of glycerine with double metal cyanide catalysis, 2000.

5. Huang Yi-J., Qi G.-R., Wang Y.-H. Controlled Ring-Opening Polymerization of Propylene Oxide Catalyzed by Double Metal-Cyanide Complex. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2002, **40**, 1142–1150.
6. Chruściel A., Hreczuch W., Janik J., Czaja K., Dziubek K., Flisak, Z., Swinarew A. Characterization of a double metal cyanide (DMC)-type catalyst in the polyoxypropylation process: effects of catalyst concentration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(16), 6636–6646.
7. Patent US 3278459. Herold R.J. Method of making a polyether using a double metal cyanide complex compound. 1966.
8. Patent US 3278457. Milgrom J. Method of making a polyether using a double metal cyanide complex compound. 1966.
9. Patent US 5470813 Le-Khac B. Double metal cyanide complex catalysts. 1995.
10. 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., Zinchenko 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].
11. Brei V.V., Shchutskyi I.V., Pidsadyuk I.M. New domestic HPPOa technology for propylene oxide production. *Visnyk of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 2022, **1**, 63–68.
12. Ionescu M. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes Rapra Technology Limited, UK, 2005.
13. Oguni N., Shinohara S., Lee K. ^{13}C NMR study of poly (propylene oxide) and poly (1-butene oxide). *Polymer Journal*, 1979, **11**(10), 755–761.
14. Gabriel C., Flores-Sandoval C.A., Huitron N., Herrera R., Zamudio-Rivera L.S., Beltrán H.I., Vázquez F. Theoretical and experimental studies of the initiator influence on the anionic ring opening polymerization of propylene oxide. *Journal of Molecular Structure*, 2008, **879**(1–3), 40–52.

Надійшла до редакції 18.03.2025

Catalytic polymerization of propylene oxide

Svitlana I. Levytska ¹, Olena I. Inshyna ¹, Oleksii Yu. Zinchenko ²,
Igor V. Shchutskyi ², Volodymyr V. Brei ¹

¹ Institute of Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 Oleg Mudrak Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: brei@ukr.net

² LTD "Techinservice Manufacturing Group", 1 Makiivskyi Lane., Kyiv, 04114, Ukraine

Polyoxypropylene with a molecular weight of one to several thousand is one of the key starting components in the production of polyurethane foams, coatings and adhesives. In industry, polyoxypropylene is traditionally produced by polymerization of propylene oxide (PO) using potassium or sodium hydroxides and low molecular weight hydroxyl initiators, such as glycerol and propylene glycol. The significant number of side processes is the main disadvantage of using alkaline catalysts, which leads to a decrease in the molecular weight of polyoxypropylene. Modern double metal cyanide (DMC) catalysts allow the production of polyols with much higher molecular weights and much lower polydispersity, but they are easily deactivated in the presence of low molecular weight hetero-organic compounds. This paper presents the results of research related to the polymerization process of propylene oxide in the presence of potassium glycerate and subsequent polymerization of PO using the resulting oligomers and DMC catalyst (Arcol® Catalyst 3). The synthesized polyols were analysed by gel permeation chromatography and ^{13}C NMR spectroscopy. For successful initiation of the polymerization process, the optimal molar ratio of the first portion of OP to glycerol initiator is approximately 3:1, and the optimal feed rate of OP per 1 mol of initiator is about 1.5 mol OP per hour. A procedure for obtaining propylene oxide oligomers using potassium glycerate with a given molecular weight in the range $M_n = 500\text{--}1300$ was developed. The synthesis of polyols with $M_n > 3000$ was carried out using the effective zinc hexacyanocobaltate DMC catalyst Arcol® Catalyst 3. According to ^{13}C NMR spectra of polyols, the two terminal OH groups of glycerol form two polymer chains, the middle OH group of the secondary carbon atom of glycerol does not participate in polymerization.

Keywords: propylene oxide, polyoxypropylene, polymerization

УДК 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.076>

Конверсія етанолу до *n*-бутанолу на мідьвмісних каталізаторах з розділенням продуктової суміші

Анатолій М. Варварін ¹, Світлана В. Прудіус ¹, Олексій Ю. Зінченко ², Світлана І. Левицька ¹,
Ігор В. Щуцький ², Володимир В. Брей ¹

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Олега Мудрака, 13, Київ, 03164, Україна, e-mail: brei@ukr.net

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

В повідомленні представлено результати по парофазній конденсації етанолу до *n*-бутанолу $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$ на мідьвмісних каталізаторах. Застосовано послідовну двореакторну схему з використанням розробленого нанесеного каталізатора для реакції Гербе в першому реакторі (245 °C/0.6 МПа) і промислового Cu-вмісного каталізатора для гідрування продуктової суміші в другому реакторі (160 °C/0.6 МПа). Раніше, в 2014 році, процес було протестовано нами на пілотній установці з переробкою 5 л біоетанолу за годину. Зараз ми розробили новий нанесений Гербе каталізатор і замінили каталізатор гідрування. Головним продуктом є *n*-бутанол, вміст якого в гідрованій продуктивній суміші досягає 19 мас. % при конверсії етанолу 30 % за один прохід при навантаженні на каталізатор 12 ммоль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{г}_{\text{кат}}/\text{год}$. При підвищенні навантаження на каталізатор в два рази, вміст бутанолу зменшується до 11 %, але утворюється менше домішок.

Проведено моделювання процесів розділення продуктової суміші з використанням програми Aspen HYSYS v12 та прораховано матеріальні та теплові баланси запропонованого процесу етанол → бутанол. Блок-схема процесу включає реакторний блок та 4 секції розділення: попередня сепарація, виділення легких продуктів (етилацетат, метилетилкетон), зневоднення рециклованого етанолу та секція виділення важких продуктів, яка працює під вакуумом. Сумарно застосовано 15 ректифікаційних колон, які можуть забезпечити виділення таких товарних продуктів, як бутанол-1, бутанол-2, етилацетат, бутилацетат, метилетилкетон, бутилбутират та 2-етилгексанол з чистотою 99.9 мас. %. Установка з виробництва бутанолу потребує сумарну витрату водяної пари 8.4 т/т етанолу, що еквівалентно 630 Нм³/т природного газу, та електроенергії 171 кВт-год/т етанолу.

Ключові слова: етанол, *n*-бутанол, Cu-вмісні каталізатори

Вступ

Бутанол широко використовують як реагент для одержання акрилатів, гліколевих етерів, бутилових естерів, бутиламінів, як добавку до автомобільних палив та розчинник для лаків, фарб і полімерів [1]. Світовий попит на бутанол у 2023 р становив 5.5 млн тон і, як очікується, цей показник буде зростати щорічно на 3 % і досягне ~9.8 млн т у 2032 р [2]. В промисловості його одержують гідроформілюванням пропілену синтез-газом з подальшим гідруванням бутанолу [1].

На сьогодні існує інтерес до розробки одностадійного методу одержання *n*-бутанолу з біоетанолу через реакцію Гербе $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. Цей каталітичний процес включає чотири стадії: дегідрування етанолу до ацетальдегіду, його альдольну конденсацію в 3-гідроксибутаналь з дегідратацією до кротонового альдегіду, який гідрується до *n*-бутанолу [3]. Тому потрібно застосування біфункціональних метал-оксидних або сильноосновних каталізаторів. Результати тестування таких каталізаторів в конверсії етанолу до *n*-бутанолу наведено в недавньому огляді [3]. Наша увага була зосереджена на даних по парофазній, а не рідинофазній конверсії етанолу до *n*-бутанолу в проточному режимі за температур до 300 °C і тисках до 1.0 МПа. Серед основних каталізаторів можна виділити гідроксиапатит [4], який

забезпечує при 350-440 °С селективність за бутанолом до 50 % з паралельним виділенням ацетальдегіду та водню. Автори [4] вважають, що це може становити комерційний інтерес. Змішані MgO-Al₂O₃ оксиди також забезпечують селективне утворення бутанолу [5]. Так, 18 % вихід бутанолу було досягнуто на зразку MgO-Al₂O₃ (атомне відношення Mg : Al = 2 : 1) з конверсією етанолу у 27 % при 300 °С/0.1 МПа та LHSV = 0.235 год⁻¹ [5].

Серед біфункціональних каталізаторів можна виділити Ni/ZrO₂ [6], Cu-MgO [7] та Cu/SiO₂/Al₂O₃ [8]. В 2014 році нами було розроблено CuO/SiO₂/Al₂O₃ каталізатор, який було протестовано на пілотній установці з переробкою до 5 л безводного біоетанолу за годину. Каталізатор забезпечував ~25 % конверсію етанолу при 230-245 °С/0.5 МПа за один прохід з селективністю за *n*-бутанолом на рівні 80 %. Вміст *n*-бутанолу в продуктивній суміші після реактора гідрування становив 15 мас. % [8]. Отримані дані щодо складу продуктової суміші, навантаження на каталізatori і їх продуктивності було передано ТОВ «Виробнича група Техінсервіс» для розробки парофазної технології одержання *n*-бутанолу з біоетанолу. Згодом, в 2021 році ми повернулися до цього процесу щоб розробити більш простий, нанесений каталізатор, тому що виготовлення попереднього потребувало стадій розмолу і таблетування. Також планувалось знайти селективний промисловий каталізатор для гідрування продуктової суміші.

В цьому повідомленні наведено результати тестування запропонованих каталізаторів на лабораторній установці, а також дані щодо моделювання технологічної схеми розділення продуктової суміші з метою виділення товарних *n*-бутанолу, бутанолу-2, етилацетату, метилетилкетону, бутилацетату, бутилбутирату та 2-етилгексанолу.

Експеримент

Зразки каталізаторів для реакції Гербе, з нанесеною фазою оксиду міді, готували методом просочування гранульованих оксидів водним розчином нітрату міді з подальшим їх висушуванням при 120 °С і прожарюванням при 400 °С, 4 год.

Парофазну конденсацію етанолу в *n*-бутанол в потоці водню здійснювали в паровій фазі з використанням, як одного проточного реактора з нержавіючої сталі діаметром 11 мм зі стаціонарним шаром каталізатора (4 г, 7 см³), так і двох послідовно з'єднаних реакторів. В другий реактор завантажували каталізатор для гідрування продуктової суміші з першого реактора. Попередньо зразки відновлювали в потоці воднево-азотної суміші (1 : 4 за об'ємом) при лінійному підвищенні температури від 160 до 240 °С впродовж 6 год. В інтервалі температур 230-240 °С відновлення проводили чистим воднем. В першому реакторі температура реакції становила 245 °С, в другому реакторі 160 °С. Реакцію проводили під тиском у 0.6 МПа при потоці водню у 50 мл/г_{кат}/год. Етанол, зневоднений над цеолітом NaA, подавали в перший реактор насосом Waters-590 з навантаженням на каталізатор 20-12 ммоль C₂H₅ОН/г_{кат}/год. Продукти реакції аналізували з використанням ¹³C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance-400) та газової хроматографії (Agilent 7820A).

Результати та їх обговорення

Було протестовано в реакції Гербе шість нових нанесених Cu-вмісних оксидів. Як приклад, в табл. 1 наведено склад продуктивних сумішей для двох найбільш ефективних В-2 та В-3 каталізаторів у порівнянні з попереднім Cu/SiO₂/Al₂O₃ зразком, одержаним у 2014 році. Нові зразки забезпечують конверсію етанолу на рівні 40-50 % при 245 °С/0.6 МПа, для більш селективного В-3 вміст *n*-бутанолу в продуктивній суміші складає 17 мас. %.

Таблиця 1. Склад продуктів конденсації етанолу в *n*-бутанол (мас. %) на різних каталізаторах (245 °C/0.6 МПа, 20 ммоль C₂H₅ОН/Г_{кат}/год)

Каталізатор	EtOH	<i>n</i> -BuOH	2-BuOH	BuOAc	EtOAc	MEK	AcH	Інші *	X _{EtOH} , %
B-2	49	11	1	4	14	2	3	16	51
B-3	59	17	0	1	5	1	3	14	41
Cu/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	57	19	0	1	3	0	3	17	43

* діетиловий етер, 1 - етоксіетанол, бутилбутират, 2 - етилгексанол

Головним продуктом перетворення етанолу на всіх каталізаторах є *n*-бутанол. Основними побічними продуктами є діетиловий етер та етилацетат. Спостерігається також утворення ацетальдегіду, метилетилкетону, 2-бутанолу, 1-етоксіетанолу, бутилацетату, бутилбутирату, 2-етилгексанолу у невеликих кількостях (табл. 1).

Продуктова суміш з першого реактора, яка має жовтуватий колір і містить домішки альдегідів та ненасичених сполук, не є стабільною, тому її потрібно гідрувати. Було протестовано три промислових мідьвмісних каталізатора фірми Unicat на модельних сумішах, близьких за складом до наведеного в табл. 1. Головним критерієм було зниження до < 1 мас. % вмісту ацетальдегіду і бутанолу. В табл. 2 наведено склад продуктивних сумішей, одержаних в двореакторній схемі на B3 та Unicat MS каталізаторах при різних навантаженнях на B-3.

Таблиця 2. Склад продуктів конденсації етанолу в бутанол (мас. %) на B-3 каталізаторі (245 °C/0.6 МПа) з наступним гідруванням продуктів на Unicat MS каталізаторі (160 °C)

EtOH	<i>n</i> -BuOH	2-BuOH	BuOAc	EtOAc	MEK	AcH	Інші *	X _{EtOH} , %
69.7 **	18.7	0.9	1.0	4.1	0.5	0.2	4.9	30.3
73.8 ***	11.3	1.5	1.0	7.5	1.0	0.3	3.6	26.4

* діетиловий етер, бутаналь, 1-етоксіетанол, бутилбутират, 2-етилгексанол;

** при навантаженні 12 ммоль EtOH/Г_{кат}/год;

*** при 23 ммоль EtOH/Г_{кат}/год

Після гідрування спостерігається зменшення вмісту альдегідів і підвищення вмісту етанолу. Збільшення часу контакту, тобто зниження навантаження на каталізатор, приводить до підвищення вмісту *n*-бутанолу, і при цьому збільшується кількість цінних C₈ ко-продуктів (бутилбутират, 2-етилгексанол). Комерційно привабливим є те, що утворюється значна кількість етилацетату, бутилацетату та метилетилкетону (табл. 2).

Каталізатори B-2 або B-3 можуть бути нароблені на замовлення відомими каталізаторними фірмами. Наприклад, для щорічного виробництва *n*-бутанолу у 5000 т/рік необхідно 6-7 т каталізатора, який може працювати без заміни, як показує наш досвід, більше двох років.

Моделювання розділення продуктової суміші

Вихідними даними для моделювання слугували експериментальні склади продуктивних сумішей, зокрема наведені в табл. 2, а також дані патенту [8]. Реакційна суміш, що надходить у блок розділення при виробництві *n*-бутанолу є багатокомпонентною системою і містить етанол, *n*-бутанол, воду, альдегіди, естери та інші продукти, що утворюються внаслідок побічних реакцій. Потік перед розділенням часто характеризується дво- або навіть трифазною поведінкою – поєднуючи парову, водну та органічну рідкі фази. Така складність безпосередньо впливає на моделювання: для точного опису фазових рівноваг потрібні термодинамічні моделі, здатні коректно відтворювати сильно неідеальні системи з азеотропами та рідинно-рідинним розшаруванням. Це обмежує застосування простих рівноважних описів і вимагає використання

таких сучасних моделей, як NRTL чи UNIQUAC, які спираються на великі експериментальні масиви бінарних і тернарних даних.

Усі модельні розрахунки виконувалися по програмі Aspen HYSYS v12 із застосуванням розширених банків фізико-хімічних даних Aspen Properties, DIPPR 801 та DECHEMA VLE/LLE, що забезпечувало коректне представлення властивостей багатокомпонентної та виражено неідеальної реакційної суміші. Оскільки система характеризується наявністю кількох азеотропів, можливістю рідинно-рідинного розшарування та сильною відхиленою поведінкою від ідеальності, особлива увага приділялася вибору термодинамічної моделі. Для опису рідкої фази використовувався γ -ф-підхід, де активність компонентів визначалась моделями коефіцієнтів активності, а парова фаза описувалась рівнянням стану Peng-Robinson. Попередні порівняння моделей NRTL, UNIQUAC та Wilson продемонстрували, що саме NRTL з параметром несиметричності α у межах 0.2-0.47 найкраще узгоджується з літературними даними VLE для ключових бінарних систем, включаючи EtOH-H₂O, EtOH-BuOH та EtOH-DEE. У разі важких компонентів, для яких відсутні експериментальні бінарні коефіцієнти, виконувалась регресія параметрів на основі доступних даних DECHEMA та кореляцій Ганса-Крамерса, що дозволяло уникнути штучних розривів у поверхні активності та забезпечувало коректність розрахунків відносних леткостей. Структура компонентів і температурно-кипляча ієрархія встановлювалися за допомогою побудови T-x-y та P-x-y діаграм для всіх релевантних пар, що дало змогу ідентифікувати азеотропні точки та оцінити межі, в яких можлива інверсія відносних леткостей при зміні тиску. Додатково аналізувались області потенційного утворення рідинно-рідинної рівноваги для важких оксигенатів, оскільки LLE істотно ускладнює збіжність ректифікаційних колон у складних багатокомпонентних системах. Ця попередня термодинамічна оцінка формувала основу для правильного вибору робочого діапазону тисків і конфігурації розділового блоку.

Моделювання реактора виконувалося із застосуванням модуля реактора конверсії, у якому ступінь перетворення та селективність встановлювалися відповідно до експериментально визначеного складу вхідного та вихідного потоків. Такий підхід дозволяв коректно відтворити реальний хімічний баланс системи без припущень щодо кінетичних параметрів. Теплові ефекти реакції визначалися за довідковими значеннями з баз даних Aspen/DIPPR, що забезпечувало внутрішню узгодженість матеріальних та енергетичних балансів у моделюванні.

Ректифікаційні колони моделювалися на основі методу теоретичних тарілок, який передбачає рівноважний обмін між фазами на кожному ступені. Такий підхід є стандартним для попереднього проектування блоків розділення, особливо в системах із значною кількістю компонентів і вираженою неідеальністю. Наявність азеотропів ускладнювала збіжність ректифікаційних моделей, тому для досягнення стабільної конвергенції застосовувався алгоритм Inside-Out із жорсткими чисельними параметрами та зменшеним кроком збіжності. Після отримання стійкого рішення проводився аналіз чутливості щодо кількості теоретичних тарілок, робочого тиску, співвідношення L/V та варіації бінарних параметрів NRTL у межах $\pm 10\%$, що дозволило оцінити стійкість і надійність моделі.

Підтвердження термодинамічних розрахунків проводилося шляхом порівняння розрахованих VLE-даних із літературними значеннями, де середня абсолютна відносна похибка для ключових систем не перевищувала 4-7 %, а температури азеотропів відтворювалися з точністю до 1.5 °C. Реакторна частина узгоджувалася з експериментальними даними. Масові

баланси сходилися з точністю кращою за 0.1 %. Додаткові sanity-checks підтверджували достовірність моделі: матеріальний баланс перебував у діапазоні 99.95-100 %, енергетичний – 99.8-100.3 %, а значення теплових навантажень, співвідношення фаз та профілі температур відповідали типовим промисловим значенням для колон подібної конфігурації. Разом ці уточнення та перевірки забезпечують високу відтворюваність моделювання і обґрунтованість отриманих технологічних висновків.

Опис технологічної схеми

Реакторний блок

Свіжий етанол змішують із рецикловим потоком, повністю випаровують та нагрівають до температури реакції, використовуючи тепло, повернуте із секцій конденсації та охолодження.

Перший реактор (R-101) реалізує парофазну Гербе-конденсацію етанолу за вказаних вище умов і каталізаторах. Тепловий ефект цієї сумарної реакції є ендотермічним і оцінюється у 50-70 кДж теплоти, що поглинається на кожен моль утвореного *n*-бутанолу. Саме така величина теплового навантаження зумовлює необхідність у високотемпературній маслосистемі (теплоносії НТО-1), яка подає тепло уздовж труб з каталізатором та запобігає утворенню локальних холодних зон і небажаних градієнтів температури.

Другий реактор гідрування (R-102) працює за нижчої температури та дещо нижчого тиску: у проведеному дослідженні температура в шарі каталізатора становила близько 160 °С, а абсолютний тиск – близько 0.49 МПа. Реакції гідрування є екзотермічними; їх теплові ефекти за різними джерелами лежать у межах від -55 до -110 кДж/моль реагенту. Теплота реактора використовується у секції розділення.

Секція 1 попереднього розділення

Газовий потік з другого реактора направляють на секцію попереднього розділення, який складається з двох послідовно з'єднаних ректифікаційних апаратів Т-101 та Т-102, що працюють у режимі азеотропно-обмеженого розділення з подальшим тисковим зсувом фазової рівноваги. Перша колона (Т-101) здійснює азеотропно-обмежене фракціонування з боковим відбором етанолвмісного потоку, тоді як друга колона (Т-102) функціонує як ректифікаційна колона зі зміною тиску, який за рахунок підвищеного тиску змінює відносну леткість середньокіплячих компонентів, не руйнуючи при цьому вихідних азеотропних співвідношень у системі.

Така комбінація дозволяє цілеспрямовано керувати відносною леткістю ключових компонентів (етанолу, води, легких оксигенатів та бутанолів), стабілізувати склад потоку з реакторного блоку та сформувати окремі фракції для подальшого розділення. Основними функціями блоку є:

- вилучення легких кисневмісних побічних продуктів (альдегіди, естери, етери) у «головну» легку фракцію у колоні Т-102;
- формування етанолвмісного потоку контрольованого складу, який повертається в колонну Т-101;
- концентрування води, етанолу, бутанолів та важчих естерів в потоці для подальшої сепарації у секціях 4 та 5.

Друга колона Т-102 працює при підвищеному тиску та із температурним діапазоном від ~145 °С у верхній частині до ~182 °С у кубі. Живленням для Т-102 є етанолвмісний боковий потік з Т-101. Підвищений тиск у колоні Т-102 суттєво змінює фазову поведінку багатокомпонентної суміші. У кубі концентруються легкі домішки, а дистилят-етанолвмісний

потік рециркулюється на колону Т-101 у якості флегми тому, що при високому тиску він є найлеткішим компонентом у цій суміші.

Секція 2 виділення товарного етилацетату, метилпропіонату та метилетилкетону

Ця секція призначена для вилучення та очищення побічних естерів і кетонів, що утворюються внаслідок побічних реакцій у процесі каталізу та присутні в реакційній суміші в концентраціях, достатніх для їх економічно доцільного виділення. Технологічна схема секції включає чотири ректифікаційні апарати, функціонально згруповані у два незалежні блоки. Перший блок складається з екстрактивної ректифікаційної колони для виділення етилацетату із використанням пропіленгліколю (ПГ) як селективного розчинника, та окремої десорбційної колони для регенерації ПГ. Пропіленгліколь значно знижує активність води та етанолу в рідкій фазі, збільшуючи відносну леткість етилацетату, що робить можливим його ефективне вилучення без необхідності глибокої вакуумної ректифікації.

Другий блок складається з двох колон для відділення метилетилкетону (МЕК) та метилпропіонату від легких реакційних домішок, включаючи бутаналь. Легкі домішки концентруються у верхніх потоках і направляються до паливної системи або на спалювання, тоді як очищені МЕК і метилпропіонат вилучаються як товарні продукти.

Секція 3 видалення та очистка рециклового етанолу

Секція відповідає за вилучення етанолу з кубового продукту колони Т-101 та доведення його якості до рівня, придатного для повернення в реакторний контур. Секція включає чотири ректифікаційні колони, побудовані за принципом поєднання екстрактивної та традиційної ректифікації.

Перша колона секції приймає кубовий потік з Т-101 та здійснює його розділення за допомогою екстрактивної ректифікації із застосуванням селективного розчинника. Використання такого розчинника усуває необхідність рідинофазної декантації, притаманної класичним процесам розділення продуктів Гербе-синтезу, та забезпечує високу ефективність поділу етанол–бутанол–етилбутират.

У результаті роботи першої колони формується етанол-водна фракція, яка надходить до другої колони секції, де проводиться її екстрактивна дегідратація пропіленгліколем. Третя і четверта колони призначені для регенерації селективного розчинника і пропіленгліколю, мінімізуючи їх витрату.

Секція 5 для видалення товарного н-бутанолу, бутанолу-2 та етилбутирату

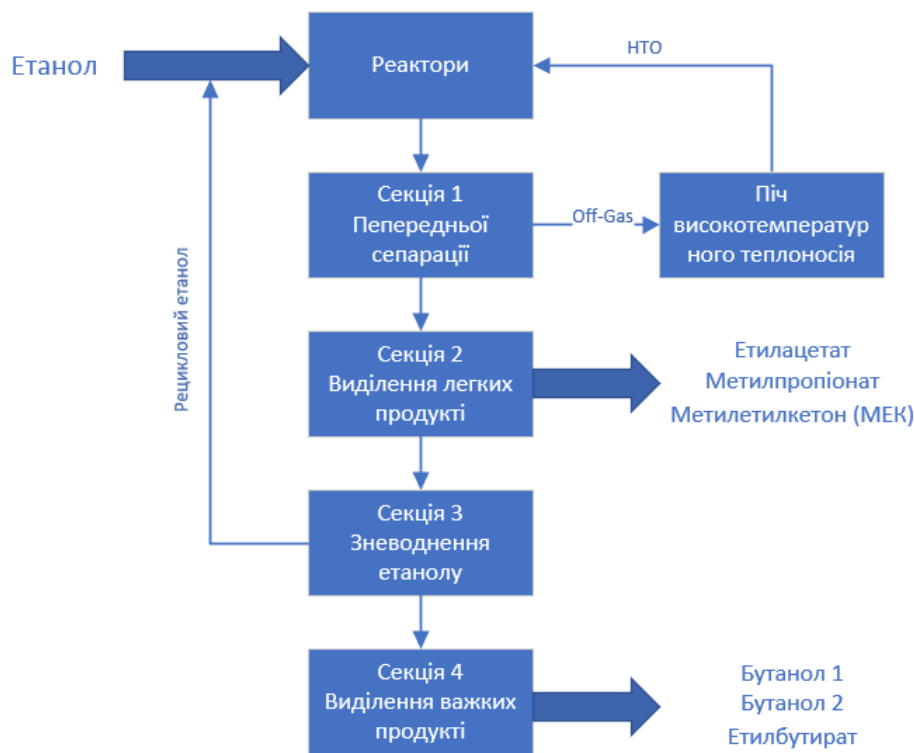
На цій секції здійснюють розділення та очищення важких оксигенатів і спиртів кубового продукту колони Т-101 після попередньої обробки в секції 4. Секція включає п'ять ректифікаційних колон, що формують послідовну схему очищення бутанолової фракції. Ця секція потребує вакууму.

Перша колона секції – апарат екстрактивної ректифікації з використанням пропіленгліколю, що забезпечує підвищену селективність у розділенні бутанолів від етилбутирату та ізомерів етилбутирату. У верхній частині апарата концентрується суміш н-бутанолу та бутанолу-2, тоді як у кубовій частині залишаються важкі естери, що надалі направляються на спалювання.

Друга колона здійснює регенерацію пропіленгліколю та його повернення в екстрактивну колону. Третя колона виконує розділення н-бутанолу та бутанолу-2 (за необхідності). Для

виробництв, де розділення ізомерів не потрібне, ця операція може бути пропущена, і бутаноли відводяться єдиним товарним потоком.

Четверта колона стабілізує бутанол-2 до товарної чистоти 99.9 %, п'ята колона - стабілізує бутилбутират також до рівня 99.9 %. Усього в процесі розділення задіяно 15 ректифікаційних колон. Нижче наведено блок схему етанол → бутанол процесу.



Блок схема етанол → бутанол процесу

Моделювання повної технологічної схеми очищення бутанолу показало, що навіть за дуже складного складу потоку після реакторів (етанол, *n*-бутанол, 2-бутанол, легкі альдегіди, естери та велика кількість води) можливо досягти заданих виходів і чистоти продуктів. Моделювання показало, що після проходження всіх секцій бутанолова фракція досягає чистоти ≥ 99.9 %, а етанол – не менше 99.8 %. Одночасно з цим у потоці побічних продуктів були сконцентровані альдегіди й естери, що дозволяє їх комерційне використання.

Розраховані теплові навантаження та витрати енергії демонструють економічну доцільність запропонованої схеми. Для базової конфігурації без теплової інтеграції питома енергоемність розділення становила 10-12 МДж/кг *n*-бутанолу. Запровадження теплових рекуперацій та зв'язування ребойлерів колон дозволило зменшити енерговитрати до 5-6 МДж на 1 кг *n*-бутанолу, що узгоджується з 5.3 МДж/кг [9] для схеми розділення ацетон-бутанол-етанол.

Аналізуючи склад вихідних продуктів та їх собівартість на ринку (табл. 3), можна обґрунтувати доцільність виділяти як товарні продукти *n*-бутанол, етилацетат, бутанол-2, бутилацетат, МЕК, етилгексанол, етилбутират. Моделювання повної технологічної схеми очищення бутанолу показало, що навіть за дуже складного складу потоку після реакторів можливо досягти високих виходів цільових продуктів і чистоти не менше 99.9 мас. %, що є важливим для сучасних вимог до хімічних речовин.

Інші речовини такі як диетоксиетан, бутаналь, діетиловий етер теж були виділені і направленні в секцію спалювання на високотемпературній печі, що дало зменшити використання природнього газу на 16.8 %.

Установка з виробництва *n*-бутанолу потребує сумарну витрату водяної пари 8.4 т/т етанолу, що еквівалентно 630 Нм³/т природнього газу та електроенергії 171 кВт-год/т етанолу. Розраховані теплові навантаження та витрати енергії демонструють економічну доцільність запропонованої схеми.

Таблиця 3. Економічні показники формування товарної продукції з 1 т етанолу

№	Назва (IUPAC)	Отримана чистота, мас. %	Вихід продукту, кг з 1 т етанолу	Ринкова вартість, USD/т	Вартість продукту, USD	Частка у загальному витраті/доході, %
	Витрати					
1	Ethanol	—	–1000.00	700.00	-700.00	100.00
	Дохід					
1	Ethyl acetate	—	127.99	1 533.00	196.22	14.72
2	Butan-1-ol	99.96	475.74	1 646.00	783.07	58.73
3	Butan-2-ol	99.9	16.9	1 234.00	20.86	1.56
4	n-Butyl acetate	99.98	31.84	1 960.00	62.4	4.68
5	Methyl ethyl ketone	99.9	28.73	2 083.00	59.85	4.49
6	2-Ethylhexan-1-ol	99.98	60.43	2 048.00	123.77	9.28
7	Ethyl butyrate	99.96	31.18	2 798.00	87.23	6.54
	Сума доходу				1333.4	100.00
	Чистий прибуток				633.4	

Висновки

Досліджено парофазну конденсацію етанолу до *n*-бутанолу з застосуванням дво-реакторної схеми з використанням розробленого нанесеного каталізатора для реакції Гербе в першому реакторі (245 °C/0.6 МПа) і промислового Cu-вмісного каталізатора для гідрування продуктової суміші в другому реакторі (160 °C/0.6 МПа). На основі даних про склад продуктових сумішей, проведено моделювання в Aspen HYSYS схеми розділення з застосуванням 15 ректифікаційних колон, здатної забезпечувати чистоту основних товарних продуктів – *n*-бутанол, етилацетат, бутанол-2, бутилацетат, метилетилкетон, етилгексанол, етилбутират – на рівні 99.9 мас. %.

Література

1. Hahn H.-D., Dämbkes G., Rupprich N. Butanols. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005. 452.
2. n-Butanol market demand, capacity, trade, pricing and market outlook report till 2034 // <https://prismaneconsulting.com/report-details/n-butanol-market-size-price-demand-and-forecast>
3. Choi H., Han J., Lee J. Renewable butanol production via catalytic routes. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2021, **18**, 11749.
4. Scalbert J., Thibault-Starzyk F., Jacquot R., Morvan D., Meunier F. Ethanol condensation to butanol at high temperatures over a basic heterogeneous catalyst: How relevant is acetaldehyde self-aldolization? *J. Catal.*, 2014, **311**, 28–32.

5. Larina O.V., Valihura K.V., Kyriienko P.I., Vlasenko N.V., Balakin D.Y., Khalakhan I., Čendak T., Soloviev S.O., Orlyk S.M. Successive vapour phase Guerbet condensation of ethanol and 1-butanol over Mg-Al oxide catalysts in a flow reactor. *Appl. Catal. A*, 2019, **588**, 117265.
6. Kozłowski J.T., Davis R.J. Sodium modification of zirconia catalysts for ethanol coupling to 1-butanol. *J. Energy Chem.*, 2013, **22**, 58–64.
7. Patent US 1992480. Fuchs O., Querfurth W. Process for the production of higher alcohols, particularly butyl alcohol from ethyl alcohol. 1935.
8. Патент № 96403, Україна. Брей В.В., Шуцький І.В., Шаранда М.Є., Прудіус С.В., Галузинський О.Г. Селективний спосіб одержання бутанолу з етанолу. 2015.
9. Chen H., Cai D., Chen C., Wang J., Qin P., Tan T. Novel distillation process for effective and stable separation of high-concentration acetone-butanol-ethanol mixture from fermentation-pervaporation integration process. *Biotechnol. Biofuels*, 2018, **11**, 286–299.

References

1. Hahn H.-D., Dämbkes G., Rupprich N. Butanols. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005. 452.
2. n-Butanol market demand, capacity, trade, pricing and market outlook report till 2034. <https://prismaneconsulting.com/report-details/n-butanol-market-size-price-demand-and-forecast>
3. Choi H., Han J., Lee J. Renewable butanol production via catalytic routes. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2021, **18**, 11749.
4. Scalbert J., Thibault-Starzyk F., Jacquot R., Morvan D., Meunier F. Ethanol condensation to butanol at high temperatures over a basic heterogeneous catalyst: How relevant is acetaldehyde self-aldolization? *J. Catal.*, 2014, **311**, 28–32.
5. Larina O.V., Valihura K.V., Kyriienko P.I., Vlasenko N.V., Balakin D.Y., Khalakhan I., Čendak T., Soloviev S.O., Orlyk S.M. Successive vapour phase Guerbet condensation of ethanol and 1-butanol over Mg-Al oxide catalysts in a flow reactor. *Appl. Catal. A*, 2019, **588**, 117265.
6. Kozłowski J.T., Davis R.J. Sodium modification of zirconia catalysts for ethanol coupling to 1-butanol. *J. Energy Chem.* 2013, **22**, 58–64.
7. Patent US 1992480. Fuchs O., Querfurth W. Process for the production of higher alcohols, particularly butyl alcohol from ethyl alcohol. 1935.
8. Patent 96403, Ukraine. Brei V.V., Shutskyi I.V., Sharanda M.E., Prudius S.V., Galuzynskyi O.G. Selectivity method producing butanol from ethanol. 2015. [in Ukrainian].
9. Chen H., Cai D., Chen C., Wang J., Qin P., Tan T. Novel distillation process for effective and stable separation of high-concentration acetone-butanol-ethanol mixture from fermentation-pervaporation integration process. *Biotechnol. Biofuels*, 2018, **11**, 286–299.

Надійшла до редакції 20.11.2025

Conversion of ethanol to *n*-butanol over copper-containing catalysts with separating product mixture

Anatoliy M. Varvarin ¹, Svitlana V. Prudius ¹, Oleksiy Yu. Zinchenko ²,
Svitlana I. Levytska ¹, Igor V. Shchutsky ², Volodymyr V. Brei ¹

¹ Institute for Sorption and Endoecology Problems of the National Academy of Sciences of Ukraine

13 Oleg Mudrak Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: brei@ukr.net

² LTD "Manufacturing Group Techinservice"

1 Makiivskyi Lane, Kyiv, 04114, Ukraine

Article presents the results on vapor-phase condensation of ethanol to *n*-butanol $2\text{CH}_3\text{OH} = \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ on the copper-containing catalysts. A sequential two-reactor scheme was applied using the developed supported catalyst for Guerbet reaction in first reactor (245 °C/0.6 MPa) and an industrial Cu-containing catalyst for hydrogenation of the product mixture in second reactor (160 °C/0.6 MPa). Previously, in 2014, the process was tested by us on a pilot instalation with processing of 4 kg of bioethanol per hour. Now we have developed a new Guerbet-supported catalyst and replaced the hydrogenation catalyst.

The main product is *n*-butanol, the content of which in the hydrogenated product mixture reaches 19 wt. % at ethanol conversion of 30 % in one pass at a catalyst loading of 12 mmol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$. When the catalyst load is doubled, the butanol content decreases to 11 %, but less impurities are formed.

The process of separating the product mixture was simulated using the Aspen HYSYS v12 program and the material and heat balances of the proposed ethanol → butanol process were calculated. The process flow chart includes a reactor unit and 4 separation sections: preliminary separation, separation of light products (ethyl acetate, methyl ethyl ketone), dehydration of recycled ethanol, and a heavy products separation section operating under vacuum. A total the separation scheme includes 15 distillation columns, which can provide the separation of such commercial products as butanol-1, butanol-2, ethyl acetate, butyl acetate, methyl ethyl ketone, butyl butyrate and 2-ethylhexanol with a purity of 99.9 wt. %. A butanol production installation requires a total steam consumption of 8.4 t/t of ethanol, which is equivalent to 630 Nm^3/t of natural gas, and electricity of 171 kWh/t of ethanol.

Keywords: ethanol, butanol, Cu-containing catalysts

UDC 662.758.2:665.7.038

<https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.086>

On the mechanism of influence of carbon nanoparticle additives on high-temperature oxidation of diesel fuels

Volodymyr S. Pylyavsky ¹, Yevhen V. Polunkin ^{1,2}, Vitalii O. Yevdokymenko ¹,
Tetyana M. Kameneva ¹, Olha O. Haidai ¹, Svitlana L. Melnykova ¹, Yuriy I. Bogomolov ¹

¹ V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

1 Academician Kukhar Str., Kyiv, 02094, Ukraine, e-mail: pilvs@ukr.net

² Frantsevich Institute for Problems of Material Science of National Academy of Sciences of Ukraine

3 Omeliana Pritsaka Str., Kyiv, 03142, Ukraine

The problem of increasing the energy efficiency of liquid motor fuels due to ultra-small amounts of nanoparticles is considered. The relationship between the completeness of fuel combustion in engines and the preliminary liquid-phase oxidation of hydrocarbons in atomized droplets is discussed. High-temperature oxidation at 150 °C with air oxygen of model diesel fuel components in a bubble-type reactor was carried out. The effect of carbon spheroidal nanoclusters on the dynamics of changes in the composition of the liquid phase during oxidation under the same conditions of *n*-decane and *n*-dodecane was studied by gas-liquid chromatography. It is shown that the effect of nanoparticles on the conversion of hydrocarbons in a liquid oxidate can vary depending on the proximity of the oxidation process temperature and the boiling point of the liquid. For high-boiling *n*-dodecane (216 °C) under oxidation conditions at 150 °C, the presence of nanoparticles in the solution slows down the change in the composition of the liquid oxidate. When oxidizing a more low-boiling *n*-decane (174 °C), nanocluster additives accelerate the reduction of the initial hydrocarbon content in the liquid mass. The obtained results are explained by the simultaneous interaction of hydrocarbon molecules with oxygen in the liquid-phase and gas-phase reaction regions. Carbon nanoclusters inhibit chain reactions of liquid-phase oxidation in the kinetic mode, but activate gas-phase oxidation by accelerating the diffusion stage. Acceleration of diffusion and evaporation of hydrocarbons from the liquid phase is explained by a change in the supramolecular structure of the solution under the influence of nanoparticles with a decrease in viscosity. It is shown that the non-monotonic nature of the change in the viscosity of *n*-decane from the content of nanoclusters in the solution correlates with the extreme non-monotonic dependence of the energy efficiency of diesel fuel on the concentration of such additives. A possible dependence between the duration of the stages of evaporation of low-boiling components from sprayed droplets and the completeness of combustion of mixed motor fuels is considered.

Keywords: energy efficiency of motor fuels, liquid-phase oxidation of hydrocarbons with oxygen, additives to petroleum products, carbon nanoclusters

Introduction

Motor fuels are the most important strategic resources of states. Modern motor fuels are used mainly in liquid form (gasoline, diesel, aviation and rocket fuel), which is due to their high energy intensity and ease of transportation and use.

In connection with the growth of motor fuel consumption and the increase in their negative impact on the environment, an urgent problem of petrochemistry is to increase the energy efficiency of liquid fuels during combustion in engines with a simultaneous reduction in emissions of toxic intermediate products [1].

To increase the energy efficiency of motor fuels, additives (metal oxides, metal complex compounds, nano-sized carbon clusters of various structures) are introduced into them [2]. The presence of minimal concentrations of such additives in fuel compositions increases the rate of interaction of fuel molecules with oxygen in the air and contributes to the conversion of initial reactants into final products (CO₂ and H₂O) during combustion in power units.

Effect of increasing the energy efficiency of motor fuels is usually explained by the additional additive contribution of the surface energy of nanoparticles to the thermal energy released during the chemical interaction of fuel molecules with oxygen [7-10]. However, this explanation does not take into account the simultaneous increase in heat generation and reduction in emissions of intermediate combustion products. Such a two-factor effect can be ensured only by increasing the completeness of fuel combustion.

According to the hypothesis of the surface energy of nanoparticles as the main additional contribution to heat generation, one would expect a monotonic increase in the magnitude of the effect with increasing the content of additives in the fuel. However, as a rule, the increase in the energy efficiency of fuels under the influence of nanoparticle additions depends on their concentration non-monotonically.

Studies [11, 12] have shown that when adding small amounts of carbon spheroidal nanoclusters to gasoline and diesel fuel, the energy efficiency of fuels increases by 10-20 % with a simultaneous decrease in emissions of intermediate toxic compounds. The greatest effect is observed at the concentration of the components within about $2 \cdot 10^{-4}$ wt. %, and outside this range the magnitude of the effect decreases.

Earlier in [13] we suggested that at low temperatures nanoparticles in the fuel are oxidation inhibitors, and at high temperatures they can change the direction of their action and become initiators of liquid-phase oxidation. Although this point of view allows us to explain the increase in heat release simultaneously with a decrease in emissions of intermediate products, it does not explain the non-monotonic extreme dependence of the energy efficiency of fuels on the concentration of the components.

Thus, the question of the mechanism of action of small doses of nanoparticles on the energy release of liquid motor fuels remains open.

Idea and purpose of the research

The interaction of hydrocarbons of motor fuels with molecular oxygen occurs sequentially in three temperature ranges.

1. Low temperatures (20-100 °C), at which the fuel is at the stages of storage and supply through the fuel equipment to the reaction volume of the combustion chambers.

2. Stationary high temperatures (100-350 °C), at which the atomized fuel droplets after injection into the working zone of the combustion chamber are gradually heated to the boiling temperatures of the fuel composition components.

3. Non-stationary high temperatures in the range from the boiling temperatures of the fuel components to the flame temperature of 1000-2000 °C. In this case, part of the fuel molecules in the reaction volume is in liquid droplets. These droplets gradually evaporate, and in the gas phase around the liquid droplets (reagent suppliers) combustion occurs.

When considering the combustion of atomized liquid fuel in engines, it is usually assumed [14] that the liquid dispersed phase plays the role of only a supplier of hydrocarbons to the gas phase, in which chemical processes of interaction with oxygen occur with the release of thermal energy.

However, part of the hydrocarbons of the mixed fuel with a wide range of boiling points of the components is stored for a long time at high temperatures in the liquid state until they evaporate. During this time, liquid-phase reactions with dissolved oxygen and the transformation of the initial hydrocarbons into oxygen-containing compounds are possible in the droplets. The primary products of

the interaction of hydrocarbon molecules with oxygen are hydroperoxides, which decompose into ketones and aldehydes, and subsequently into stable alcohols and acids [15].

When polar oxidation products accumulate in droplets of liquid hydrocarbons in solution, supramolecular micelle-like spatial structures are formed [16, 17]. These micellar structures block the diffusion and evaporation of hydrocarbon molecules and reduce the completeness of fuel combustion. Due to the encapsulation of the initial fuel molecules in such isolated volumes, hydrocarbons pyrolysis occurs with the formation of carcinogenic polycyclic compounds, carbon monoxide and soot.

In [11, 12, 18] we suggested that nanoadditives introduced in small amounts into liquid fuels prevent the formation of micellar structures in the liquid phase from polar oxidized products by forming a competitive ordered (domain) structure around nanoparticles. When such domain structures occur, the mass transfer and evaporation of hydrocarbon molecules from the liquid into the gas volume may not slow down, but rather accelerate.

A detailed study of liquid-phase transformations of hydrocarbons into oxygen-containing compounds, as well as the influence of introduced terms on the intensity of such transformations depending on the composition of fuels and conditions of the oxidation process, is necessary for understanding the kinetics of reactions and controlling the completeness of combustion of liquid motor fuels in combustion chambers.

Liquid-phase oxidation of hydrocarbons in laboratory conditions is modeled and studied, as a rule, in a closed system, registering the amount of absorbed oxygen or the consumption of the initial hydrocarbon, as well as the accumulation of the main reaction products [16, 17]. Studies of the influence of various additives on the kinetics of oxidation of liquid media are carried out at low temperatures in order to exclude the role of gas-phase interaction processes.

The processes of oxidation of liquids in the transient two-phase regime and the influence of additives on such processes have been studied to a lesser extent.

It is obvious that if nanoparticle additives affect the interaction processes in the gas space, then at the same oxidation temperature of liquid hydrocarbons with different boiling points, the effect of additives on the dynamics of the transformation of the initial reagent will be different.

The contribution of gas-phase reactions to the transformation of the starting product becomes significant for liquids with a boiling point close to the temperature of the oxidation process. At the same time, if the additives of nanoparticles contribute to the acceleration of the evaporation of liquid molecules, then the interaction of hydrocarbons with oxygen in the near-surface gas layer increases. Some of the formed oxygen-containing products have an increased boiling point, they condense and return to the liquid reaction mass. As a result, a faster change in the concentration of the starting reagent in the solution will be recorded than in the absence of additives.

If the boiling point of the oxidizing compound is much higher than the heating temperature of the solution, then the interaction with oxygen under these conditions will occur only in the liquid phase. In such a situation, the introduction of nanoparticles into the solution will either not affect the rate of change in the composition of the liquid phase, or, conversely, may slow down the transformation of the starting substance.

The aim of this work is to experimentally assess the influence of nanoparticles on the dynamics of changes in the composition of the liquid phase during high-temperature two-phase oxidation mode of low and middle distillate components of diesel fuel under the same temperature conditions. Analysis of the obtained experimental results will allow us to consider the possible effect of the introduced

nanoparticles on the diffusion stage and evaporation of hydrocarbon molecules from the liquid phase into the gas reaction volume during the combustion of multicomponent fuels.

Materials and conditions of experiment

Structurally similar alkane components of diesel fuels: *n*-decane and *n*-dodecane were chosen as model liquid media with different boiling temperatures. The boiling point of *n*-decane (174 °C) is close to the temperature at which oxidation was carried out (150 °C). The boiling point of *n*-dodecane (216 °C) is significantly higher than the temperature of the oxidation process. In the selected compounds manufactured by Merks (brand h), the content of the main component was not less than 99.6 wt. %.

The oxidation of selected individual compounds and compounds with nanoparticle additives with molecular oxygen was carried out in a bubbling glass reactor in an air flow with a flow rate of 10 l/h. The reactor was equipped with a heating system, thermocouple and sampling ports, and a reflux condenser for returning liquid products to the mass undergoing oxidation. At regular intervals, without interrupting the oxidation process, liquid samples were prepared and the composition of the liquid-phase oxidation product was analyzed chromatographically.

Gas chromatographic analysis of oxidation products was performed on an Agilent Technologies 7890A chromatograph with a flame ionization detector using a 60 m long, 0.320 mm internal diameter quartz capillary column with a medium-polar cyanopropylmethylsilicone (6 % cyanopropyl, 94 % methylpolysiloxane) stationary phase DB-624 UI (layer thickness 1.8 μm) in the isothermal mode. Helium was used as a carrier gas at a flow rate of 2.0 ml/min. The analysis temperature was 210 °C. The evaporator temperature was 260 °C, the detector temperature was 250 °C. Samples were introduced into the column with a 10 μl microsyringe. Sample volume: 0.4-0.6 μl. The results were processed using the ChemStation analytical program.

Samples of alkane solutions with carbon nanoparticles were prepared as follows. Carbon nanoclusters were obtained by high-frequency discharge-pulse synthesis using a light hydrocarbon fraction of propane-butane as the starting material [13]. To increase the solubility and stability of the solutions, carbon nanoclusters were brominated in excess liquid bromine at 20 °C for 72 h. The residual bromine was driven off in vacuum at room temperature. Isolation of nanoparticles from the synthesis product and their size fractionation were carried out by extraction in absolute ethanol. The average size of the extracted nanoparticles, which was estimated by electron and atomic force microscopy methods, was 10-15 nm [13].

Solutions of nanoparticles in alkanes were prepared using an ultrasonic low-frequency (22 kHz ± 10 kHz) disperser. From the obtained stable solution with the maximum concentration of nanoparticles, solutions with a lower concentration required for the study were prepared by adding calculated amounts of hydrocarbons.

For each sample, repeated oxidation experiments were carried out under similar conditions. Deviations in the content of specific products in the liquid mass under similar oxidation conditions did not exceed ± 5 %. Studies of the effect of carbon nanocluster additives on increasing the saturated vapor pressure of fuel were carried out using commercial gasoline A-95.

Results and discussion

Fig. 1 shows the results of the study of the conversion over time of pure *n*-dodecane and *n*-dodecane with the addition of $1 \cdot 10^{-4}$ wt. % carbon nanoclusters during high-temperature oxidation with air oxygen.

At the initial stage of oxidation, a weakly pronounced induction period was observed for the studied substances. The time of slow change in the concentration of the starting *n*-dodecane did not exceed 20 min. Perhaps such a small value of the induction period was associated with the presence of peroxide compounds in the starting product.

After 3 hours of oxidation, the decrease in the content of the starting reagent in the liquid mass for pure *n*-dodecane was 14 %, and when oxidizing *n*-dodecane with the addition of nanoparticles, the conversion was 12 %. Thus, the addition of nanoparticles in this case weakly inhibits the process of liquid-phase oxidation.

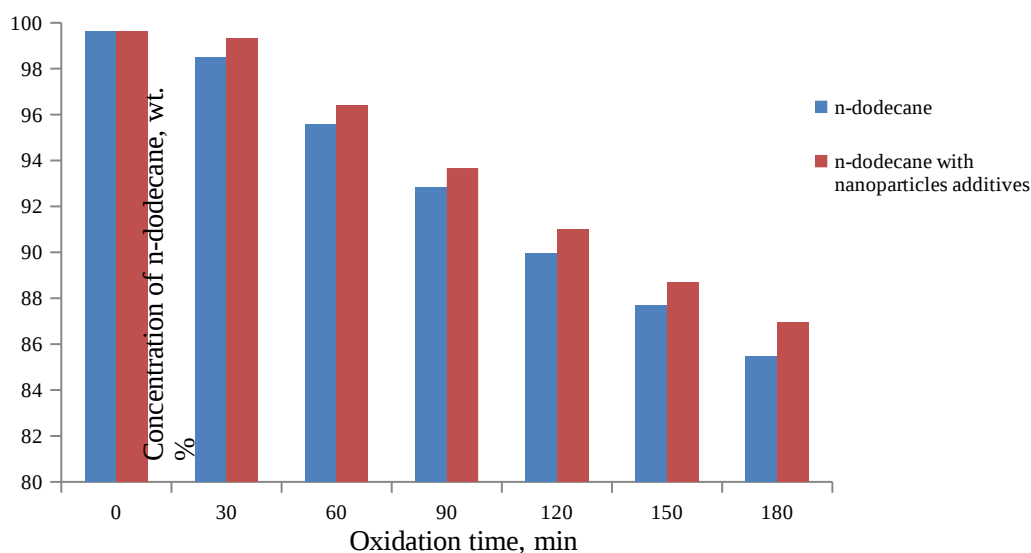
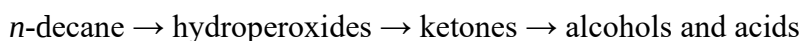


Fig. 1. Dynamics of changes in content of starting alkane in liquid phase during high-temperature oxidation (150 °C) with air oxygen: pure *n*-dodecane and with addition of $1 \cdot 10^{-4}$ wt. % carbon nanoclusters

The results of changes in the concentration of the starting hydrocarbon in the liquid reaction mass for pure *n*-decane and *n*-decane with the addition of $1 \cdot 10^{-4}$ wt. % carbon nanoclusters during oxidation under similar conditions are shown in Fig. 2. At the initial stage of this process a slow development of the reaction is observed. The duration of this induction period (corresponding to the accumulation of hydroperoxides) was about 90 min, after which autoacceleration occurs due to the decomposition of hydroperoxides with the formation of oxygen-containing compounds in the oxidate.

The sequence of formation of oxidation products of *n*-decane is described by the scheme:



After 3 hours of oxidation, the change in the concentration of *n*-decane in the solution was less than during the oxidation of *n*-dodecane during the same time. For pure *n*-decane without nanoparticle additives, the conversion of the starting reagent was only 1.8 %, and for the solution with nanoparticles - about 5 %.

After 5 hours of oxidation, the conversion of pure alkane was 4.8 %, and for alkanes with nanoclusters, the conversion value was significantly higher and was 19.3 %. Thus, during the oxidation of a hydrocarbon whose boiling point is close to the process temperature, the presence of nanoparticles accelerates the conversion of the starting reagent in the liquid mass.

According to the results of gas chromatography of the oxidates, the main oxidation products were C_{10} secondary alcohols and isomeric ketones with different placement of the carbonyl group in the hydrocarbon skeletal chain. Among other oxygenates, a small amount of C_1 - C_9 aliphatic acids and

aldehydes was detected. When the oxidation process was prolonged for more than 2.5 hours, higher-boiling compounds (esters with a boiling point above 260 °C) were recorded in the oxidation products.

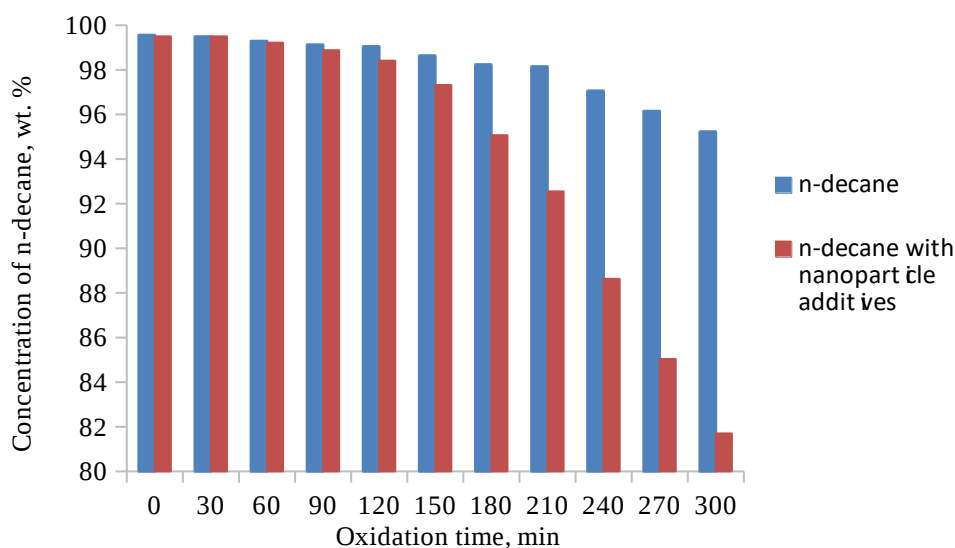


Fig. 2. Dynamics of changes in content of starting alkane in liquid phase during high-temperature oxidation (150 °C) with air oxygen at a flow rate of 10 l/h: pure *n*-decane and with addition of carbon nanoclusters

Different directions of action of nanocluster additives on the oxidation of selected alkanes should be explained by an additional contribution to the conversion of liquid oxidates of gas-phase reactions.

When oxidizing hydrocarbons, the boiling point of which is close to the process temperature, the introduction of nanoclusters into the oxidized composition contributes to the acceleration of the conversion of the starting compound. This increase in oxygen-containing products in the liquid oxidate with nanoparticles is due to the intensification of the interaction processes in the gas reaction zone. Alcohols and esters that arise in the upper gas layer have higher boiling points than the original alkanes (for example, the boiling point of *n*-decane is 174 °C, and *n*-decyl alcohol is 231 °C). Therefore, high-boiling oxidation products condense and return to the liquid phase, and their accumulation in the oxidate leads to a decrease in the relative content of original *n*-decane in the liquid mass. According to the law of active masses, the rate of a chemical reaction is proportional to the concentrations of reactants in stoichiometric degrees. At low temperatures, far from the boiling point of the hydrocarbon liquid, the content of hydrocarbon molecules in the gas phase is insignificant and the interaction with oxygen occurs only in liquid-phase volumes. At temperatures close to the boiling point of the liquid, the content of hydrocarbons in the gas region increases, where there is an excess of oxygen molecules. The reaction zone of interaction of hydrocarbons with oxygen shifts to the air region adjacent to the surface of liquid-phase volumes [18, 19].

Indeed, as can be seen from the results presented in Fig. 3, the introduction of carbon nanoparticles into liquid hydrocarbon fuels contributes to an increase in the saturated vapor pressure of such liquids. This effect confirms the assumption that nanoparticle additives accelerate the diffusion of hydrocarbon molecules from the bulk layers of the liquid to the surface and the evaporation of such molecules. The rate and degree of conversion of hydrocarbon molecules in near-surface gas regions are limited by the diffusion of molecules from the liquid volumes and the removal of reaction products from these reaction regions.

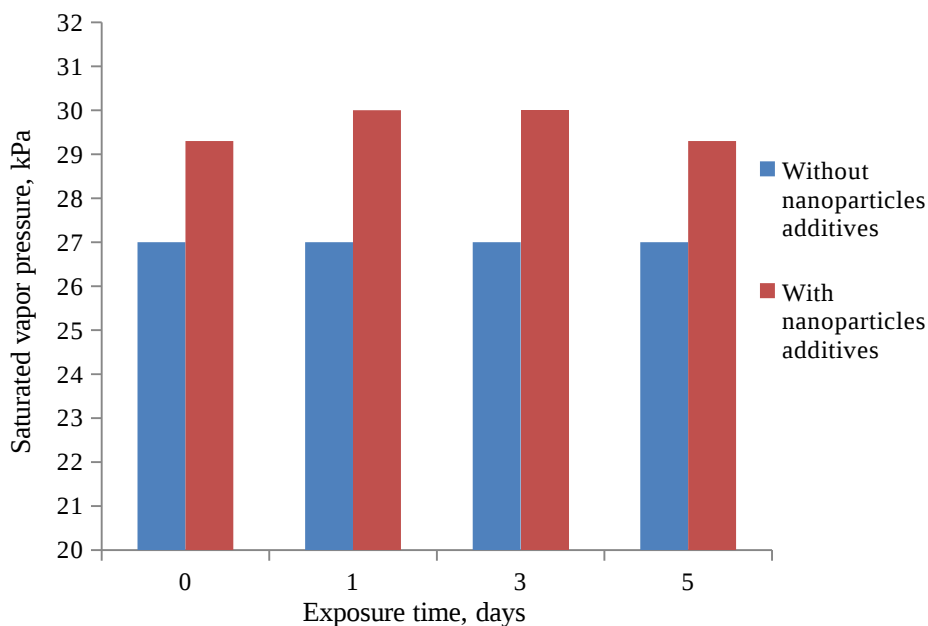


Fig. 3. Increase in saturated vapor pressure of commercial gasoline A-95 with addition of $2 \cdot 10^{-4}$ wt. % carbon spheroidal nanoclusters (measurements were carried out on a Reid device at a temperature of 37.8°C). The error in determining the pressure value is less than 0.1 kPa

The removal of oxidation products from the interphase regions occurs in two opposite directions - the most easily boiling ones enter the air space, and products with elevated boiling points (higher alcohols, ketones, acids) return to the liquid phase.

Let us consider the possible impact on the completeness of fuel combustion in engines of the effect of increasing the diffusion rate and evaporation of hydrocarbon molecules from liquid droplets under the action of nanoparticles. As a rule, liquid motor fuels are multicomponent mixtures with a fairly wide range of boiling points of components. The evaporation of droplets of a multicomponent composition in a heated gas stream has been little studied both experimentally and theoretically [21-23].

When describing the evaporation of droplets of multicomponent mixtures, the approximation of continuous thermodynamics or a more accurate discrete-component approach is used [24, 25].

In the discrete-component approach to modeling the evaporation of multicomponent liquid droplets in a heated gas environment, a system of $(n+1)$ heat and mass transfer equations is considered, written separately for each component, where n is the number of component compounds of the mixed fuel. Even for binary mixtures, the exact solution of such systems of equations is quite laborious, but the results of the computational experiment allow us to conclude that the course of evaporation of mixed fuels differs from the evaporation of droplets of monofuel by the appearance of certain features. In work [26], based on the discrete-component approach to describing heat and mass transfer processes, numerical modeling of the evaporation process of droplets of lower alcohols - ethanol, butanol and their binary mixtures - was carried out. The evaporation of fuel mixture droplets of different initial composition with an initial size of 2 mm at different component ratios in air heated to temperatures of $160\text{--}400^\circ\text{C}$ was considered.

The specific curves of changes in the characteristics of the drop over time during evaporation depend on the composition, initial droplet size, and bulk temperature of the heated gas. However, a common fact is that in the case of drops of binary mixtures of alcohols, the evaporation of molecules of different components is not realized simultaneously and continuously, but selectively component by

component. At the same time, changes in the temperature, size, and composition of the drops of the studied fuels during evaporation occur stepwise and discretely (Fig. 4) [26].

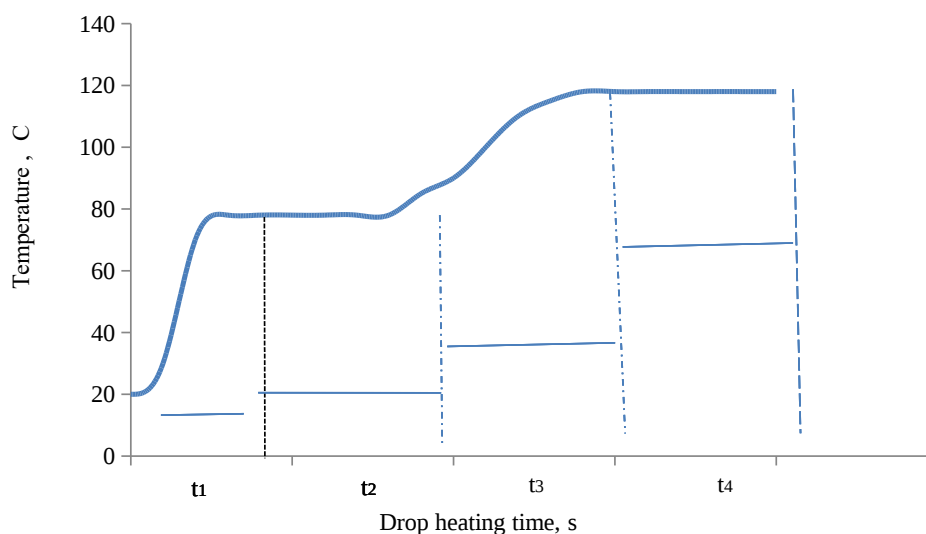


Fig. 4. Characteristic curve of drop temperature changes during evaporation of a model two-component fuel mixture (40 % ethanol + 60 % butanol) in a heated gas volume according to [26]: t_1 and t_3 – duration of drop heating stages, t_2 and t_4 – duration of drop evaporation stages

Initially, the drop temperature increases to the boiling point of the most low-boiling component without loss of mass and reduction in drop size. Then, when the boiling point of the low-boiling component is reached, the drop temperature stabilizes, and for some time this component evaporates with a decrease in drop size. During the evaporation time, the drop temperature is maintained constant due to the “conditioning effect” - heat removal for evaporation of the low-boiling component of the mixture.

Changes in time of the temperature of drops of the fuel mixture evaporating in a heated environment, with different initial ratios of mass fractions of the components, other things being equal, are qualitatively similar. All mixtures considered in [26] are characterized by relatively short time intervals of droplet heating. The duration of the entire process of such discrete stepwise evaporation of the droplet, as the concentration of components with a lower phase transition temperature increases, is increasingly determined by the kinetics of evaporation of the most volatile component. Thus, the duration of the stay of high-boiling components in a liquid droplet (and therefore, the degree and depth of their liquid-phase conversion during reactions with oxygen dissolved in the liquid) is determined by the duration of the evaporation time of low-boiling components.

Due to the multicomponent nature of the fractional composition of gasoline and diesel motor fuels (the boiling points of diesel fuel components are within 160-360 °C), the process of their heating and evaporation in the heated gas volume of the combustion chambers proceeds in multiple discrete jumps with short, but finite in duration, individual stages.

If the diffusion rate of low-boiling hydrocarbon molecules in the liquid increases, then the duration of their evaporation time decreases. At the same time, accordingly, for higher-boiling components, the residence time in the liquid is reduced and the possibility of interaction with oxygen in the drop decreases. This means that the accumulation of oxidized intermediate products in liquid oxidates decreases.

And, conversely, with a decrease in the diffusion rate of low-boiling molecules in droplets, the duration of the evaporation time of such components increases. Accordingly, the time for the implementation of chemical reactions of the liquid-phase interaction of higher-boiling molecules with oxygen inside the droplets increases. In such a situation, when a sufficient amount of polar products accumulates in the droplets and they form micelles, pyrolysis of the highest boiling fuel components occurs inside the liquid droplets, with the appearance of resinous carcinogenic products and unburned carbon (soot) in the emissions.

The discrete stepwise nature of the evaporation of components in multicomponent liquid fuel droplets should have the greatest impact on the completeness of combustion of high-boiling motor fuels (diesel and jet). Therefore, reducing the characteristic evaporation time of light components using nanoparticle additives can be an effective resource for increasing the energy efficiency of such fuels.

The results of studies of the influence of various additives on the evaporation rate of liquid substances are quite contradictory. For the studied media (water, alcohols, petroleum products) and various nanoparticles [27-29], both acceleration and inhibition of diffusion and evaporation were found. In addition, the direction of the action of additives on these processes may also depend on the concentration of the additives.

In the general case, the mass transfer coefficient D in a liquid according to the Stokes-Einstein equation [30] depends on the viscosity of the medium as follows: $D = kT/6\pi\mu a$, where k is the Boltzmann constant, T - temperature, μ - dynamic viscosity of liquid, a - characteristic size (hydrodynamic radius) of diffusing particle. From this relation it follows that the speed of movement of fuel molecules from the liquid to the gas region is inversely proportional to the viscosity of liquid phase.

Viscosity is a characteristic of the energy of intermolecular interactions in a liquid. Therefore, any factors that change the intermolecular interaction (structure formation or destruction of structures) and are accompanied by a change in viscosity affect the mass transfer and evaporation of molecules from the bulk layers of the liquid.

Let us consider how the viscosity of a hydrocarbon liquid changes when small amounts of carbon nanoparticles are added to it. Fig. 5 shows the dependence of the viscosity of *n*-decane on the content of carbon nanoclusters additives. As follows from the obtained data, the introduction of carbon nanoclusters into *n*-decane in an amount of 10^{-4} wt. % reduces the viscosity of the solution by approximately 10 %. Beyond this concentration of nanoclusters, the viscosity changes are less significant, and with an increase in the content of nanoparticles in the alkane above 10^{-3} wt. %, the viscosity of the solution begins to increase.

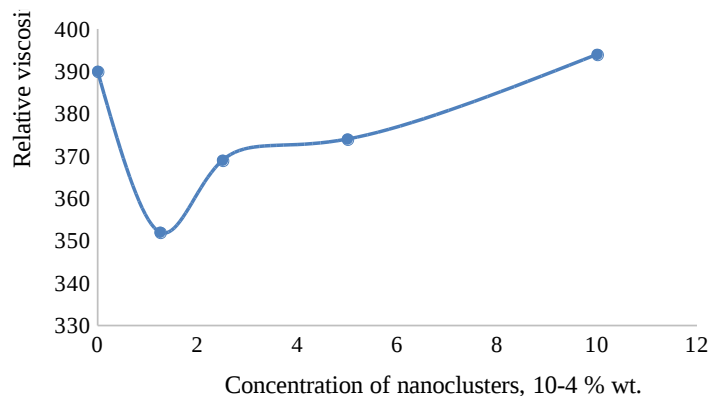


Fig. 5. Dependence of *n*-decane viscosity on concentration of carbon nanoclusters

According to the results of engine tests on a diesel engine in [12] it was shown that the introduction of carbon nanoclusters into diesel fuel allows for a 10-20 % increase in the energy efficiency of the fuel during combustion in engines. At the same time, the maximum increase in energy efficiency under the influence of nanoparticle additives was observed at their concentration in the fuel of about 10^{-4} wt. %. Beyond this value of the additive content in fuels, magnitude of the effect decreased. Thus, the energy efficiency of the fuel during combustion changes with a change in the content of nanoparticles symbatically with a change in the viscosity of the hydrocarbon liquid (Fig. 5).

Conclusions

Adding ultra-small amounts of nanoparticles to liquid multicomponent motor fuels increases the completeness of combustion and energy efficiency of fuels. The article proposes a non-trivial approach to explaining the mechanism of this effect. The negative impact on the completeness of combustion of multicomponent liquid fuels of the discrete selective nature of evaporation from liquid droplets of components with different boiling points is considered. Long-term evaporation of low-boiling ingredients from liquid fuel droplets restrains the temperature increase and extends the duration of the existence of a liquid drop in a heated gas volume. Such a delay in the evaporation of high-boiling molecules contributes to liquid-phase reactions of their oxidation and an increase in the concentration of intermediate toxic products during fuel combustion. Nanoparticle additives allow accelerating the diffusion of molecules in the liquid phase and reducing the duration of the stages of evaporation of low-boiling components of the mixed fuel. Reducing the evaporation time of light components reduces the time for liquid-phase reactions of high-boiling hydrocarbons with oxygen and prevents the formation of intermediate conversion products in the volume of liquid droplets.

Acknowledgements

The authors express their gratitude to Academician of the NAS of Ukraine A.G. Naumovets for interest and support of research in this area.

References

1. Wallington T.J., Anderson J.E., Dolan R.H., Winkler S.L. Vehicle Emissions and Urban Air Quality: 60 Years of Progress. *Atmosphere*, 2022, **13**(650), 1–19.
2. Choudhary R.B., Jha M.K. Action mechanisms of boundary lubrication additives - a review, part I. *Lubrication Science*, 2004, **16**, 405–19.
3. Ghafoori M., Ghobadian B., Najafi G., Layeghi M., Rashidi A., Rashidi A. Effect of nano-particles on the performance and emission of a diesel engine using biodiesel-diesel blend. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, 2015, **12**, 3097–3108.
4. Gad M.S., Yehia K., Abdelhakeem A.A. Effect of multi carbon nanosheet on diesel engine performance. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2018, **26**, 722–728.
5. Levterov A.M., Levterov A.A. Vliyanie na pokazateli porshnevnyh dvigatelej biokomponentov i nanomaterialov. *Dviguni vnutrishnogo zgoryannya*, 2021, **2**, 12–23. [In Russian].
6. Valihsari M., Pirouzfard V., Ommi F., Zamankhan F. Investigating the effect of Fe_2O_3 and TiO_2 nanoparticle and engine variables on the gasoline engine performance through statistical analysis. *Fuel*, 2019, **254**, 115618.
7. Meda L., Marra G., Galfetti L., Severini F., DeLuca L.T. Nanocomposites for rocket solid propellants. *Composites Sci. and Technol.*, 2005, **27**(5), 769–773.
8. Rossi C., Est`eve A., Vashishta P. Nanoscale energetic materials. *J. Phys. Chem. Solids*, 2010, **71**(2), 57–58.
9. Jayaraman K., Anand K.V., Chakravarthy S.R., Sarathi R. Effect of nano-aluminium in plateau-burning and catalyzed composite solid propellant combustion. *Combust. Flame*, 2009, **156**(8), 1662–1673.

10. Eastman J., Choi S. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 2001, **78**(6), 718–720.
11. Gajdaj O.O., Pilyavskij V.S., Polunkin Ye.V. Polipshennya ekspluatacijnih vlastivostej etanolnih motornih paliv mikrodozami karbonovih sferoyidalnih nanoklasteriv. *Naukoyemni tehnologii (Science-based technologies)*, 2016, **1**(29), 3–8. [In Ukrainian].
12. Polunkin Ye.V., Pilyavskij V.S., Bereznickij Ya.O., Kamenyeva T.M., Lyevtyerov A.M., Avramenko A.M. Pokrashennya himmotologichnih vlastivostej dizelnogo paliva mikrodozavkoyu vuglecevih sferoyidalnih nanochastok. *Catalysis & Petrochemistry*, 2020, **29**, 59–66.
13. Pilyavskij V.S., Polunkin Ye.V., Kamenyeva T.M., Melnikova S.L., Gajdaj O.O., Bogomolov Yu.I. Temperaturna inversiya diyi bagatosharovih fulleropodibnih struktur v okisnenni n-dekanu molekulyarnim kisnem. *Catalysis & Petrochemistry*, 2021, **31**, 99–105.
14. Gardiner W.C.Jr. Gas-Phase Combustion Chemistry. Springer. 2012, 556.
15. Stark M.S., Wilkinson J.J., Smith J.R.L., Alfadhil A., Pochopien B.A. Autoxidation of Branched Alkanes in the Liquid Phase. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**(2), 817–823.
16. Mittal K.L. Micellization, Solubilization and Microemulsions. V. 2. Springer, 2012, 460.
17. Liu W., Zhang Z., Chen S., Xue Q. The research and application of colloids as lubricants. *J. Disp. Sci. Technol.*, 2000, **21**(4), 469–490.
18. Gajdaj O.O. Ekspluatacijni vlastivosti etanolnih benziniv z nanorozmirnimi sferoyidalnimi karbonovimi klasterami: avtoref. dis. kand. tehn. nauk: 05.17.07. Nacionalnij aviacijnij universitet. K., 2019. 26. [In Ukrainian].
19. Polunkin E.V., Pilyavskij V.S., Gajdaj O.O., Melnykova S.L., Spaska O.A., Matveeva I.V. Influence of addition of exomodified carbon nanospheres on the structuration in ethanol motor fuels. *Kataliz ta naftohimiya*, 2021, **31**, 99–105.
20. Schwenke A.M., Hoepfner S., Schubert U.S. Synthesis and modification of carbon nanomaterials utilizing microwave heating. *Advanced Materials*, 2015, **27**(28), 4113–4141.
21. Chebbi R., Selim M.S. The Stefan problem of evaporation of a volatile component from a binary liquid mixtures. *Heat and Mass Transfer*, 2006, **42**, 238–247.
22. Lage P.L.C., Rangel R.H., Hackenberg C.M. Multicomponent heat and mass transfer for flow over a droplet. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 1993, **34**(14), 3573–3581.
23. Sirignano W.A. Fuel droplet vaporization and spray combustion theory. *Prog. Energy Comb. Sci.*, 1983, **9**, 291–322.
24. Sazhin S.S., Advanced models of fuel droplet heating and evaporation. *Prog. Energy Comb. Sci.*, 2006, **32**, 162–214.
25. Sazhin S. Droplets and Sprays. Springer-Verlag, London, 2014, 345.
26. Olifirenko Yu.A., Kopejka A.K., Kalinchak V.V., Darakov D.S., Golovko V.V. Modelirovanie ispareniya kapel binarnyh smesey nizshih spirtov. *Fizika aerodispersnih sistem*, 2016, **53**, 96–104. [In Russian].
27. Bochkareva E.M., Miskiv N.B., Nazarov A.D., Terekhov V.V., Terekhov V.I. Experimental study of evaporating droplets suspended ethanol-water solution under conditions of forced convection. *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*, 2018, **6**(2), 115–127.
28. Gan Y., Qiao L. Evaporation characteristics of fuel droplets with the addition of nanoparticles under natural and forced convections. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, **54**, 4913–4922.
29. Gan Y., Qiao L. Radiation-Enhanced Evaporation of Ethanol Fuel Containing Suspended Metal Nanoparticles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2012, **55**, 5777–5782.
30. Liu Y., Block D. Stokes-Einstein relation for binary mixtures. *Computer Physics Communications*, 2024, **300**, 1–5.

Надійшла до редакції 21.08.2025

Про механізм впливу добавок карбонових наночастинок на високотемпературне окиснення дизельних палив

Володимир С. Пилявський¹, Євген В. Полункін^{1,2}, Віталій О. Євдокименко¹,
Тетяна М. Каменєва¹, Ольга О. Гайдай¹, Світлана Л. Мельникова¹, **Юрій І. Богомолів¹**

¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря Національної академії наук України
Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна, тел./факс: 044 292-30-88, e-mail: pilvs@ukr.net

² Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України
вул. О. Прицака, 3, Київ, 03142, Україна

Розглянуто проблему підвищення енергетичної ефективності рідких моторних палив за рахунок надмалих кількостей наночастинок. Обговорюється взаємозв'язок між повнотою згоряння палив у двигунах і попереднім рідкофазним окисненням вуглеводнів у розпилених краплях. Проведено високотемпературне окиснення при 150 °С киснем повітря модельних компонентів дизельних палив в реакторі барботажного типу. Методом газорідинної хроматографії вивчено вплив вуглецевих сфероїдальних нанокластерів на динаміку зміни складу рідкої фази під час окиснення за однакових умов *n*-декану та *n*-додекану. Показано, що вплив наночастинок на перетворення вуглеводнів у рідкому оксидаті може бути різним залежно від близькості температури процесу окиснення та температури кипіння рідини. Для висококиплячого *n*-додекану (216 °С) в умовах окиснення при 150 °С наявність наночастинок в розчині уповільнює зміну складу рідкого оксидату. При окисненні більш легкокиплячого *n*-декану (174 °С) добавки нанокластерів прискорюють зменшення вмісту вихідного вуглеводню в рідкій масі. Отримані результати пояснюються одночасною взаємодією молекул вуглеводнів з киснем в рідкофазній і газофазній реакційних областях. Вуглецеві нанокластери гальмують ланцюгові реакції рідкофазного окиснення в кінетичному режимі, але активують газофазне окиснення за рахунок прискорення стадії дифузії. Прискорення дифузії і випаровування вуглеводнів з рідкої фази пояснюється зміною супрамолекулярної структури розчину під впливом наночастинок зі зменшенням в'язкості. Показано, що немонотонний характер зміни в'язкості *n*-декану від вмісту нанокластерів у розчині корелює з екстремальною немонотонною залежністю енергетичної ефективності дизельного палива від концентрації таких добавок. Розглянуто можливу залежність між тривалістю стадій випаровування легкокиплячих компонентів з розпиленних крапель і повнотою згоряння сумішевих моторних палив.

Ключові слова: енергетична ефективність моторних палив, рідкофазне окиснення вуглеводнів киснем, добавки до нафтопродуктів, карбонові нанокластери

УДК 541.127, 546.302, 548.73, 621.891
<https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.098>

Хелатні комплекси Cu(II) з флуоровмісними лігандами: синтез, будова, антиоксидантні та протизносні властивості

Віталій О. Євдокименко ^{1*}, Володимир С. Пилявський ¹, Тетяна М. Каменєва¹,
Світлана В. Шишкіна², Ігор І. Герус ¹, Наталія Ю. Хімач ¹

¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря Національної академії наук України
вул. Академіка Кухаря, 1, Київ, 02094, Україна, e-mail: vay.77@ukr.net

² ДНУ НТК «Інститут монокристалів» Національної академії наук України
пр. Науки, 60, Харків, 61072, Україна

Покращення антиоксидантних і протизносних властивостей альтернативних моторних палив на основі етанолу є актуальною проблемою нафтохімії. Найбільш раціональним шляхом вирішення цієї проблеми зараз вважають додавання до складу таких палив металокомплексних сполук в малих концентраціях. Відомо, що 1,3-дикетони, ацетилацетон тощо, легко утворюють хелатні комплекси з перехідними металами, які використовуються в промисловості. Хелати купруму (II) з флуорованими 1,3-дикетонами, гексафлуороацетилацетоном тощо, завдяки їх високій леткості та стабільності, використовують в багатьох прикладних областях. Але застосуванню хелату купруму(II) з гексафлуороацетилацетоном як присадки до багатотоннажних нафтопродуктів (моторних палив та олив) заважає висока ціна флуорованих 1,3-дикетонів. Використання флуорованих 1,3-кетальдегідів, трифлуороацетилацетальдегіду тощо, може підвищити стійкість і ефективність таких хелатів купруму(II). Синтезована серія хелатів купруму(II) з флуоровмісними лігандами різної будови, досліджено структуру та вплив їх на хімотологічні властивості альтернативних етанольмісних моторних палив. Антиоксидантну активність хелатів купруму(II) визначали волюмометричним методом (газометрична установка) на модельній реакції ініційованого радикально-ланцюгового окиснення бензилового спирту (термоініціатор – 2,2'-азо-*bis*-ізобутиронітрил, швидкість генерування вільних радикалів $W_i = 2.98 \cdot 10^{-8} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$, температура – $50 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$, парціальний тиск кисню – 0.02-0.1 МПа). Залежність протизношувальних властивостей етанольних розчинів від концентрації хелатів купруму(II) оцінювали за зміною несучої здатності (динамічної міцності) розчину за методикою ASTM D2783 на чотирикульковому трибометрі за величиною критичного навантаження. Встановлено, що синтезовані флуоровмісні хелати купруму(II) є інгібіторами каталітичної дії обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту, що призводить до тривалого гальмування процесу його окиснення. Виявлено факт суттєвого (на 40-65 %) підвищення протизносних властивостей етанольних розчинів при введенні до їх складу хелатів купруму(II) в низьких концентраціях 0.001-0.01 % мас. Показана перспективність використання надмалих концентрацій синтезованих металокомплексів для підвищення хімотологічних властивостей спиртовмісних моторних палив.

Ключові слова: флуоровмісні хелати купруму(II), окиснення бензилового спирту, інгібітор, протизносні властивості, альтернативні моторні палива

Вступ

Важливим напрямком ресурсозбереження є стабілізація від окиснення органічних матеріалів, які широко використовуються у промисловості, медицині, будівельній індустрії тощо – полімерів, мономерів, моторних палив та олив. Застосування традиційних антиоксидантів (алкілфенолів, ароматичних амінів, хінонів *та ін.*) малоефективне, тому що вони функціонують як одноразові (стехіометричні) реагенти у реакціях, що відповідають за стабілізацію органічних матеріалів [1]. Синтез та пошук нових металокомплексних сполук, зокрема флуоровмісних хелатних комплексів купруму, з високою антиоксидантною активністю каталітичної дії та підвищеними протизносними властивостями дозволить розширити асортимент сучасних присадок до різноманітних нафтопродуктів, зокрема, для альтернативних моторних біопалив.

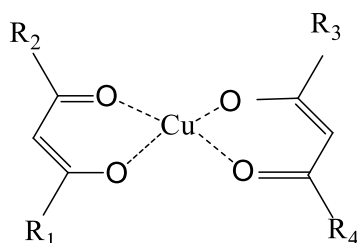
Добре відомо, що 1,3-дикетони, ацетилацетон тощо, легко утворюють хелатні комплекси з перехідними металами, які широко використовуються в промисловості [2]. Хелати купруму(II) з флуорованими 1,3-дикетонами, гексафлуороацетилацетоном тощо, завдяки їх високій леткості та стабільності, є добре відомими корисними сполуками в прикладних сферах застосування, аналітичній хімії тощо [2]. Але більш широкому застосуванню хелату купруму з гексафлуороацетилацетоном заважає висока ціна флуорованих 1,3-дикетонів. Відомо, що 1,3-дикетони є 1,3-дикарбонільними сполуками, до яких відносяться також 1,3-кетואльдегіди, ацетилацетальдегід тощо. Останні спроможні утворювати хелати купруму(II), але вони не такі стійкі як 1,3-дикетонатні комплекси. Використання флуорованих 1,3-кетואльдегідів, трифлуороацетилацетальдегіду тощо, може вирішити цю проблему – підвищити стійкість таких хелатів купруму(II), але флуоровані 1,3-кетואльдегіди досі не описані в літературі. Також позитивний ефект, підвищення антиоксидантної активності, можна очікувати при введенні додаткової гідроксильної групи в молекулу флуоровмісних дикетонатів купруму(II).

Мета даної роботи – синтез флуорованих хелатів купруму(II) різної будови, дослідження їх антиоксидантних та протизносних характеристик в складі альтернативних моторних палив на основі етанолу.

Експериментальна частина

Синтез, структура та методи досліджень хімотологічних властивостей хелатів купруму(II) з флуоровмісними лігандами

Структурні формули комплексів купруму(II), які було синтезовано, **Cu(L₁)₂**, **Cu(L₂)₂**, **Cu(L₃)₂**, **Cu(L₄)₂**, **Cu(L₅)₂**, наведено на рис. 1.



Cu(L₁)₂, де R₁, R₃ = CF₃, R₂, R₄ = H;
Cu(L₂)₂, де R₁, R₃ = CF₃, R₂, R₄ = CH₃
Cu(L₃)₂, де R₁, R₃ = CF₃, R₂, R₄ = CH₂OH;
Cu(L₄)₂, де R₁, R₂, R₃, R₄ = CF₃;
Cu(L₅)₂, де R₁, R₂, R₃, R₄ = CH₃

Рис. 1. Структурні формули хелатів купруму **Cu(L₁)₂**, **Cu(L₂)₂**, **Cu(L₃)₂**, **Cu(L₄)₂**, **Cu(L₅)₂**

Відомі хелати купруму(II), **Cu(L₂)₂**, **Cu(L₄)₂** та **Cu(L₅)₂**, було одержано при реакції водного розчину моногідрату ацетату купруму(II) з відповідними 1,3-дикетонами: CF₃C(O)CH₂C(O)CH₃, CF₃C(O)CH₂C(O)CF₃ та CH₃C(O)CH₂C(O)CH₃ [3]. Нижче, як приклад, наведено методику синтезу та молекулярна структура **Cu(L₁)₂** (рис. 2 та 4).

Цільовий хелат купруму(II) **Cu(L₁)₂** було отримано з використанням доступних реагентів: моногідрату ацетату купруму(II) та продукту гідролізу β-етоксивініл(трифлуорометил)кетону (**1**) – трифлуороацетилацетальдегіду (**2**), який зображено на схемі в вигляді енольної форми 1,3-кетואльдегіду:

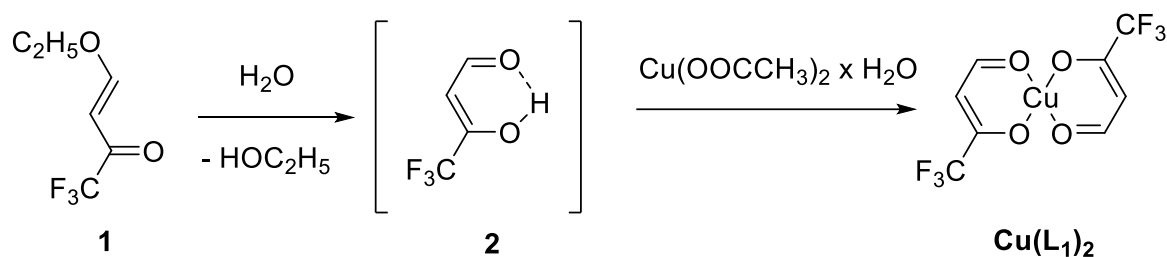


Рис. 2. Синтез хелату купруму $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$

Гідроліз енону **1** легко протікає при інтенсивному перемішуванні суміші з підкисленою водою за кімнатної температури (20-25 °C) протягом 1-5 годин до повної конверсії енону **1** в кетоальдегід **2**, що визначали візуально – при утворенні гомогенного реакційного розчину [4]. Моногідрат ацетату купруму(II) є доступним у продажу реагентом, а енон **1** – 1,1,1-трифлуор-4-етоксибут-3-ен-2-он, легко отримати в одну стадію з етилвінілового етеру (EVE) та трифлуорооцтового ангідриду (TFAA) в присутності піридину (Py) в розчині дихлорометану при охолодженні з майже кількісним виходом (рис. 3) [4, 5].

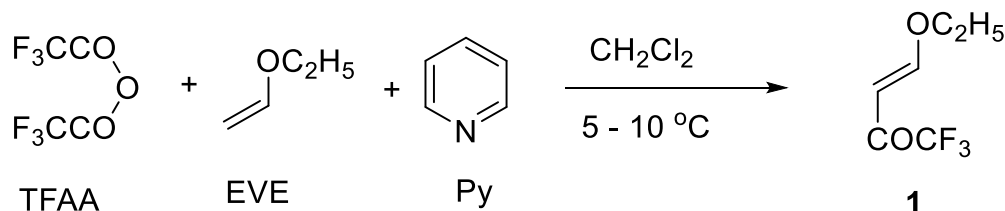


Рис. 3. Синтез енону **1**

Методика синтезу біс-(1,1,1-трифлуоро-4-оксобут-2-ен-2-ілокси)купруму (II) $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$.

До суспензії 4.8 г (28.5 ммоль) енону **2** в 10 мл води прибавляли 0.1 мл 1 М розчину соляної кислоти і перемішували при кімнатній температурі 2-4 годин до повного гідролізу енону **1**. До отриманого розчину кетоальдегіду **2** прибавляли розчин 2.6 г (12.9 ммоль) моногідрату ацетату купруму(II) в 10 мл води і перемішували при кімнатній температурі 1 годину. Осад хелату $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$ відфільтрували, промивали водою (3×10 мл), сушили на повітрі при кімнатній температурі. Вихід сполуки $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$ 4.57 г (93.7 %). Т.пл. 207-208 °C. Кристали для рентгено-структурного дослідження отримані кристалізацією з розчину гексан : дихлорометан (1 : 1). Спектр ІЧ-ФТ (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1620 (C=O), 1525 (C=C). Знайдено, %: F 32.44. $\text{C}_8\text{H}_4\text{CuF}_6\text{O}_4$. Розраховано, %: F 32.27.

Хелат $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$ – темно синя кристалічна речовина, розчиняється в більшості органічних розчинників, легко сублімується при нагріванні без розкладання. Структура хелату $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$ доведена ІЧ спектроскопією, даними елементного та рентгеноструктурного аналізу (рис. 4). Кристали $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$ моноклінні, $\text{C}_8\text{H}_4\text{CuF}_6\text{O}_4$, при -100.5 °C $a = 11.0071(12)$, $b = 4.6713(5)$, $c = 11.0367(14)$ Å, $\beta = 113.646(7)^\circ$, $V = 519.83(11)$ Å³, $M_r = 341.65$, $Z = 2$, просторова група $P2_1/n$, $d_{\text{роз}} = 2.183$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.198$ мм⁻¹, $F(000) = 334$. Параметри елементарної комірки та інтенсивності 9023 відбиттів (1520 незалежних, $R_{\text{int}} = 0.0377$) виміряні на дифрактометрі «Bruker APEX-II CCD» (MoK α випромінювання, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування, $2\theta_{\text{макс}} = 60^\circ$). Структура розшифрована прямим методом в програмі OLEX2 [6] з модулями програм SHELXT [7] та SHELXL [8]. Положення атомів водню виявлені з різницевого синтезу

електронної густини та уточнені по моделі «вершника» з $U_{\text{ізо}} = 1.2U_{\text{екв}}$ неводневого атома, зв'язаного с даним водневим. Структура уточнена по F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів до $wR_2 = 0.0697$ по 1520 відбиттям ($R_1 = 0.0277$ по 1385 відбиттям з $F > 4\sigma(F)$, $S = 1.140$). Остаточні атомні координати та кристалографічні дані для молекули **1** були депоновані в Кембриджському центрі кристалографічних даних, 12 Union Road, CB2 1EZ, UK (факс: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) і доступні за запитом із зазначенням номера депонування CCDC 2474199).

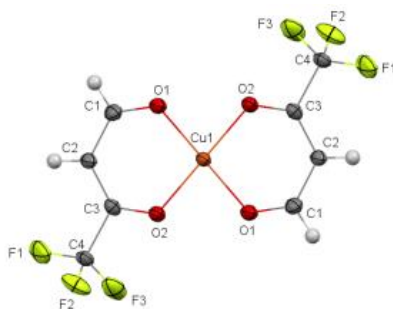


Рис. 4. Молекулярна структура хелату $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$ в представленні атомів еліпсоїдами теплових коливань з 50 % імовірністю

Цільовий хелат купруму(II) $\text{Cu}(\text{L}_3)_2$ було одержано аналогічно хелату $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$ з використанням моногідрату ацетату купруму(II) та продукту гідролізу 3-(2,2-диметил-1,3-діоксолан-4-иліден)-1,1,1-трифлуоропропан-2-ону (**3**) – трифлуороацетилацетону (**4**), який зображено на схемі в вигляді енольної форми 1,3-дикетону (рис. 5).

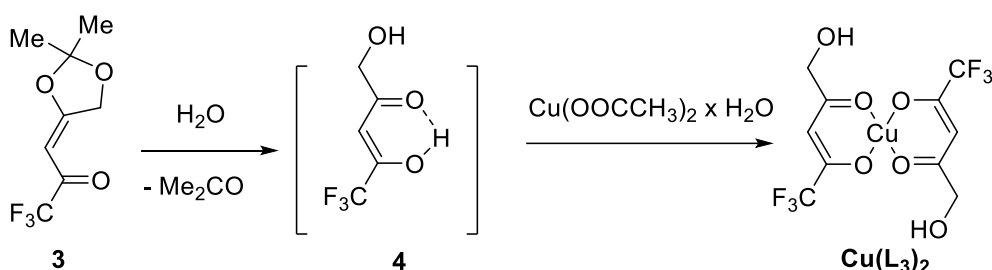


Рис. 5. Синтез халату купруму $\text{Cu}(\text{L}_3)_2$

Енон **3** легко отримати в одну стадію з 2,2-диметил-4-метилен-1,3-діоксолану (**MDO**) та трифлуорооцтового ангідриду (**TFAA**) в присутності піридину (**Py**) в розчині дихлорометану при охолодженні з майже кількісним виходом (рис. 6) [9].

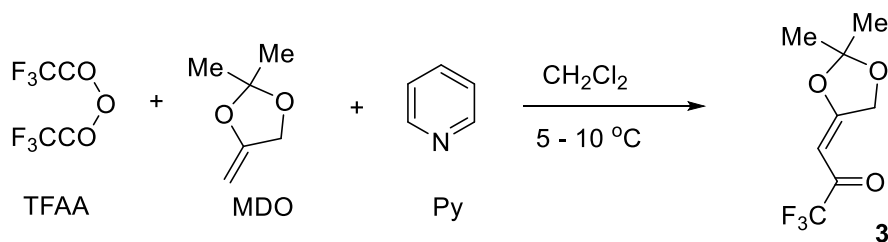


Рис. 6. Синтез енону **3**

Вплив синтезованих комплексів $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_5)_2$ на властивості рідких органічних речовин оцінювали за зміною антиоксидантних та протизночних характеристик модельних розчинів при різних концентраціях добавок.

Антиоксидантну активність комплексів визначали волюмометричним методом на газометричній установці на модельній реакції ініційованого радикально-ланцюгового окиснення бензилового спирту (БС) (швидкість генерування вільних радикалів $W_i = 2.98 \cdot 10^{-8} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$, температура – $50 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$, парціальний тиск кисню – $0.02\text{--}0.1 \text{ МПа}$) за методикою [10].

За умов кінетичного режиму окиснення ця установка дозволяє вимірювати швидкість поглинання кисню від $10^{-8} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ до $10^{-4} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ при конверсії субстрату окиснення $0.1\text{--}1.0 \%$. Процес окиснення контролювали за зміною поглинання кисню БС з часом при постійній швидкості генерування вільних радикалів.

Як термоініціатор використовували 2,2'-азо-*bis*-ізобутиронітрил (АІБН) марки «ч» (Merck, Німеччина), період напіврозпаду якого набагато перевищує час проведення досліду і який дозволяє підтримувати постійну швидкість ініціювання в обраному температурному інтервалі протягом всього експерименту та постійну швидкість окиснення при малих глибинах перетворення субстратів.

Бензиловий спирт сушили над K_2CO_3 (24 год). Для видалення пероксидів його переганяли з додаванням ферум(III)-ацетилацетонату в атмосфері аргону, відбирали фракцію, яка кипить за умов $73\text{--}74 \text{ }^\circ\text{C} / 0.6 \text{ кПа}$. Дистилят пропускали через хроматографічну колонку (висота колонки 70 см , діаметр $2.0\text{--}2.5 \text{ см}$) з активованими вугіллям та оксидом алюмінію, потім переганяли під зниженим тиском (0.6 кПа). Оксид алюмінію активували прожарюванням в муфельній печі за температури $500 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 5 годин.

Залежність протизночних властивостей рідкої фази від концентрації хелатів купруму(II) оцінювали за зміною несучої здатності (динамічної міцності) розчину. Несучу здатність етанолу вивчали за методикою ASTM D2783 на чотирикульковому трибометрі за величиною критичного навантаження [11]. Цей показник являє собою максимальне значення осьового навантаження, до якого не виникає металевого контакту та задирів при терті ковзання у випробувальних рідких середовищах стандартизованих металевих кульок зі сталі ШХ15 (мікротвердість $64\text{--}66 \text{ HRC}$, параметр жорсткості $R_a < 0.25 \text{ мкм}$, діаметр кульок – 12.7 мм) Умови випробувань: частота обертання верхньої навантаженої кульки відносно трьох нерухомих кульок – 1500 об/хв , температура $20 \text{ }^\circ\text{C}$, час випробувань – 10 с . При кожному навантаженні проводили не менше трьох випробувань.

Результати та їх обговорення

Інгібуючу дію комплексів $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_5)_2$ досліджували на прикладі модельної реакції ініційованого окиснення бензилового спирту (БС).

Введення в систему, що окиснюється, $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_5)_2$ призводить до зниження швидкості окиснення бензилового спирту (знижується швидкість поглинання кисню), а при подальшому збільшенні їх початкової концентрації швидкість окиснення бензилового спирту наближається до свого мінімального граничного значення. Як приклад, на рис. 7 представлена залежність швидкості ініційованого (АІБН, $1.83 \cdot 10^{-2} \text{ М}$) окиснення бензилового спирту (W) від початкової концентрації $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$ за температури $50 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$.

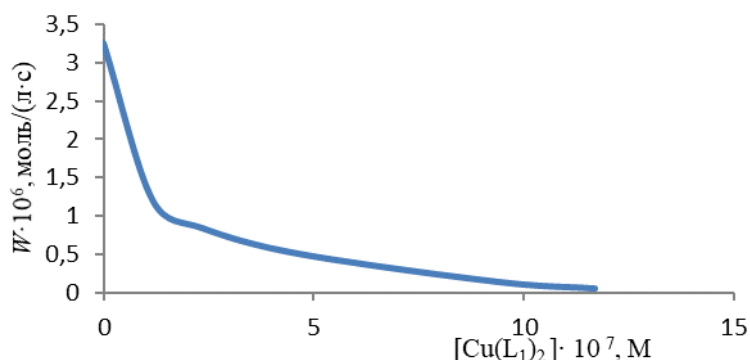


Рис. 7. Залежність швидкості ініційованого (АІБН, $1.83 \cdot 10^{-2}$ М) окиснення БС (W) від початкової концентрації $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$

Як показали експериментальні дослідження, при інгібуванні хелатом купруму швидкість окиснення БС не залежить від парціального тиску кисню в інтервалі 0.02-0.1 МПа, тобто обрив ланцюгів відбувається по реакції інгібітору тільки з пероксильними радикалами субстрату $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OO}^\bullet)\text{OH}$, що окиснюється.

Період гальмування окиснення у багато разів перевищує час одноразового (стехіометричного) обриву ланцюгів. Так, при початковій концентрації $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$ $4.68 \cdot 10^{-7}$ М в бензиловому спирті, що окиснюється, теоретично розрахований період індукції склав 1.05 хвилини при 50°C і $W_i = 2.98 \cdot 10^{-8} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$. Але після 300 хвилин проведення досліду швидкість окиснення БС (W) не змінилася, тобто на одній молекулі комплексу за розглянутий час обривається приблизно 570 реакційних ланцюгів. Ці дані вказують на те, що $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$ є ефективним антиоксидантом каталітичної дії обриву ланцюгів окиснення БС.

Аналогічні результати характерні і для інших синтезованих комплексів $\text{Cu}(\text{L}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_4)_2$ та $\text{Cu}(\text{L}_5)_2$. Періоди гальмування окиснення БС комплексами купруму в багато разів перевищують час однократного (стехіометричного) обриву ланцюгів.

Ці результати досліджень показують, що синтезовані хелати купруму(II) є каталітичними інгібіторами обриву ланцюгів окиснення БС, що призводить до тривалого гальмування процесу його окиснення.

Показано [12], що одним з важливих факторів, який впливає на тривалість періоду гальмування окиснення в органічних розчинах комплексів металів, є ефективність взаємодії носіїв ланцюгів з комплексом металу – кінетичний параметр $f \cdot k$ (k – константа швидкості реакцій комплексу металу з пероксильним радикалом; f – стехіометричний коефіцієнт інгібування, що дорівнює у середньому числу реакційних ланцюгів, що обриваються на кожній молекулі вихідного інгібітору та продуктів його перетворення протягом періоду гальмування). Чим більше значення цього параметру, тим триваліше період гальмування і тим при менших концентраціях комплексу металу спостерігається його початок.

Величину кінетичного параметру $f \cdot k_{\text{ROO}^\bullet}$ обчислювали згідно з рівнянням [12]:

$$f \cdot k_{\text{ROO}^\bullet} = (W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1}) \cdot (W_i \cdot k_t)^{1/2} / [\text{Cu}(\text{L}_1)_2]_0,$$

де $W_0 = W$ при $[\text{Cu}(\text{L}_1)_2]_0 = 0$.

Із даних залежності параметру F ($W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1}$) від початкової концентрації $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$ (рис. 8), за умови відомих значень швидкості ініціювання W_i і константи швидкості обриву

ланцюгів окиснення БС при взаємодії двох пероксильних радикалів k_t , одержуємо величину кінетичного параметру $f \cdot k_{\text{ROO}\cdot}$.

Одержані дані вказують, що за інгібуючою активністю **Cu(L₁)₂** перевершує на три порядки відомий промисловий акцептор пероксильних радикалів 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (Іонол) – для Іонолу $f \cdot k_{\text{ROO}\cdot} = 2.6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, для **Cu(L₁)₂** $f \cdot k_{\text{ROO}\cdot} = 1.22 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

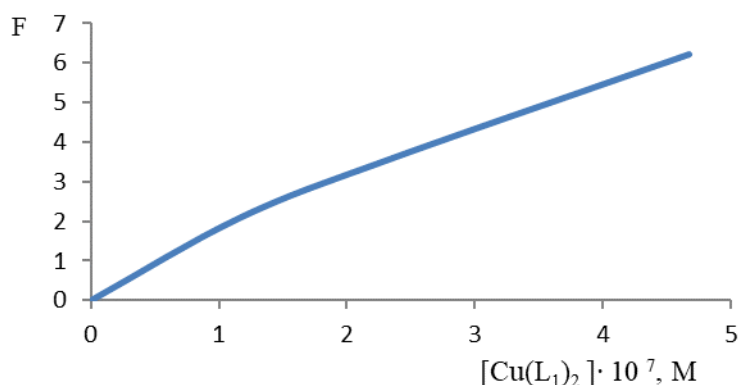


Рис. 8. Залежність ступеня гальмуючої дії $F (W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1})$ від початкової концентрації **Cu(L₁)₂**

У табл. 1 наведено порівняння величин кінетичного параметру ($f \cdot k_{\text{ROO}\cdot}$) хелатів купруму(II) при окиснення БС за однакових умов. Для порівняння вибрано відомий ефективний акцептор пероксильних радикалів Іонол.

Таблиця 1. Величини кінетичного параметру ($f \cdot k_{\text{ROO}\cdot}$) хелатів купруму(II) в порівнянні з присадкою Іонол

Комплекс купруму	Вміст флуору, % мас.	$f \cdot k_{\text{ROO}\cdot}$, $\text{M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Cu(L₁)₂	33.33	$12.2 \cdot 10^6$
Cu(L₂)₂	30.81	$8.8 \cdot 10^6$
Cu(L₃)₂	28.36	$9.44 \cdot 10^6$
Cu(L₄)₂	47.7	$9.63 \cdot 10^6$
Cu(L₅)₂	–	$9.11 \cdot 10^6$
Іонол	–	$2.6 \cdot 10^4$

Як видно з отриманих даних, найбільш ефективним інгібітором в модельній реакції ініційованого окиснення БС виявився **Cu(L₁)₂** (флуоровмісний хелат купруму – біс-(1,1,1-трифлуоро-4-оксобут-2-ен-2-ілоксі) Cu).

Антиоксидантна активність **Cu(L₂)₂** знижується при появі в лігандах двох метильних груп (найнижчий показник серед досліджених комплексів). Заміна метильних груп на трифлуорометильні збільшує здатність комплексу **Cu(L₄)₂** гальмувати радикально-ланцюгове окиснення БС. Заміна всіх трифлуорометильних груп на метильні знижує антиоксидантну активність **Cu(L₅)₂**. Але не було виявлено кореляції між вмістом флуору в хелатах та їх спроможністю гальмувати процес окиснення БС.

Отже, синтезовані хелати купруму(II) вже при концентраціях 10^{-7} - 10^{-6} М суттєво каталітично гальмують процес окиснення БС атмосферним киснем за температури 50 °С і становлять практичний інтерес як стабілізатори окиснення спиртів.

З метою оцінки перспективності використання флуоровмісних хелатів купруму(II) як багатофункціональні добавки в спиртовмісних паливах паралельно з антиокиснювальними було

досліджено також і їх протизносні властивості. За загальноприйнятим визначенням, мастильні властивості палив та мастильних матеріалів – це їх здатність зменшувати тертя та знос контактних поверхонь, що рухаються відносно одна однієї при прикладеному до пари тертя навантаженні. У сучасних двигунах внутрішнього згоряння, що працюють на рідких паливах (бензинах, дизельних та реактивних) паливо окрім основної функції – трансформації акумульованої хімічної енергії в теплову і механічну роботу двигунів повинно виконувати також роль мастильного матеріалу для плунжерних насосів, елементів форсунок та інших деталей паливоутворюючої та регулювальної апаратури [13]. Стан цієї апаратури визначає витрати палива, надійність, ресурс та функціональну придатність двигунів в цілому. Тому проблема оцінки протизносних властивостей сучасних моторних палив, як традиційних вуглеводневих, так і біопалив, є важливою для розробки композиційного складу палив, створення нових протизносних присадок та рекомендацій щодо їх використання.

Завершальні найбільш достовірні випробування партій моторних палив на відповідність по протизносним властивостям перед їх практичним впровадженням проводять на реальних двигунах. Але це вимагає значних витрат моторного палива (десятки тонн) і є довготривалими в часі. Для скринінгової безмоторної оцінки протизносних властивостей рідких моторних палив на початкових етапах у світовій практиці використовують більше 10 методів трибологічних випробувань [14, 15].

Ці методи відрізняються схемами фрикційного контакту, матеріалами пари тертя, часом випробувань і навантаженням. При проведенні трибологічних випробувань протизносні властивості дизельних палив характеризують величинами таких показників: коефіцієнт тертя, середній діаметр плям зносу (при вибраних стандартизованих умовах), а також за величиною несучої здатності (критичного навантаження до задиру).

У наших дослідженнях оцінку впливу додатків на протизносні властивості біопалив оцінювали за зміною несучої здатності. Несуча здатність палив визначає діапазон навантажень, при яких в заданих стандартних умовах реалізується режим рідинного тертя до моменту розриву прошарку рідини та виникнення металевого контакту фрикційних поверхонь з їх мікропошкодженням – задирами.

Характеристика несучої здатності для рідини за своїм фізичним змістом є аналогом відповідної характеристики динамічної міцності для твердих тіл, вони обидві відображають здатність матеріалів протидіяти зовнішньому навантаженню на них.

На рис. 9 показано, що несуча здатність етанолу змінюється немонотонно при збільшенні концентрації додатку $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$.

Протизносні властивості $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$ визначали за впливом їх на несучу здатність етанольних розчинів (табл. 2). Найкращим за протизносними властивостями виявився хелат купруму $\text{Cu}(\text{L}_3)_2$ з трифлуорометильними та гідроксиметильними групами в ліганді при діагональному їх розміщенні відносно центрального атому металу. Додавання $\text{Cu}(\text{L}_3)_2$ підвищує несучу здатність етанолу на 65 %. При цьому залежність несучої здатності розчину від вмісту додатку немонотонна, максимальне підвищення спостерігалось при концентрації $\text{Cu}(\text{L}_3)_2$ в діапазоні 0.001-0.01 мас. %.

Отже, на основі результатів проведених досліджень, можна прогнозувати, що синтезовані нами хелати купруму(II) є перспективними для використання як поліфункціональні добавки (антиоксидантної та протизносної дій) до етанолвмісних моторних палив.

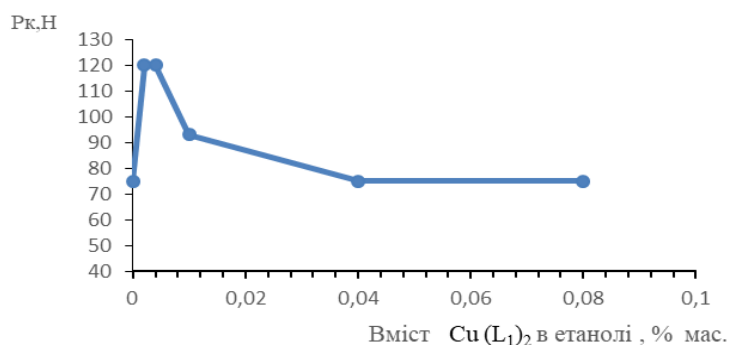


Рис. 9. Концентраційна залежність несучої здатності етанолу від вмісту $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$

Таблиця 2. Вплив хелатів $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{L}_4)_2$ та $\text{Cu}(\text{L}_5)_2$ на протизносні властивості етанолу

Склад етанольного розчину	Досліджений діапазон вмісту додатку в етанолі, % мас.	Критичне навантаження P_k, H	Коефіцієнт підвищення несучої здатності етанольного розчину P_k^+/P_k^0
Етанол без додатку	0	85	1.0
Етанол + $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$	0.001-0.01	120	1.4 Підвищення на 40 %
Етанол + $\text{Cu}(\text{L}_2)_2$	0.001-0.01	120	1.4 Підвищення на 40 %
Етанол + $\text{Cu}(\text{L}_3)_2$	0.001-0.01	140	1.65 Підвищення на 65 %
Етанол + $\text{Cu}(\text{L}_4)_2$	0.001-0.01	85	1.0 Немає ефекту
Етанол + $\text{Cu}(\text{L}_5)_2$	0.001-0.01	85	1.0 Немає ефекту

Висновки

Синтезовано серію нових хелатних комплексів купруму(II).

Досліджено залежності антиоксидантних та протизносних властивостей хелатних сполук купруму з флуоровмісними лігандами від будови цих металокомплексів.

Встановлено, що синтезовані флуоровмісні хелати купруму(II) є каталітичними інгібіторами обриву ланцюгів рідинно-фазного окиснення бензилового спирту.

Виявлено факт суттєвого (на 40-65 %) підвищення протизносних властивостей етанольних розчинів при введенні до них малих концентрацій хелатів купруму(II) з флуоровмісними лігандами.

Література

1. Ковтун Г.А., Плужников В.А. Химия ингибиторов окисления органических соединений. – Наук. думка, Киев, 1995. – 284 с..
2. Joshi K.S., Pathak V.N. Metal Chelates of Fluorinated 1,3-Diketones and Related Compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 1977, **22**, 31–122.
3. Belford R. Linn, Martell A.E., Calvin M. Influence of fluorine substitution on the properties of metal chelate compounds. I Copper(II) chelates of bidentate ligands. *J. Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1956, **2**, 11–31.
4. Gerus I.I., Gorbunova M.G., Kukhar V.P. β -Ethoxyvinyl polyfluoroalkyl ketones - versatile synthones in fluoroorganic chemistry. *J. Fluorine Chem.*, 1994, **69**, 195–198.

5. Hojo M., Masuda R., Kokuryo Y., Shiods M., Matsuo S. Electrophilic substitutions of olefinic hydrogens ii. acylation of vinyl ethers and n-vinyl amides. *Chem. Lett.*, 1976, **5**, 499–502.
6. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* 2009, **42**, 339–341.
7. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* 2015, **71**, 3–8.
8. Sheldrick G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C*, 2015, **71**, 3–8.
9. Gerus I.I., Balabon O.A., Pazenok S.V., Lui N., Kondratov I.S., Tarasenko K.V., Shaitanova E.N., Ivasyshyn V.E., Kukhar V.P. Synthesis and Properties of Polyfunctional Cyclic-Alkoxy- α , Unsaturated Ketones Based on 4-Methylene-1,3-dioxolanes. *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, **27–28**, 3853–3861. 10.1002/ejoc.201800786.
10. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Нестеров Д.С., Кокозей В.Н. Гетерополиядерный комплекс $[\text{CuCoCd}((\text{L})_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{NCS})\text{Br}_2)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ в катализе обрыва цепей окисления спиртов. *Доп. НАН України*, 2006, **8**, 168–171.
11. Yadav G., Tiwari S., Jain M.L. Tribological analysis of extreme pressure and anti-wear properties of engine lubricating oil using four ball tester. *Materials Today: Proceedings*, 2018, **5**(1), 248–253.
12. Ковтун Г.А., Моисеев И.И. Металлокомплексные ингибиторы окисления. – Наук. думка, Киев, 1993. – 224 с.
13. Бойченко С.В. Рациональне використання вуглеводневих палив. – НАУ, Київ, 2001. – 216 с.
14. Hadley J.W. A method for the evaluation of the boundary lubricating properties of aviation turbine fuels. *Wear*, 1985, **101**, 219–253.
15. Hsieh P.Y., Bruno T.J. A perspective on the origin of lubricity in petroleum distillate motor fuels. *Fuel Processing Technology*, 2015, **129**, 52–60.

References

1. Kovtun G.A., Pluzhnikov V.A. Himiya ingibitorov okisleniya organicheskikh soedinenij. – Nauk. dumka, Kiev, 1995. – 284 p. [in Russian].
2. Joshi K.S., Pathak V.N. Metal Chelates of Fluorinated 1,3-Diketones and Related Compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 1977, **22**, 31–122.
3. Belford R. Linn, Martell A. E., Calvin M. Influence of fluorine substitution on the properties of metal chelate compounds. I Copper (II) chelates of bidentate ligands. *J. Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1956, **2**, 11–31.
4. Gerus I.I., Gorbunova M.G., Kukhar V.P. β -Ethoxyvinyl polyfluoroalkyl ketones - versatile synthones in fluoroorganic chemistry. *J. Fluorine Chem.*, 1994, **69**, 195–198.
5. Hojo M., Masuda R., Kokuryo Y., Shiods M., Matsuo S. Electrophilic substitutions of olefinic hydrogens ii. acylation of vinyl ethers and n-vinyl amides. *Chem. Lett.*, 1976, **5**, 499–502.
6. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339–341.
7. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.*, 2015, **71**, 3–8.
8. Sheldrick G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C*, 2015, **71**, 3–8.
9. Gerus I.I., Balabon O.A., Pazenok S.V., Lui N., Kondratov I.S., Tarasenko K.V., Shaitanova E.N., Ivasyshyn V.E., Kukhar V.P. Synthesis and Properties of Polyfunctional Cyclic-Alkoxy- α , Unsaturated Ketones Based on 4-Methylene-1,3-dioxolanes. *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, **27–28**, 3853–3861. 10.1002/ejoc.201800786.
10. Kovtun G.A., Kameneva T.M., Nesterov D.S., Kokozej V.N. Geteropoliyadernyj kompleks $[\text{CuCoCd}((\text{L})_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{NCS})\text{Br}_2)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ v katalize obryva cepej okisleniya spirtov. *Dop. NAN Ukraini*. 2006, **8**, 168–171. [in Russian].

11. Yadav G., Tiwari S., Jain M.L. Tribological analysis of extreme pressure and anti-wear properties of engine lubricating oil using four ball tester. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(1), 248–253.
12. Kovtun G.A., Moiseev I.I. Metallokompleksnye inhibitory okisleniya. Nauk. dumka, Kiev, 1993. 224. [in Russian].
13. Bojchenko S.V. Racionalne vikoristannya vuglevodnevih paliv. NAU, Kiyiv, 2001. 216. [in Ukrainian].
14. Hadley J.W. A method for the evaluation of the boundary lubricating properties of aviation turbine fuels. *Wear*, 1985, 101, 219–253.
15. Hsieh P.Y., Bruno T.J. A perspective on the origin of lubricity in petroleum distillate motor fuels. *Fuel Processing Technology*, 2015, 129, 52–60.

Надійшла до редакції 21.08.25

Chelate complexes of Cu(II) with fluorine-containing ligands: synthesis, structure, antioxidant and antiwear properties

Vitaliy O. Yevdokymenko ^{1*}, Volodymyr S. Pylyavsky ¹, Tetyana M. Kamenieva ¹,
Svitlana V. Shishkina ², Igor I. Gerus ¹, Nataliia Yu. Khimach ¹

¹ V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

1 Academica Kukhara Str., Kyiv, 02094, Ukraine, e-mail: vay.77@ukr.net

² State Scientific Institution "Institute for Single Crystals" of National Academy of Sciences of Ukraine

60 Nauky Ave., Kharkov, 61001, Ukraine

Improving the antioxidant and antiwear properties of alternative ethanol-based motor fuels is a pressing problem in petrochemistry. The most rational way to solve this problem is currently considered to be the addition of metal complex compounds in small concentrations to the composition of such fuels. Copper(II) chelates with fluorinated 1,3-diketones, hexafluoroacetylacetone, *etc.*, due to their high volatility and stability, are used in many application areas. However, the use of copper(II) chelate with hexafluoroacetylacetone as an additive to high-tonnage petroleum products (motor fuels and oils) is hindered by the high price of fluorinated 1,3-diketones. The use of fluorinated 1,3-ketoaldehydes, trifluoroacetylacetaldehyde, *etc.* can solve this problem and increase the stability of such copper(II) chelates. A series of copper(II) chelates with fluorine-containing ligands of different structures was synthesized, their structure and influence on the chemical properties of alternative ethanol-containing motor fuels were investigated. The antioxidant activity of copper(II) chelates was determined by the volumetric method (gasometric setup) on a model reaction of initiated radical-chain oxidation of benzyl alcohol (thermal initiator – 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile, free radical generation rate $W_i = 2.98 \cdot 10^{-8} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$, temperature – $50 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$, partial oxygen pressure – 0.02-0.1 MPa). The dependence of the antiwear properties of ethanol solutions on the concentration of copper(II) chelates was evaluated by the change in the bearing capacity (dynamic strength) of the solution according to the ASTM D2783 method on a four-ball tribometer at the critical load value. It was established that the synthesized fluorine-containing copper(II) chelates are inhibitors of the catalytic action of chain breakage in the oxidation of benzyl alcohol, which leads to a long-term inhibition of its oxidation process. The fact of a significant (by 40-65 %) increase in the antiwear properties of ethanol solutions when copper(II) chelates are introduced into their composition in low concentrations of 0.001-0.01 wt. % was revealed. The prospects of using ultra-low concentrations of synthesized metal complexes for improving the chemical properties of alcohol-containing motor fuels were shown.

Keywords: fluorine-containing copper(II) chelates, oxidation of benzyl alcohol, inhibitor, anti-wear properties, alternative motor fuels

UDC 665.76; 661.185

<https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.109>

Lubricants based on synthesised emulsifier-stabilizer

Larysa Yu. Bodachivska ¹, Oleg I. Safronov ¹, Iryna O. Venger ¹, Artem Yu. Verba ²

¹ V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

1 Academica Kukhara Str., Kyiv, 02094, Ukraine, e-mail: bodach@ukr.net

² "RMA "Innovative Technologies and systems" LLC

1 Zhmerinskaya Str., Kyiv, 03148, Ukraine, e-mail: info@itis.com.ua

Hydroxylated fatty acids were synthesized by epoxidation of unsaturated fatty acids of waste food oil followed by hydrolysis by acylglycerol grouping and oxirane rings. The fatty acid aminoamides of the oils were synthesized by epoxidation of used fooding oil, followed by opening of the oxirane cycle and transamidation of acylglycerols with diethanolamine. The use of lithium soaps of hydroxyacids from waste food oil as an emulsifier-stabilizer, which acts as a lubricant thickener, and the introduction of fatty acid aminoamides of oils as an antioxidant additive into the composition of lubricants made it possible to obtain a plastic (lithium) lubricant. The physicochemical properties of lubricant were investigated and their quality indicators were compared with lubricant based on 12-hydroxystearic acid. The developed lithium lubricant is characterized by improved protective and tribological characteristics, increased stability to oxidation and mechanical stress, does not cause corrosion of non-ferrous metals, and is not inferior to lithium lubricant based on an industrial analog of 12-hydroxystearic acid. The lubricant is intended for friction units of machines and mechanisms. The properties of the resulting lubricant make it possible to predict its long service life in components and mechanisms and the prospects for using the components used in lubricant formulations. On the one hand, these studies make it possible to replace imported components for the production of lubricant thickeners, and on the other hand, to solve the problem of utilization of by-products of oil and fat production.

Keywords: recycled fatty materials, emulsifier-stabilizer, antioxidant additive, lithium lubricants

Introduction

The wear and tear of moving parts of machinery and structural materials, as well as the duration and efficiency of their operation, depend on the load and intensity of friction processes. To protect surfaces from premature wear, lubricants are used to significantly increase the durability of various machines and mechanisms. In general, lubricant is a complex dispersed system containing a base oil – a dispersion medium (65-95 %), emulsifiers-stabilizers that act as a thickener – a dispersed phase (3-30 %), and additives (0-10 %) [1-3]. It should be noted that the concentration of thickener in lubricants is relatively low, but it is the thickener that primarily determines their performance characteristics. The thickener forms the structure that gives the lubricant its plasticity, strength, colloidal stability, and other volumetric and mechanical properties. The dispersed phase of lubricants can be salts of higher carboxylic (fatty) acids – soaps, as well as solid high-melting hydrocarbons, inorganic and organic materials. The dispersion medium of lubricants can be petroleum, synthetic or mineral oils, *etc.* The classification of lubricants by type of thickener is important not only for assessing their quality level, proper use, marketing, and other technical and economic studies but also for determining the technological mode of production of certain lubricants.

Today, simple and complex lithium lubricants based on soap thickeners hold a key position in the global market. According to the National Lubricating Lubricant Institute, in 2022, they accounted for more than 62 % of total lubricant production in the United States, Western Europe, China and India [4]. The lithium lubricants market is expected to reach USD 3.5 billion by 2027, up from USD 2.6 billion in

2021, at a CAGR of 4.9 % over the forecast period. According to Arizona Advisory & Intelligence, 1.2 million tonnes of lithium lubricants are expected to be sold in 2027 [5].

Lithium lubricants have found a multifunctional application and are used to lubricate rolling and plain bearings, joints, and other friction units of machines and mechanisms. Until now, general-purpose lubricant CIATIM-201, made with petroleum oil thickened with lithium stearic acid soap and an antioxidant additive, has been widely used in Ukraine for these purposes. The lubricant is characterized by its performance at low temperatures, but does not meet current EU requirements due to its low mechanical and colloidal stability, insufficient dripping point and upper temperature limit, and a tendency to seal during long-term storage. These negative properties are associated with the stearic acid soap thickener.

However, 12-hydroxystearic acid is mainly used as a thickener for the highest-quality lithium lubricants. In Ukraine, a wide range of lubricants, such as Phiol-1, Phiol-2, Lithol-24, etc. are industrially produced using this thickener. These lubricants are characterized by high thermochemical, colloidal, and mechanical stability, low water washout, water resistance, and a wide temperature range. Lithium soaps are formed due to the reaction of 12-hydroxystearic acid based on vegetable oil (castor oil) with hydroxides of alkali or alkaline earth metals (lithium hydroxide). But 12-hydroxystearic acid is imported from India, Brazil or China.

All this encourages scientists and lubricant manufacturers to search for effective alternatives to raw materials. The use of vegetable oils or by-products from oil and fat production as components of high-temperature lubricant compositions is limited due to low thermal oxidation stability [2, 6], which is due to the presence of triglyceride groups and double bonds in the acyl residues of unsaturated higher fatty acids. Therefore, the use of these products in high-temperature lubricants requires additional chemical modification.

It should be noted that most modern oleochemical technologies are based on refined oils, the use of which for technical needs is problematic due to food shortages. In contrast to the generally accepted approach of using refined oils (rapeseed, sunflower, corn, etc.), it has been shown in [6-7] that the use of oil mill wastes and secondary fatty resources constitute the largest group of higher fatty acids for the synthesis of surfactants, emulsifiers, additives, etc. with the subsequent development of lubricants based on them.

We propose waste food oils (WFO) as a potential raw material. These studies will allow, on the one hand, to replace imported components for the production of lubricant thickener, on the other hand, to solve the problem of utilization of by-products of oil and fat production, and taking into account the economic factor: the cost of used edible oil is 2-3 times less than fresh oil [8-10]. WFO is produced geographically everywhere, mainly in households and hotel and restaurant businesses, and its current global production is estimated at 20 % to 32 % of total oil consumption (41-67 million tonnes per year) [11]. WFO are considered to be waste that is hazardous to the environment [12]. As the world's population grows, the volume of these by-products will only increase.

During the frying of foods, oxidation, hydrolysis, isomerization, and polymerization of oils occur. WFO are mainly composed of triglycerides, monoglycerides, diglycerides, and free fatty acids (5-20 % by weight). Therefore, WFO can be considered a source for the production of environmentally friendly emulsifiers-stabilizers for lubricants [13-16].

Thus, this work aims to synthesize an emulsifier-stabilizer as a thickener for a lubricant composition and to develop a multipurpose lithium lubricant for friction units of machines and

mechanisms that would combine high antioxidant and volumetric-mechanical properties with improved protective and tribological characteristics.

Experiment

Materials

Waste food oils (WFO), a sample provided by a local catering establishment, were used as an alternative source of secondary fatty acids. 99.5 % potassium iodide, 35 % hydrogen peroxide, 99.8 % sodium hydroxide, 99 % lithium hydroxide, 13 % hydrochloric acid, 12-hydroxystearic acid, 99.8 %, 99.5 % diethanolamine, 99.8 % formic acid were purchased from Chemlaborreactiv (Ukraine).

The main components of the fatty acid composition of the WFO sample were as follows, wt. %: palmitic – 6.5; stearic – 3.4; oleic – 32.6; linoleic – 47.5; linolenic – 5.3; the remaining 3.4 accounted for other fatty acids; water content – 1.3 wt. %. Kinematic viscosity at 40 °C is 4.7 mm²/s; density is 0.93 g/cm³; acid number is 3.2 mg KOH/g; iodine number is 83 g I₂/100 g; saponification number is 184.2 KOH/g, melting point is 211 °C. The food products remaining in the WFO were removed by filtration.

Testing methods

The IR spectra of products were recorded on the surface of the diamond prism of the IR-spectrometer with Fourier transform Shimadzu IRAffinity-1Sn (Japan) with ATR-console Speacac GS 10801-B. The structure of the synthesised substances was determined by NMR spectroscopy. One-dimensional (¹H, ¹³C) NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE DRX-500 using DMSO-d₆. Differential thermal analysis (DTA) and thermal gravimetry (TG) were performed employing Derivatograph Q-1500D in a temperature range 20-800 °C and heating rate 10 °C min⁻¹.

The volumetric and mechanical characteristics of the synthesized lubricants were evaluated by penetration, dropping point and effective viscosity. The number of penetration was determined according to ISO 2137, which is expressed by the depth of immersion in a mixed 60 double stroke lubricant of a cone weighing 150 g for 5 s at a temperature 25 °C. This indicator characterizes the consistency of the lubricant and is the basis of the NLGI classification. The dropping point was set according to ISO 2176, it is the maximum temperature at which a drop of lubricant falls from the cup of the Ubbelode thermometer, which was heated at a rate 1.0-1.5 °C per minute. Since lubricants are multicomponent systems that consist of components with different melting points, this method conditionally characterizes the melting point of lubricants. The dropping point characterizes the upper temperature limit for the use of lubricants. At dropping point of the lubricant of up to 150 °C, the maximum working temperature is 25 °C lower, at dropping point from 150 °C to 205 °C, working temperature is 40 °C lower, and at dropping point above 205 °C, the working temperature will be 70 °C lower [17].

Resistance to oxidation of lubricants was analyzed by the change of acid number after treatment at 150 °C for 10 h on a copper plate according to GOST 5734. The viscosity of the lubricant samples was determined by GOST 7163 using an automatic capillary viscometer AKV-2 at a temperature of 0 °C and an average strain rate gradient of 10 s⁻¹.

Anti-corrosion properties of lubricants were evaluated according to ASTM D 4048. The essence of the method consists in keeping a copper strip in the samples of lubricants for 24 hours at a temperature 100 °C and visual comparison of the change of the strip color with corrosion standards.

Tribological characteristics of lubricants were determined on a four-ball friction machine at a constant temperature, with a rotation frequency of $1460 \pm 70 \text{ min}^{-1}$ for 10 s and a stepwise increase in the load according to the critical load (P_c) indicators according to GOST 9490.

General methods

The synthesis of hydroxyacids of WFO was carried out in two stages. In the first stage, the mild oxidation of the double bonds of WFO with hydrogen peroxide (35 wt. %) was carried out with the participation of formic acid (99.8 wt. %). For this purpose, in a round-bottomed flask equipped with a thermometer, stirrer, and reflux condenser, we mixed WFO (1 mol) and formic acid (5 mol) and cooled the mixture to a temperature of 5-10 °C. Under these conditions, a hydrogen peroxide solution (2 mol) was gradually (1–2 drops/min) added to the reaction mixture, the temperature was raised to 50-55 °C, and the system was kept under constant stirring for 2.5 h. After that, the aqueous phase was poured off, and the upper organic layer was washed successively with aqueous solutions of sodium bicarbonate NaHCO_3 (5 wt. %) and sodium chloride NaCl (10 wt. %). The separated epoxidized WFO was subjected to alkaline hydrolysis with an aqueous solution of sodium hydroxide NaOH (3M) at boiling for 2 h. At the last stage, an equimolar amount of hydrochloric acid was added to the obtained concentrated solution of salts of hydroxylated fatty acids, and the resulting product was separated by filtration. The resulting white precipitate was washed with water and dried in a vacuum drying oven to a constant weight to obtain the finished hydroxy acids of the used edible oil. Fatty acid aminoamides of oil were synthesized by epoxidation of oils and transamidation of acylglycerols with diethanolamine [6].

Results and Discussion

The use of WFO as a component of lubricant compositions is limited due to their low thermal oxidation stability. This is due to the presence of triglyceride groups and double bonds in the acyl residues of unsaturated higher fatty acids. To eliminate these active centers, chemical modification of WFO was carried out to obtain an emulsifier-stabilizer as a thickener for lubricants – saponified hydroxylated fatty acids of waste food oils (WFO-OH) and an additive for lubricants – fatty acid aminoamide (WFO-AA).

At the first stage of this work, WFO hydroxyacids were synthesized by epoxidation of unsaturated fatty acids (oleic, linoleic, linolenic, erucic) or their mixture, which is part of used food oils, followed by hydrolysis by acylglycerol groups and oxirane rings. Fatty acid aminoamides of waste food oils as an antioxidant additive to lubricants were synthesized by epoxidation of oils followed by the opening of the oxirane cycle and transamidation of acylglycerols with diethanolamine. The general scheme of the reaction is shown in Fig. 1. In an alkaline environment, the epoxy ring opens with the addition of a hydroxyl to the hydrocarbon chain, followed by the stabilisation of the hydroxyl group. At the same time, a reaction involving the carbonyl of the ester group takes place to form salts of hydroxylated fatty acids. The neutralization of sodium hydroxide was carried out with a hydrochloric acid solution. Simultaneously with the neutralization of sodium hydroxide in an acidic environment, the ester groups of hydroxylated WFO acylglycerides are hydrolyzed. The opening of epoxy rings and the formation of free hydroxylated fatty acids were carried out in one reaction volume. Excess hydrochloric acid was washed off with H_2O to a neutral medium.

WFO hydroxyacids are a white crystalline powder with a saponification number of 182.7 mg KOH/g , a melting point of 74 °C, an iodine number of 0.9 g $\text{I}_2/100 \text{ g}$, and an acid number of 178.1 mg KOH/g . It is well miscible with almost all traditional petroleum and synthetic base oils.

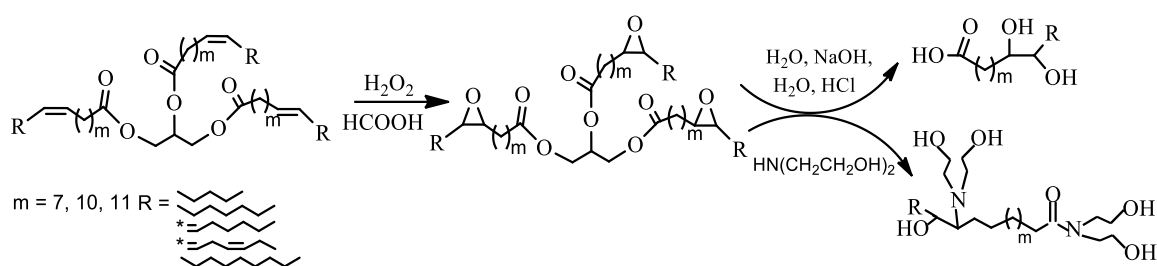


Fig. 1. Preparation of WFO hydroxyacids and WFO fatty acid aminoamide

WFO fatty acid aminoamides are brown lubricant-like substances with an acid number not exceeding 22-25 mg KOH/g and a flow point of up to 30 °C. They are highly soluble in petroleum oils, aliphatic and aromatic hydrocarbons, and mixtures.

IR-spectroscopy

The presence of -OH groups in the structure of WFO-OH was revealed by the results of IR spectra. The reaction of carbonyl fragments confirms the disappearance of bands 1745 cm^{-1} and 1160 cm^{-1} , C=O groups of esters (Fig. 2, curve 1) and the appearance of bands in the region of 1700 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} and 1290 cm^{-1} (Fig. 2, curve 2), corresponding to the formed acid groups.

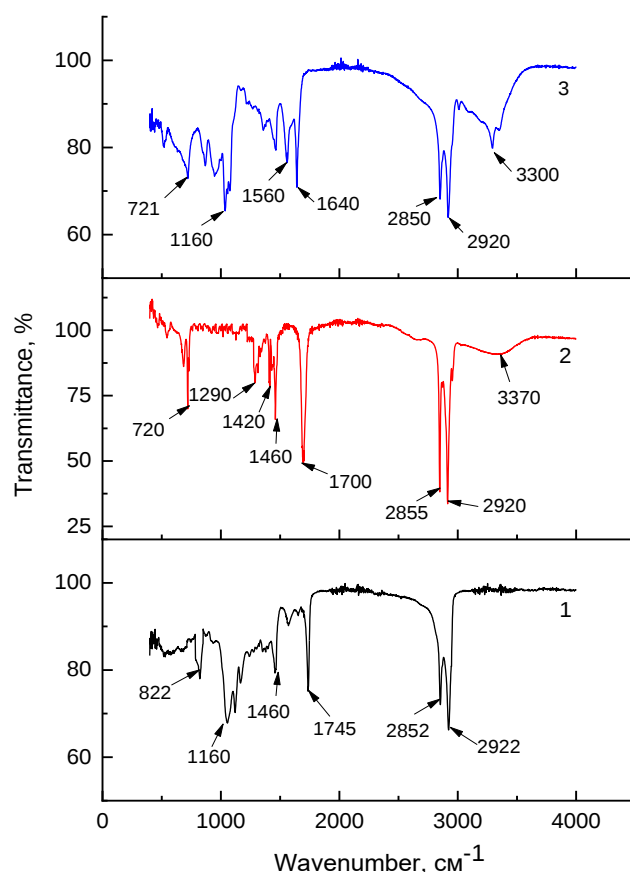


Fig. 2. IR spectra: 1 – curve WFO, 2 – curve WFO-_{OH}, 3 – curve WFO-_{AA}

In addition, the obtained hydroxylated products are confirmed by the disappearance of the epoxide peak at 822 cm^{-1} (Fig. 2, curve 1) and the appearance of a broad, flat band in the range $3250\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$ with a maximum of 3370 cm^{-1} (Fig. 2, curve 2), corresponding to -OH groups formed

as a result of the opening of the epoxy ring. On the IR spectra, the bands at 2920 cm^{-1} , 2855 cm^{-1} correspond to the valence vibrations of the $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ groups, and the bands at 1460 cm^{-1} and 720 cm^{-1} to the strain vibrations of $-\text{CH}_2-$ (Fig. 2, curve 2).

In structure of the WFO-AA (Fig. 2, curve 3), there appears the band at 3300 cm^{-1} of valence oscillations of N-H group, besides, bands of 1745 and 1160 cm^{-1} , C=O groups of esters disappear during amidation with the occurrence of corresponding 1640 cm^{-1} – valence and 1560 cm^{-1} and 1055 cm^{-1} – deformation oscillations of the groups of formed amides.

NMR spectroscopy

The NMR spectra of WFO-OH were interpreted as follows: ^1H NMR (DMSO-d_6 , 400 MHz): $\delta = 11.94$ (extended singlet, 1H, COOH), 4.18 (extended singlet, 1H, OH), 2.17 (triplet, 2H, CH_2), 1.47 (multiplet, 2H, CH_2), 1.40 – 1.10 (multiplet, 28H, CH_2), 0.85 (triplet, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (DMSO-d_6 , 100 MHz): $\delta = 174.33$; 37.21; 33.63; 31.38; 29.26; 29.11; 29.07; 29.02; 28.93; 28.74; 28.58; 25.26; 25.23; 24.48; 22.08; 13.87. According to the ^1H and ^{13}C NMR spectra, the sample of WFO-OH is most likely an individual compound with a small amount of impurities, not more than 5 % (signal in the region of 4.75 ppm).

Differential thermal and thermogravimetric analyses of synthesised products

DTA and TG analyses revealed the of the thermal stability of WFO-OH (Fig. 3 a). DTA curve fixed three exothermic transitions at 98°C , 250°C and 349°C , which are accompanied by the loss of weight of WFO-OH . Specifically, the weight loss started at 111°C (Fig. 3 a, curve TG) that can be considered a dehydration process, for example, through the removal of water from product. The dehydration is accounted for 5.2 % of the total weight losses. Further mass losses occurred at 251°C , 388°C and 455°C with full decomposition at 645°C . DTA and TG analyses revealed the of the thermal stability of WFO-AA obtained from waste food oils (Fig. 3 a). DTA curve fixed exothermic transitions at 95°C , 191°C and 375°C , which are accompanied by the loss of weight of WFO-AA . The differential thermal analyses data are in good agreement with the results of the thermogravimetric analyses of WFO-AA . The weight loss started at 109°C (Fig. 3 b, curve TG), further mass losses occurred at 202°C and 384°C with full decomposition at 625°C .

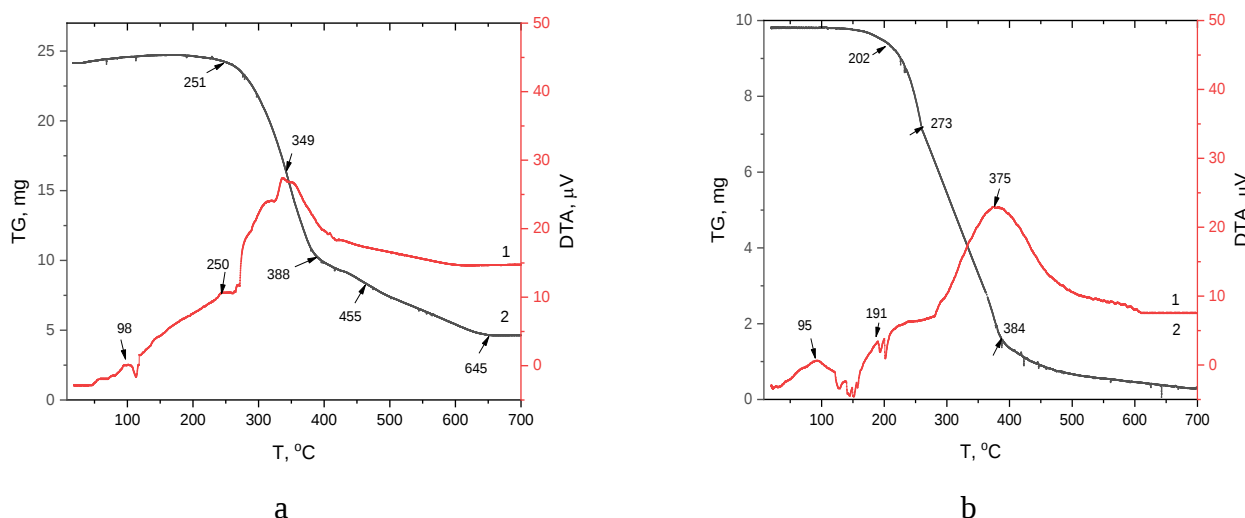


Fig. 3. Derivatogram of WFO-OH (a): differential thermal analysis – curve 1 and thermogravimetric analysis – curve 2; derivatogram of WFO-AA (b): differential thermal analysis – curve 1 and thermogravimetric analysis – curve 2

Thus, according to the results of derivatographic analysis, the synthesised WFO-_{OH} and WFO-_{AA} is suitable for use in technical processes at temperatures up to 190-210 °C.

Production of lithium lubricant samples

In the second stage of this work, samples of lithium lubricant (LiWFO) based on API (American Petroleum Institute) group II oil with a viscosity of 22.0 mm²/s at 100 °C with a pour point of -18 °C and a flash point of 260 °C were made.

The prototypes of lithium lubricant were produced according to the traditional technology for the production of lubricants containing lithium fatty acid soaps, which includes the following steps synthesis of the WFO-_{OH} and WFO-_{AA}; saponification of the WFO-_{OH} with lithium hydroxide solution in the base oil environment; dehydration of the resulting oil-soap mixture; thermomechanical structuring of the mixture with its subsequent cooling; introduction of the antioxidant additive (WFO-_{AA}); homogenization of the lubricant on a laboratory three-roll grinder. The introduction of the above components into the lubricant in a complex, as well as their specially selected quantitative composition, made it possible to obtain an optimal technical result, namely, to expand the fatty acid raw material base for the manufacture of high-quality multipurpose lithium lubricants and improve their protective and tribological characteristics.

By this technology, samples (1, 2, 3) of lithium lubricant LiWFO with the following content, % wt.: lithium soaps of hydroxyacid of oil – 24.0, aminoamide of fatty acids WFO – 3.0, petroleum oil – the rest (sample 1); lithium soaps of hydroxyacid of oil – 22.0, aminoamide of fatty acids WFO – 2.0, petroleum oil – the rest (sample 2); lithium soaps of hydroxyacid of oil – 20.0, aminoamide of fatty acids WFO – 1.5, petroleum oil – the rest (sample 3). Also, a lithium lubricant was prepared using 12-hydroxystearic acid (Li12oSt).

The table presents a comparative analysis of the quality indicators of the manufactured samples of lithium lubricants – Li12oSt and LiWFO.

Mechanical stability is one of the most important performance characteristics of lubricants, which shows a change in its consistency during operation as a result of loads. The samples of lithium lubricant were made of NLGI (National Lubricating Lubricant Institute) grade 3 consistency. The NLGI lubricant classification system is based on lubricant consistency, which is determined by the value of the «worked» penetration (with stirring by 60 double cycles). NLGI class 2 is the most common among industrially produced lubricants, and their working penetration value is in the range of 220 mm·10⁻⁴ to 250 mm·10⁻⁴. For the lubricant samples (1, 2, 3), this indicator meets these boundary conditions (Table).

According to the results of studies of the mechanical stability of samples (1, 2, 3) of LiWFO, the change in the penetration index after prolonged mechanical destruction (ΔP) decreased compared to Li12oSt sample (Table). This makes it possible to predict the long-term operation of the new lubricant in friction units without destruction and leakage. The criterion for mechanical stability is the change in the penetration index of the lubricant after prolonged mechanical destruction ($P_2 - P_1 = \Delta P$). According to ISO 2137, the lubricants were subjected to destruction in a standard penetrometer mixer. P_1 was determined after 60, and P_2 after 100,000 double strokes. The change in the state of the lubricant (ΔP) characterizes the stability of its structural framework: for $\Delta P < 30$ – mechanical stability is excellent, for $\Delta P = 30 \div 60$ – good, for $\Delta P = 61 \div 100$ – satisfactory, for $\Delta P > 100$ – unsatisfactory [17]. For samples (1, 2, 3) of lithium lubricant, the mechanical stability is excellent.

Viscosity is the most important operational characteristic that determines the conditions for filling lubricant into friction units at low temperatures and affects the starting torque of bearings. The

temperature at which the value of this indicator reaches 2000 Pa·s per 10 s^{-1} characterizes the lower temperature limit of the lubricant application. For samples (1, 2, 3) of LiWFO lithium lubricant, the viscosity at a temperature of 0 °C and strain rates 10 s^{-1} is 213 Pa·s, 203 Pa·s, 207 Pa·s, respectively (Table). Thus, the lower temperature limit of application will be at the level of 0 °C.

According to the results (Table), the obtained samples of lubricating compositions (1, 2, 3) of LiWFO are characterized by improved tribological characteristics (critical load – 735 N, 696 N, 696 N, respectively) and withstand corrosion effects on copper (Table).

Table. Comparative properties of lithium lubricants based on different fatty acids

Name of indicator, unit of measure	Values of the indicators				Testing method
	Li12oSt	LiWFO			
		Sample 1	Sample 2	Sample 3	
Dropping point, °C	198	207	204	200	ISO 2176
Penetration at 25 °C, m·10 ⁻⁴ :					ISO 2137
– after 60 double strokes (<i>P</i> ₁)	245	225	240	245	
– after 100,000 doubles strokes (<i>P</i> ₂)	270	235	254	263	
– mechanical stability, change (<i>ΔP</i>)	25	10	14	18	
Copper strip corrosion	1a	1a	1a	1a	ASTM D 4048
Tribological characteristics on a four-ball machine at (20±5) °C:					GOST 9490
– critical load (<i>P</i> _c), N	657	735	696	696	
Viscosity at 0 °C and strain-rates 10 s ⁻¹ , Pa·s	207	213	207	200	GOST 7163
Resistance to oxidation: increase in acid number (150 °C, 10 hours), mg KOH/g	0.26	0.20	0.22	0.24	GOST 5734
Protective properties under dynamic conditions. Corrosion rate, mm·10 ⁻⁴ /year	2.6	1.8	1.9	2.3	«Dynacorotest»

The upper limit for the use of high-temperature lubricants is more than 150 °C, which often leads to intensification of oxidative transformations of the dispersion medium and, as a result, deterioration of the lubricant quality and reduction of the friction unit service life [14]. The experience of operating lubricants at high temperatures indicates the need to use them in their composition, in addition to a stable dispersion medium, and effective antioxidant additives. Hydrocarbon oxidation occurs by a radical mechanism, and its termination depends on the presence of agents that can interrupt chain reactions. This role can be played by amide nitrogen, which is capable of donating a proton and an unpaired pair of electrons, thus becoming a radical with significantly lower mobility and activity, thereby inhibiting such processes. A synthesized additive, fatty acid aminoamides (WFO-AA), is used as an antioxidant in the lubricant.

The antioxidant properties of the lubricant samples were analyzed by GOST 5734 by changing the acid number before and after its oxidation. Since acidic substances are formed during the oxidation of lubricants, their amount can be used to assess the protective properties of an antioxidant additive. The best are the samples (1, 2, 3), in which the increase in the acid number is less (0.20 mg KOH/g, 0.22 mg KOH/g, 0.24 mg KOH/g, respectively) (Table).

As can be seen from the results of the study (Fig. 4), the highest antioxidant activity of fatty acid aminoamides as additives is observed in the concentration range of 1.8-2.0 %.

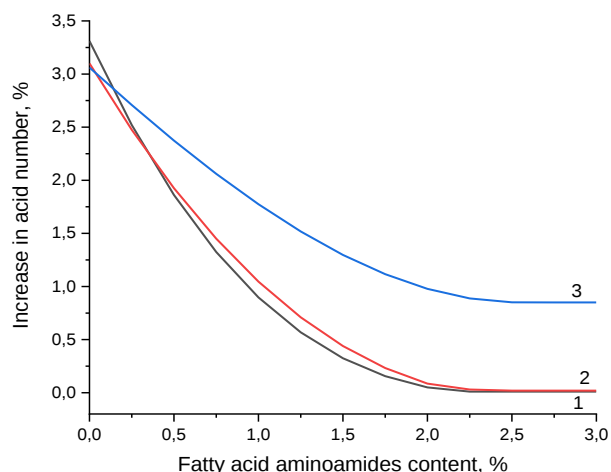


Fig. 4. Antioxidant properties of the samples lubricants with the use of derivatives:
1 - monoethanolamine, 2 - diethanolamine,
3 - ethylenediamine

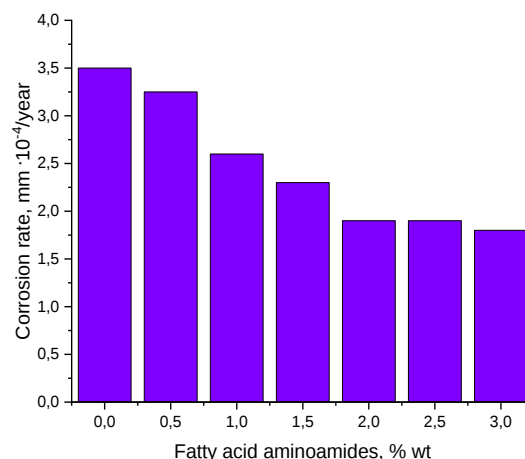


Fig. 5. Dependence of protective properties of lubricants samples on the amount of fatty acid aminoamides

The protective properties of the resulting thixotropic systems were tested on a special “Dynacorotest” bench. The device allows the evaluate the protective properties of lubricants under dynamic conditions by the corrosion rate of rolling bearings. The corrosion rate of metal-bearing surfaces is calculated based on experimental values of the polarisation resistance, which is determined by a universal corrosion rate meter. The “Dynacorotest” device provides a mode for determining the corrosion rate at a bearing rotation speed of 500 min^{-1} . In contrast to the DIN 51802:2017 and IP 220:015 methods, which require an experiment duration of 164 hours, the Dynacorotest test duration does not exceed 3 hours. The corrosion rate is expressed in $\text{\AA}/\text{cm}^2$, and for greater clarity is converted to mm/year . To test the protective properties, fatty acids aminoamide in the amount of 0.5-3.0 % by weight were added to the obtained LiWFO lubricant samples before the homogenization stage. The results are shown in Fig. 5 and Table.

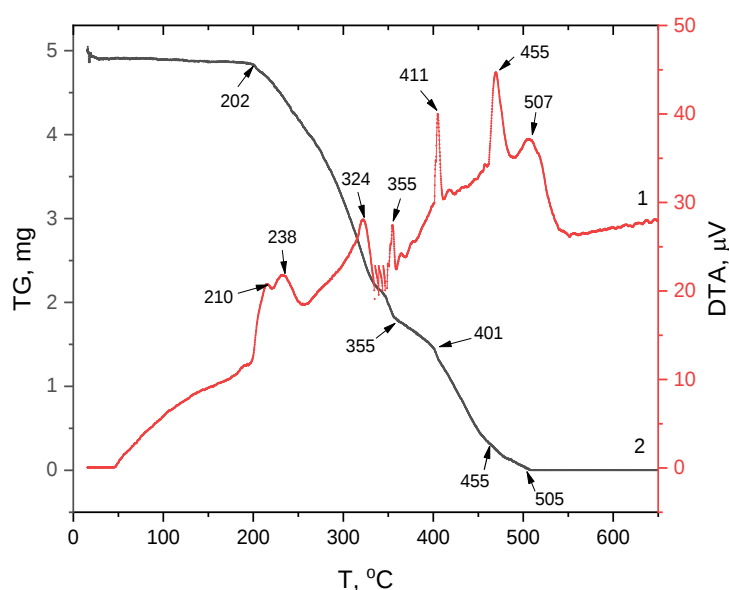


Fig. 6. Derivatogram of a lithium lubricant sample: 1 - curve of differential thermal analysis, 2 - thermogravimetry curve

As shown in Fig. 5, the corrosion rate of the developed thixotropic compositions decreases with an increase in the amount of fatty acid aminoamide in their composition. Still, when the concentration reaches 2.0 % by weight, this value practically does not change. Therefore, introducing fatty fatty acid aminoamide in larger quantities does not significantly change the antioxidant properties of the finished lubricant.

Differential thermal and thermogravimetric analyses of lubricant

The derivatographic analyses showed the degree of thermal stability of the lithium lubricant sample 1. The curve of differential thermal analysis (DTA) (Fig. 6, curve 1) shows exothermic peaks at 324 °C, 411 °C, 455 °C, and 507 °C, which characterize the thermal oxidation destruction of the dispersion medium and the dispersed phase of lithium lubricant. The thermogravimetric analysis (TGA) curve (Fig. 6, curve 2) shows that the lubricant sample remains thermally stable up to 195 °C, with almost no mass loss, which indicates high resistance of the lubricant composition to thermal transformations. When the temperature rises to 200-202 °C, intensive mass loss begins due to chemical decomposition and evaporation of the dispersion medium. Upon reaching a temperature of 512-550 °C, any energy effects disappear due to the complete thermal decomposition of the lubricant sample.

The dripping point at which the lubricant changes from a plastic solid to a liquid state is 207 °C, 204 °C, and 200 °C, respectively (Table). Thus, the upper-temperature limit for the developed lithium lubricant LiWFO according to derivatographic studies, dripping point, and calculations is 150 °C.

Summarising the results obtained, it can be stated that the objective has been achieved. The proposed lubricant composition LiWFO is superior in some respects to the prototype Li12oSt lubricant, and the optimal ratio of the new lubricant compositions ensures the manufacturability of production and their high technical and economic characteristics during operation.

Conclusion

The use of lithium soaps of hydroxoacids of waste food oil as a lubricant thickener and the introduction of fatty acid aminoamides of oils as an antioxidant additive into the composition of lubricants made it possible to obtain a plastic (lithium) lubricant characterized by improved protective and tribological characteristics, increased stability to oxidation and mechanical action and not inferior to lithium lubricant based on an industrial analog of 12-hydroxystearic acid.

The properties of the resulting lubricant make it possible to predict its long service life in components and mechanisms and the prospects for using the components used in lubricant formulations.

References

1. Jopen M., Degen P., Henzler S., Grabe B., Hiller W., Weberskirch R. Polyureathickened lubricating grease - the effect of degree of polymerization on rheological and tribological properties. *Polymers*, 2022, **14**(4), 795–815.
2. Bodachivska L.Yu. Biodegradable surfactants from side streams of the vegetable oils production in technical systems. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2022, **6**, 3–11.
3. Chen C., Liu Y., Tang Q., Xu H., Tang M., Li X., Dong J. Tribological and rheological performance of lithium grease with poly- α -olefin and alkyl-tetralin as base oils. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2023, **56**, 180–192.
4. NLGI Lubricating Grease Production Survey Report - 2022. Chuck Coe. 2023, 17. <https://www.nlgi.org/wp-content/uploads/2023/06/2333-Coe-Production-Survey>
5. Lithium grease market - global outlook and forecast 2022–2027. <https://www.arizton.com/market-reports/lithium-grease-market>

6. Patent 115752 Ukraine. C10M 169/00, C10M 145/00. Zheleznyi L.V., Pop G.S., Bodachivskyi I.S., Safronov O.I. Plastic grease. 2017.
7. Bodachivska L.Yu. Sidestreams from the vegetable oil production as feedstock for surfactants and their derivative technical systems. *Catalysis and Petrochemistry*, 2021, **31**, 55–61.
8. Li, W., Wang X. Bio-lubricants derived from waste cooking oil with improved oxidation stability and low-temperature properties. *Journal of Oleo Science*, 2015, **64**(4), 367–374.
9. Kurańska M., Benes H., Polaczek K., Trhlikova O., Walterova Z., Prociak A. Effect of homogeneous catalysts on ring opening reactions of epoxidized cooking oils. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **230**, 162–169.
10. Kukana R., Jakhar O.P. An appraisal on enablers for enhancement of waste cooking oil-based biodiesel production facilities using the interpretative structural modeling approach. *Biotechnol Biofuels*, 2021, **14**, 213.
11. Orjuela A., Clark J. Green chemicals from used cooking oils: trends, challenges, and opportunities. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2020, **26**, 100369.
12. Mannu A., Garroni S., Porras J.I., Mele A. Available technologies and materials for waste cooking oil recycling. *Processes*, 2020, **8**(3), 366.
13. Nascimento L., Ribeiro A., Ferreira A., Valério N., Pinheiro V., Araújo J., Vilarinho C., Carvalho J. Turning Waste Cooking Oils into Biofuels - Valorization Technologies: A Review. *Energies*, 2022, **15**(1), 116.
14. Sharma P., Usman M., Salama E.-S., Redina M., Thakur N., Li, X. Evaluation of various waste cooking oils for biodiesel production: A comprehensive analysis of feedstock. *Waste Management*, 2021, **136**, 219–229.
15. Singh D., Sharma D., Soni S.L., Inda C.S., Sharma S., Sharma P.K., Jhalani A. A comprehensive review of biodiesel production from waste cooking oil and its use as fuel in compression ignition engines: 3rd generation cleaner feedstock. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **307**, 127299.
16. Hosseinzadeh-Bandbafha H., Li Ch., Chen X., Peng W., Aghbashlo M., Lam S.Sh., Tabatabaei M. Managing the hazardous waste cooking oil by conversion into bioenergy through the application of waste-derived green catalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **424**, 127636.
17. Meza A. Guidelines for Selecting High-temperature Lubricants. *Machinery Lubrication*, 2016, November - December, 28–32. <https://www.machinerylubrication.com/Read/30674/high-temperature-lubricants>

Надійшло до редакції 26.03.2025

Мастильні матеріали на основі синтезованого емульгатора-стабілізатора

Лариса Ю. Бодачівська ¹, Олег І. Сафронов ¹, Ірина О. Венгер ¹, Артем Ю. Верба ²

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

² ТОВ «НВО «Іноваційні технології і системи»
вул. Жмеринська, 1, Київ, 03148, Україна, e-mail: info@itis.com.ua

Синтезовано гідроксильовані жирні кислоти шляхом проведення епоксидування ненасичених жирних кислот відпрацьованої харчової олії з наступним гідролізом за ацилгліцериновим угрупованням та оксирановими кільцями. Аміноаміди жирних кислот олій синтезували епоксидуванням відпрацьованої харчової олії з наступним розкриттям оксиранового циклу і трансамідуванням ацилгліцеринів діетаноламіном. Застосування літєвих миль гідроксокислот відпрацьованої харчової олії як емульгатора-стабілізатора, який виконує функцію загусника мастил та введення до складу мастил аміноаміду жирних кислот олій як антиокиснювального додатка дозволило одержати пластичне (літєве) мастило. Досліджено фізико-хімічні властивості мастила та проведено порівняльний аналіз їх показників якості з мастилом на основі 12-гідроксистеаринової кислоти. Розроблене літєве мастило характеризується покращеними захисними та трибологічними характеристиками, підвищеною стабільністю до окиснення та механічної дії, не викликає корозію кольорових металів й не поступається літєвому мастилу на основі промислового аналога 12-гідроксистеаринової кислоти. Пластичне мастило призначене для вузлів тертя машин і механізмів. Властивості одержаного мастила дають змогу прогнозувати тривалий строк його експлуатації в вузлах і механізмах та перспективність застосування використаних компонентів в рецептурах мастильних композицій. Дані дослідження дозволяють з одного боку замінити імпортовані компоненти для виробництва загусника мастил, а з іншого – розв'язати проблему утилізації побічних продуктів олієжирового виробництва.

Ключові слова: вторинна жирова сировина, емульгатор-стабілізатор, антиокиснювальний додаток, літєве мастило

UDC 665.76; 661.185

<https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.121>

Microstructure of complex lithium lubricants

Larysa Yu. Bodachivska ¹, Iryna O. Venger ¹, Artem Yu. Verba ²

¹ V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

1 Academica Kukhara Str., Kyiv, 02094, Ukraine, e-mail: bodach@ukr.net

² "RMA "Innovative Technologies and systems" LLC

1 Zhmerinskaya Str., Kyiv, 03148, Ukraine, e-mail: info@itis.com.ua

This work presents the results of studies of the microstructure and properties of lubricant samples based on synthesized complex lithium soaps of hydroxylated fatty acids from of waste food oil as a lubricant thickener. The results of scanning electron microscopy confirmed the differences in the peculiarities of the formation of the structural framework of lubricants depending on their composition, thickener concentration, complexing agents, and heat treatment temperature. It was determined that it is the lubricant thickener that binds the dispersion medium through intermolecular interaction, forms a three-dimensional interwoven microstructure, and gives the lubricant improved rheological and volumetric-mechanical properties. Complex lithium soap is more structured than simple lithium soap, although both are formed by a connected three-dimensional mesh microstructure. It has been shown that the rheological and operational properties of lubricant can be improved by using various complexing agents. The lithium complex lubricant samples are characterized by the maximum thickening effect and have lower effective viscosity values at minus 30 °C. With an increase in the concentration of the thickener, the effective viscosity of lithium complex lubricants increased, but the indicators of mechanical stability and drop point remained almost unchanged. It was found that the optimum heat treatment temperature for complex lithium lubricant is 220 °C. If the heat treatment temperature of the lubricant was exceeded, for example, at 240 °C, the microstructure of the complex lithium soap was destroyed, which led to a deterioration in viscosity and colloidal stability. The established rheological, volume-mechanical, and temperature regularities of the structure formation of the dispersed phase of lubricants can be used to select rational modes of obtaining complex lithium lubricant compositions intended for use in friction units of modern machines and mechanisms.

Keywords: lubricant thickener, microstructure, rheology, mechanical stability, complex lithium lubricants

Introduction

Modern advanced technology places stringent requirements on lubricant developers. Lubricants have to withstand friction units' overheating, stay on surfaces at high speeds, not leak out of bearings, not cause metal corrosion, and protect them from the harmful effects of various factors. Lubricants with a wide range of operating temperatures and those that work in the presence of moisture are increasingly in demand. Lithium lubricants (simple and complex) fully meet these requirements.

Lithium lubricants consist of a base oil (mineral or synthetic) and a lithium soap thickener, which is obtained by direct saponification (in situ) of usually stearic/monohydroxystearic acid, as well as various natural fats and synthetic fat substitutes [1]. Lithium lubricants are classified as multipurpose lubricants. They are water-resistant, characterized by good mechanical and thermal stability, a wide range of application temperatures, suitable for lubricating most friction units of industrial equipment and vehicles, and provide long-term protection against oxidation, corrosion, extreme temperatures, and wear.

Lithium complex lubricant (cLi) is an improved version of lithium lubricant, which includes a thickener based on lithium complex. Complex lithium soap (cLi-soap) is a product of cocrystallization of Li-soap of high molecular weight fatty acids and Li-salts of low molecular weight organic and inorganic acids [1]. Lubricants based on cLi-soaps are characterized by improved antioxidant, mechanical and thermal stability, and anti-wear characteristics compared to simple lithium lubricants. Their dropping point exceeds 230 °C. Complex Li-lubricants are durable, and stable and are most often

used to fill friction units for the entire period of their operation. They are ideal for high-temperature, low-temperature, and highly loaded industrial applications such as bearings, gears, and heavy machinery.

The authors of [1, 2] showed that the main component of cLi-soaps is monohydroxycarboxylic acids with a different arrangement of the hydroxyl group in the hydrocarbon radical of the acid about the carboxylic group – 12-HoSt, obtained as a result of hydrogenation of castor oil; 6-HoSt, synthesized by free radical addition of cyclohexane to α -oleic acid; 9(10)-HoSt, obtained by hydroxylation of oleic acid; 6-HoSt, synthesized by the free radical addition of cyclohexane to α -olefins followed by oxidation of 2-alkylcyclohexanol, accompanied by ring breakage. The complexing agent was dicarboxylic acids (H_2Dc): azelaic acid (H_2Az), adipic acid (H_2Ad), sebacic acid (H_2Se), or hydroxybenzoic acid in combination with boric acid in cLi-soap. Mineral and synthetic base oils, which differ in viscosity, aniline point, and other physical and chemical characteristics, were used as dispersion media. Also in these works, the optimal values of the molar ratio of cLi-soaps and dicarboxylic acids are given. It is noted that an increase in the proportion of H_2Dc reduces the thickening ability of cLi-soap, decreases the drop point, and worsens the rheological characteristics of cLi-lubricants and their microstructure.

Lithium complex lubricant is the most common lubricating grease in the high-end lubricant market. Lithium complex soap holds base oil by intermolecular interaction and shows the entangled fiber structure, where its composition and structure influences the rheological properties [3]. Yeong et al. [4] found the yield stress and viscosity of lithium lubricant increase as the increase of thickener concentration, as well as storage modulus, attributing to the high volume fraction of thickener concentration results in a stronger gel network. Delgado *et al.* [5, 6] found that the soap fiber shows higher physical entanglement with the increase of soap concentration, and the relative elastic characteristics increases with the decrease of base oil viscosity due to the lower viscosity of base oil increase the affinity for the soap.

Investigations at the Competence Center of Tribology Mannheim show that the lubricant service life for roller bearing lubrication, even at high temperatures, does not only depend on classic oil aging. In numerous roller bearing tests and by means of rheological measurements, it could be shown that the loss of the lubricating effect is a consequence of the change in the thickener structure. The fiber structure and the inner network are of the greatest importance for the lubricating properties of soap greases [7]. Adhvaryu et al. investigated the change in the fiber structure of lubricating greases as a function of antioxidants. Unsaturation and fatty acid chain length of soap molecule dictate the fiber shape and distribution, which can be translated to hardness, thermo-oxidative stability, shear stability, water tolerance, and other important properties of grease [8]. They define the breakdown of the structure as damage to the lubricating properties. Couronne and Vergne found that the fiber length is shortened by thermal aging [9]. Gonçalves et al. found also that the thickener matrix changes with thermal aging [10]. Shen et al. investigated the thickener structure of a lithium–calcium thickened grease and also showed that the network structure is gradually destroyed with a longer thermal aging time and that the stability of the grease structure decreases significantly [11].

Hodapp *et al.* [12] noted that the type and viscosity of the base oil does not affect the absolute value of the complex viscosity and the shape of the filaments formed by this thickener. The complex viscosity of the lubricants only depended on the thickener concentration. High-frequency shear modulus data, however, indicated that the thickener lithium 12-hydroxystearate formed stiffer networks/filaments in poly- α -olefins than in mineral oils. As expected, the viscosity increased with increased thickener

concentrations, but microscopy and high-frequency rheometry revealed that the thickness, length, and stiffness of the individual filaments did not change. In mineral oil, the 12-hydroxystearate thickeners yielded higher viscosity than the corresponding stearates with the same metal ion. The filamentous lithium thickeners created stronger networks than the roundish aggregates formed by magnesium and zinc stearate.

Saatchi *et al.* [13] investigated the mechanism of oil release from the lithium complex in soap and nonsoap thickeners of greases. It is assumed that the leakage occurs from the viscous flow of unbound oil in the porous structure made of the effective media (the region surrounding the thickener particles).

Zhang *et al.* [14] investigated on microstructure, friction and rheology of four lithium greases formulated with four different base oils (paraffinic oil, naphthenic oil, poly- α -olefin and polyol ester). It was found that naphthenic oil-based grease exhibited the best colloidal stability. Lithium fibers in polyol ester-based lubricant showed a relatively flat network compared to the three-dimensional entangled structure of the other three greases. Tribological performance of greases differed from their corresponding base oils, which might be attributed to the different microstructure of lithium soap fibers. Three-dimensional entangled structure was more suitable for friction-reducing than flat network structure. Moreover, noise test revealed that naphthenic oil-based lubricant was suitable for low-noise bearing lubrication. This study provided fundamental guidance for the selection of base oil which is beneficial for the development of high-performance lubricant products.

In industrial production, the selection of raw materials is often based on the criteria of availability and cost. Aromatic, alicyclic, and aliphatic amines with up to 20 carbon atoms in the hydrocarbon chain are commonly used to make lithium greases. Lithium soaps are obtained by saponification of 12-hydroxystearic acid with LiOH and organic acids [1, 3]. In works [15-18], hydroxylated fatty acid soaps based on vegetable oils or secondary fatty raw materials were synthesized, and thixotropic systems with improved performance characteristics were developed.

Therefore, the purpose of this work is to obtain samples of complex lubricants based on synthesized lithium soaps of hydroxylated fatty acids from waste food oil and to study the effect of the microstructure of these samples on rheological and volumetric-mechanical properties.

Experiment

Waste food oils (WFO), a sample provided by a local catering establishment, were used as an alternative source of secondary fatty acids. 99.5 % potassium iodide, 35 % hydrogen peroxide, 99.8 % sodium hydroxide, 99 % lithium hydroxide, 13 % hydrochloric acid, 12-hydroxystearic acid, 99.8 %, 99.5 % diethanolamine, 99.8 % formic acid, 99.7 % adipic acid, 99.6 % sebacic acid were purchased from Chemlaborreactiv (Ukraine).

Samples of complex lithium lubricants were evaluated according to the following indicators penetration (ISO 2137), dropping point (ASTM D 2265), colloidal stability (GOST 7142, method A), viscosity (GOST 7163). The scanning electron microscopy (SEM) images were taken using brand appliance CAMSCAN.

Hydroxylated fatty acids were synthesized by epoxidation of unsaturated fatty acids of waste food oil followed by hydrolysis by acylglycerol grouping and oxirane rings. Fatty acid aminoamides of waste food oils were synthesized by epoxidation of oils followed by the opening of oxirane cycle and transamidation of acylglycerols with diethanolamine according to the method described in patent [15].

Results and Discussion

A complex lithium lubricant is a highly structured colloidal-dispersed system in which the internal dispersed phase, a thickener based on a lithium complex (complex lithium soap), binds the dispersion medium (mineral or synthetic oils) into a single system. Complex lithium soap (cLi-soaps) is a product of cocrystallization of cLi-soap of high molecular weight fatty acids and Li-salts of low molecular weight organic and inorganic acids [1]. Indeed, having a polar hydrophilic component and a developed nonpolar lipophilic part, the thickener is actively concentrated at the interface of two mutually insoluble phases, reducing the surface or interfacial tension.

Chemical modification of waste food oils was carried out to obtain an emulsifier-stabilizer as a thickener for lubricants – saponified hydroxylated fatty acids (WFO- OH) a solution of lithium hydroxide. The WFO hydroxy acids were synthesized by epoxidation of unsaturated fatty acids (oleic, linoleic, linolenic, erucic) or their mixture, which is part of used food oils, followed by hydrolysis by acylglycerol groups and oxirane rings [15].

Using WFO- OH , samples of complex lithium lubricants (cLi-lubricants) based on a base oil of group IV according to the API (American Petroleum Institute) classification with a viscosity of $9.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ at 100°C were made. The complex lithium lubricant is manufactured according to the conventional technology containing lithium fatty acid soaps [1, 15] and includes the following steps synthesis of hydroxylated fatty acids of WFO; production of lithium soaps of hydroxylated fatty acids (saponification of hydroxylated fatty acids with lithium hydroxide solution) in the base oil environment; introduction of a complexing agent (adipic acid (H_2Ad) or sebacic acid (H_2Se); dehydration of the resulting oil-soap mixture; thermomechanical treatment of the mixture and its cooling; homogenization of the lubricant.

By the above technology, using the appropriate raw materials, a sample of simple lithium lubricant without a complexing agent (sample 1) and samples (2, 3, 4, 5) of complex lithium lubricant with the following content, % wt.: lithium soaps of hydroxy acids of oils – 15.0, synthetic oil – the rest, heat treatment temperature 220°C (sample 1); complex lithium soap of hydroxy acids of oils (complexing agent H_2Se) – 20.0, synthetic oil – the rest, heat treatment temperature 220°C (sample 2); complex lithium soap of hydroxy acids of oils (complexing agent H_2Ad) – 20.0, synthetic oil – the rest, heat treatment temperature 220°C (sample 3); complex lithium soap of hydroxy acids of oils (complexing agent H_2Se) – 20.0, synthetic oil – the rest, heat treatment temperature 240°C (sample 4); complex lithium soap of hydroxy acids of oils (complexing agent H_2Se) – 22.0, synthetic oil – the rest, heat treatment temperature 220°C (sample 5).

Table 1 presents the results of the rheological and bulk-mechanical properties of lithium lubricant samples. The obtained cLi-lubricants samples are characterized, first of all, by high thermal stability, which confirms the value of the dropping point. The dropping point is the temperature at which a thixotropic system passes from a plastic solid to a liquid state. A lubricant is high-temperature if at least one of the following requirements is met: its dropping point is higher than 250°C , and the temperature limit of application is higher than 150°C [19]. The obtained samples of cLi-lubricants (2, 4, 5) are characterized by a higher dropping point than sample 1 of a simple lithium lubricant. Table 1 presents the results of studies on the mechanical stability of lubricants.

Mechanical stability – the ability of a lubricant to resist mechanical stress and restore lost volumetric and mechanical properties – is one of the most important parameters for assessing the operational properties of lubricants [1]. Lubricant, which quickly breaks down and is poorly restored

after stress relief, leaks from bearings, axle boxes, *etc.*, causing dry friction and overheating. Mechanical stability is largely determined by the properties and concentration of the thickener, as well as the stability of its structural framework, which is manifested in the magnitude of the bonding forces between its individual components.

Table 1. Properties of samples of lithium lubricants

Sample No.	Samples of complex lithium lubricants	Properties of samples of complex lithium lubricants					
		Dropping point, °C	Penetration at 25 °C, m·10 ⁻⁴			Colloidal stability, % of extracted oil	Effective viscosity at -30 °C and strain-rates 10 s ⁻¹ , Pa·s
			After 60 double strokes (P ₁)	After 10,000 doubles strokes (P ₂)	Mechanical stability, change (ΔP)		
1	Sample 1	204	240	260	20	13.4	1138
2	Sample 2	>250	256	274	18	14.2	800
3	Sample 3	213	212	236	24	16.6	–
4	Sample 4	250	268	289	21	16.2	890
5	Sample 5	>250	242	258	16	12.6	989

The criterion for mechanical stability is the change in the penetration index of the lubricant after prolonged mechanical destruction ($P_2 - P_1 = \Delta P$). According to ISO 2137, the lubricants were subjected to destruction in a standard penetrometer mixer. P_1 was determined after 60, and P_2 after 10,000 double strokes.

The change in the state of the lubricant (ΔP) characterizes the stability of its structural framework: for $\Delta P < 30$ – mechanical stability is excellent, for $\Delta P = 30 \div 60$ – good, for $\Delta P = 61 \div 100$ – satisfactory, for $\Delta P > 100$ – unsatisfactory [20]. The data in Table 1 indicate that cLi-lubricants have high mechanical stability (ΔP does not exceed 24 units).

Viscosity is the most important operational characteristic that determines the conditions for filling the lubricant into the friction units at low temperatures and affects the starting torque of the bearings. For lithium lubricant samples, the viscosity at a temperature of minus 30 °C and an average strain rate gradient of 10 s⁻¹ is Li-lubricant (sample 1) 1138 Pa·s, cLi-lubricants (samples 2, 4-5) is within 800-989 Pa·s (Table 1). The results show that cLi-lubricants have a lower viscosity compared to simple lithium lubricant.

Figs. 1-4 shows the morphological characteristics of Li-lubricant and cLi-lubricants samples with different component compositions. The formation of the structural framework of lubricants occurs due to the formation of hydrogen bonds between the molecules of the thickener and the dispersion medium [21]. In the process of emulsification, in the manufacture of lubricant compositions, the thickener molecules form reverse micelles in the form of fibers [1]. The fibers, colloidally suspended in the base oil, collide and entangle together, forming a connected three-dimensional mesh microstructure that holds the dispersion medium, as confirmed by SEM images. This microstructure affects the rheological and bulk-mechanical properties of the lubricants.

The results of scanning electron microscopy confirmed differences in the features of the formation of the structural framework of the lubricant thickener depending on its composition, concentration, complexing agents, and the temperature of the lubricant heat treatment. The dispersed phase of lubricants based on lithium soaps of hydroxylated fatty acids and based on complex lithium soaps of hydroxylated fatty acids has significant differences between sample 1 (Fig. 1 a), and sample 2

(Fig. 1 b). Complex lithium soap is more structured than simple lithium soap, although both are formed by entangled fibers. With the same soap concentration in the lubricant, the number of fibers in complex lithium soap is many times greater. This explains the better rheological and operational properties of complex lithium lubricants (Table 1).

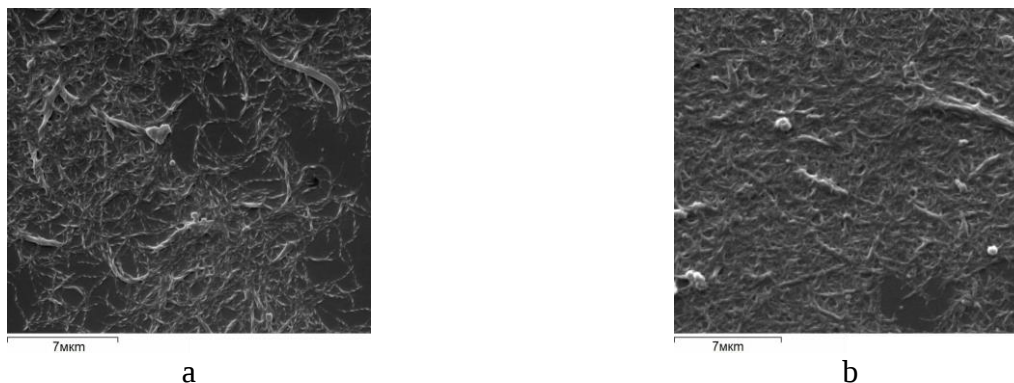


Fig. 1. Microstructure of lithium lubricants: a) simple lithium lubricant; b) complex lithium lubricant

Adipic acid and sebacic acid were used as complexing agents in the preparation of complex lithium soap. Accordingly, the cLi-lubricant samples: sebacic acid - H_2Se (sample 2, 4, 5), adipic acid - H_2Ad (sample 3). One of the main indicators confirming the presence of a lithium complex in the lubricant is the high dropping point, over 250 °C, compared to simple lithium lubricants (sample 1), in which the dropping point is over 180 °C [1]. Therefore, according to the data in Table 1, it can be concluded that when the complexing agent H_2Se (sample 2, 4, 5) is introduced into the thickener composition, a complex molecular complex is formed between the salts obtained during saponification. However, when the complexing agent H_2Ad (sample 3) is introduced into the thickener composition, a mixture of dilithium and lithium soaps is formed instead of a complex lithium soap. This confirms the conclusions of the authors of the works [1, 15] that complex lithium soap is formed when a dicarboxylic acid with a chain length of at least 9 carbon atoms is introduced into the thickener, and in adipic acid, the chain length consists of 8 carbon atoms.

The maximum thickening effect of the dispersed phase of the lubricant upon introduction of H_2Se is explained by the structural features of the formed complex lithium soap. Indeed, in Fig. 1 b we observe that sample 2 of complex lithium lubricant with H_2Se complexing agent has a more structured intertwined three-dimensional mesh microstructure, which provides better binding of the dispersion medium and better colloidal stability, lower rheological properties (Table 1).

As can be seen from the SEM images (Fig. 2 a, b), changing the heat treatment temperature of the lubricant leads to the formation of different types of microstructure. At high temperatures of heat treatment of cLi-lubricant (240 °C), an amorphous dispersed phase is formed (sample 4), capable of retaining the dispersion medium in its cavities (Fig. 2 a). This is confirmed by the high values of viscosity and colloidal stability indicators. At a heat treatment temperature of cLi-lubricant 220 °C (sample 2), a strong, bonded three-dimensional mesh microstructure of the thickener is formed, the thickening ability of the dispersed phase, the dropping temperature, penetration, colloidal stability, and rheological properties are improved (Table 1).

To determine the effect of thickener concentration on rheological characteristics, we prepared sample 2 cLi-lubricant with a cLi-soap concentration of 20 % and sample 5 cLi-lubricant with a cLi-soap concentration of 22 %. It was found that the viscosity of lubricants increased with increasing

thickener concentration (Table 1). SEM images (Fig. 3) demonstrate that with increasing thickener concentration, there is a gradual development of soap fibers, the number and length of which increase, achieving a structured fibrous microstructure [12]. Sample 5 of the lubricant with a thickener content of 22 % has better colloidal and mechanical stability. The change in the thickener concentration in the lubricant (sample 5) did not affect the dropping point value, but the rheological properties deteriorated with increasing thickener concentration (Table 1).

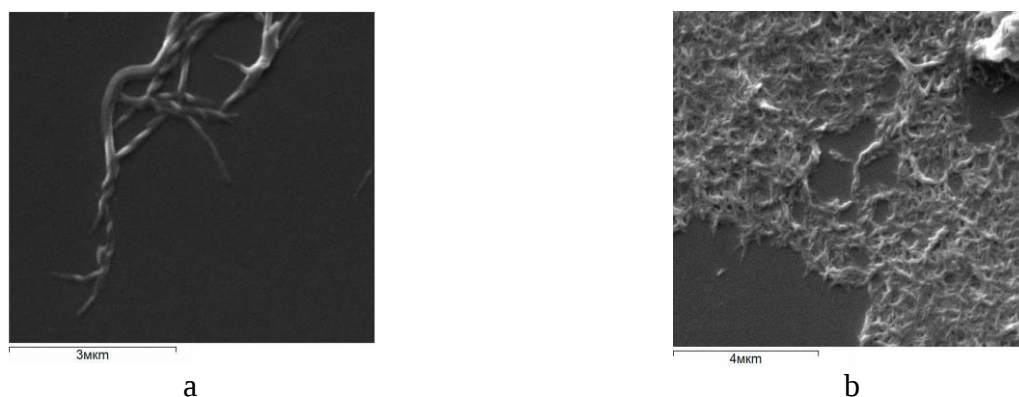


Fig. 2. Microstructure of complex lithium lubricants at different heat treatment temperatures: a) 240 °C; б) 220 °C

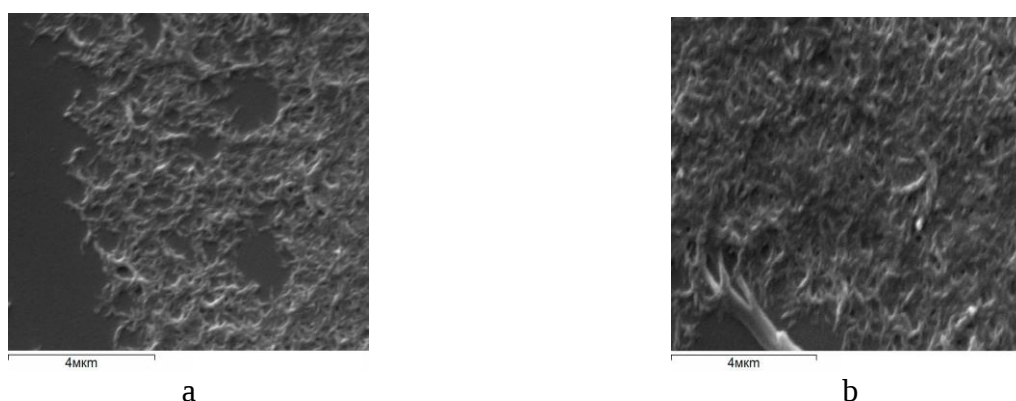


Fig. 3. Microstructure of complex lithium lubricants at different thickener concentrations, %: a) 20%; б) 22%

Thus, the rheological and volumetric-mechanical properties of lubricants depend on the bound three-dimensional mesh microstructure of the dispersed phase. This complex molecular complex manifests in the magnitude of the bonding forces between its components. The formation of a stable structural framework of lubricants depends on the optimal composition, concentration of thickener, complexing agents, and heat treatment temperature. Otherwise, instead of complex lithium lubricants, a simple mechanical mixture is formed.

It has been determined that the maximum thickening effect of the dispersed phase, lower values of the effective viscosity at minus 30°C, an increase in the drop point, and a stable structural framework of the complex lithium lubricant are provided by the introduction of a complexing agent such as sebacic acid. The optimum concentration of the thickener is 20-22 %, but increasing the concentration led to an increase in the effective viscosity of the lubricants, while the indicators of mechanical stability and drop point remained almost unchanged. The optimum heat treatment temperature for complex lithium lubricant is 220 °C. If the heat treatment temperature of the lubricant was violated, the microstructure of the complex lithium soap was destroyed, which led to a deterioration in viscosity and colloidal stability.

It was found that complex lithium soap is more structured than simple lithium soap, although both are formed by a connected three-dimensional lattice microstructure.

Conclusion

The use of lithium soaps of hydroxylated fatty acids from waste food oil and the introduction of a complexing agent made it possible to obtain a complex molecular complex, a complex lithium soap - a bound three-dimensional mesh structure with tangled soap fibers that retains the base oil in the lubricant and gives the lubricant appropriate performance characteristics.

The established rheological, volume-mechanical, and temperature regularities of the structure formation of the dispersed phase of lubricants can be used to select rational modes of obtaining complex lithium lubricant compositions intended for use in friction units of modern machines and mechanisms.

References

1. Ishchuk Yu.L. Composition, structure and properties of greases. Kiev: Naukova dumka, 1996. 514 p
2. Donahue C.J. Lubricating Grease: A Chemical Primer. *Journal of Chemical Education*, 2006, **83**(6), 862–869.
3. Guanlin R., Changjiang Z., Siyuan W., Xiaoqiang F., Yong H., Guanghu J. Improving the rheological and tribological properties of lithium complex grease via complexing agent. *Tribology International*, 2022, **175**, 107826.
4. Yeong S.K., Luckham P.F., Tadros Th.F. Steady flow and viscoelastic properties of lubricating grease containing various thickener concentrations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, **274**, 285–293.
5. Delgado M.A., Sánchez M.C., Valencia C., Franco J.M., Gallegos C. Relationship Among Microstructure. Rheology and Processing of a Lithium Lubricating Grease. *Chemical Engineering Research and Design*, 2005, **83**(9), 1085–1092.
6. Delgado M.A., Valencia C., Sánchez M.C., Franco J.M., Gallegos C. Influence of Soap Concentration and Oil Viscosity on the Rheology and Microstructure of Lubricating Greases. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45**(6), 1902–1910.
7. Grebe M., Ruland M. Influence of Mechanical, Thermal, Oxidative and Catalytic Processes on Thickener Structure and Thus on the Service Life of Rolling Bearings. *Lubricants*, 2022, **10**(5), 77.
8. Adhvaryu A., Sung C., Erhan S.Z. Fatty acids and antioxidant effects on grease microstructures. *Industrial Crops and Products*, 2005, **21**(3), 285–291.
9. Couronne I., Vergne P. Rheological Behavior of Greases: Part II-Effect of Thermal Aging, Correlation with Physico-Chemical Changes. *Tribol. Trans.*, 2000, **43**, 788–794.
10. Gonçalves D., Graça B., Campos A.V., Sea-bra J., Leckner J., Westbroek R. Formulation, Rheology and Thermal Ageing of Polymer Greases - Part I: Influence of the Thickener Content. *Tribol. Int.* 2015, **87**, 160–170.
11. Shen T.J., Hu M.H., Liu R.G., Liu Q.L. The Influence of Static Thermal Degradation on Microstructure and Rheological Properties of Lithium-Calcium Base Grease. *Tribology*, 2011, **31**, 581–586.
12. Hodapp A., Conrad A., Hochstein B., Jacob K.H., Willenbacher N. Effect of Base Oil and Thickener on Texture and Flow of Lubricating Greases: Insights from Bulk Rheometry, Optical Microrheology and Electron Microscopy. *Lubricants*, 2022, **10**(4), 55.
13. Saatchi A., Shiller P.J., Eghtesadi S.A., Liu T., Doll G.L. A Fundamental Study of Oil Release Mechanism in Soap and Non-soap Thickened Greases. *Tribol. Int.*, 2017, **110**, 333–340.
14. Zhang E., Li W., Zhao G., Wang Z., Wang X. A Study on Microstructure, Friction and Rheology of Four Lithium Greases Formulated with Four Different Base Oils. *Tribology Letters*, 2021, **69**(3), 98.
15. Patent 115752 Ukraine. C10M 169/00, C10M 145/00. Zheleznyi L.V., Pop G.S., Bodachivskyi I.S., Safronov O.I. Plastic grease. 2017.

16. Bodachivska L.Yu. Modyfikovana zhyrnokyslotna syrovyna dlia mastylnykh kompozytsii. *Current chemical problems:book of abstracts of the VII International (XVII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists*, Ukraine, 2024, 123. [in Ukrainian].
17. Bodachivska L.Yu. Sidestreams from the vegetable oilproduction as feedstock for surfactantsand treir derivative technical systems. *Catalysis and Petrochemistry*, 2021, **31**, 55–61.
18. Bodachivska L.Yu. Use of synthesised ultradispersed substances in technolo- gical systems. *Catalysis and Petrochemistry*, 2024, **35**, 107–115.
19. Hurley S., Cann P.M. Starved Lubrication of EHL Сананфонontacts – Relationship to Bulk Grease Properties. *NLGI Spokesman*. 2000, **64**(5), 28–39.
20. Meza A. Guidelines for Selecting High-temperature Lubricants. *Machinery Lubrication*, 2016, **12**, 28–32.
21. Izsue G., Krafft S.A. Infrared Spectroscopy in the Development and Manufacture of Lubricating Grease. *NLGI Spokesman*, 1988, **67**(8), 165–231.

Надійшла до редакції 26.03.2025

Мікроструктура комплексних літієвих мастил

Лариса Ю. Бодачівська¹, Ірина О. Венгер¹, Артем Ю. Верба²

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

² ТОВ «НВО «Іноваційні технології і системи»
вул. Жмеринська, 1, Київ, 03148, Україна, e-mail: info@itis.com.ua

В даній роботі представлено результати досліджень мікроструктури та властивостей зразків мастил на основі синтезованих комплексних літієвих мил гідроксильованих жирних кислот відпрацьованої харчової олії, як загусника мастил. Результати скануючої електронної мікроскопії підтвердили відмінності в особливостях формування структурного каркасу мастил залежно від їхнього складу, концентрації загусника, комплексоутворюючих агентів та температури термообробки. Визначено, що саме загусник мастила зв'язує дисперсійне середовище за рахунок міжмолекулярної взаємодії, утворює тримірну переплетену мікроструктуру і надає мастилу покращені реологічні та об'ємно-механічні властивості. Комплексне літієве мило більш структуроване, ніж просте літієве, хоча обидва утворені зв'язаною тримірною сітчастою мікроструктурою. Показано, що реологічні та експлуатаційні властивості мастила можна поліпшити за допомогою різних комплексоутворювачів. Зразки мастил на основі літієвого комплексу характеризуються максимальним загущувальним ефектом і мають нижчі значення ефективної в'язкості за мінус 30 °С. Зі збільшенням концентрації загусника ефективна в'язкість комплексних літієвих мастил збільшувалась, але показники механічної стабільності та температури краплепадіння залишались майже без змін. Виявлено, що оптимальна температура термічної обробки комплексного літієвого мастила становить 220 °С. При порушенні температури термічної обробки мастила, наприклад за 240 °С, відбулось руйнування мікроструктури комплексного літієвого мила, що призвело до погіршення показників в'язкості та колоїдної стабільності. Встановлені реологічні, об'ємно-механічні та температурні закономірності структуроутворення дисперсної фази мастил можуть бути використані для вибору раціональних режимів одержання комплексних літієвих мастильних композицій призначених для використання у вузлах тертя сучасних машин і механізмів.

Ключові слова: загусник мастил, мікроструктура, реологія, механічна стабільність, комплексні літієві мастила

**До 75-річчя члена-кореспондента НАН України
Сергія Олександровича Соловйова**



11 квітня 2025 року виповнилося 75 років доктору хімічних наук, професору, члену кореспонденту НАН України, завідувачу відділом каталітичних окисно-відновних процесів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, члену редколегії «Каталіз та нафтохімія» **Сергію Олександровичу Соловйову**.

С.О. Соловйов у 1973 році закінчив хіміко-технологічний факультет Київського політехнічного інституту. З 1976 р. працює в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, пройшовши шлях від інженера, аспіранта до завідувача відділу каталітичних окисно-відновних процесів. Упродовж 2011-2020 рр. обіймав посаду заступника директора з наукової роботи.

Професор Соловйов зробив вагомий внесок у розвиток наукових засад екологічно безпечних хімічних технологій, розвинув теоретичні засади нового наукового напрямку - екологічного каталізу, створення каталізаторів нового покоління, зокрема на носіях стільникової структури, та гетерогенно-каталітичних процесів знешкодження токсичних газових викидів промисловості та автотранспорту, що містять СО, вуглеводні й оксигенати різних класів, озон.

Пріоритетом досліджень С.О. Соловйова в останні роки є структурно-функціональний дизайн нових каталізаторів для одержання водневого палива/синтез-газу шляхом окиснювального риформінгу природного газу (три-риформінгу), комплексної переробки біогазу, конверсії біоетанолу з отриманням 1,3-бутадієну, цінних олефінів та оксигенатів з подвоєнням вуглецевого ланцюга.

С.О. Соловйов – автор понад 230 наукових праць, опублікованих у провідних вітчизняних і зарубіжних фахових виданнях, та 25 патентів. Він підготував 8 кандидатів хімічних наук. Його наукові здобутки відзначено Державною премією України в галузі науки і техніки, премією ім. Л.В. Писаржевського НАН України, відзнаками НАН України «За наукові досягнення», «За професійні здобутки» та «За підготовку наукової зміни».

Редколегія «Каталіз та нафтохімія» та колеги щиро вітають Сергія Олександровича з ювілеєм і зичать йому здоров'я, творчої наснаги, сили та енергії для нових досягнень.

Пам'яті професора Юрія Ігоровича Пятницького



29 травня 2025 року відійшов у вічність відомий вчений в галузі хімічної кінетики і каталізу, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, премій ім. Л.В.Писаржевського та ім. О.І.Бродського Національної академії наук України, кавалер Ордена «За заслуги» III ступеня, головний науковий співробітник Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, доктор хімічних наук, професор Юрій Ігорович Пятницький.

Наукова діяльність Юрія Ігоровича нерозривно пов'язана з Інститутом фізичної хімії, де він працював з 1960 року і пройшов шлях від інженера, аспіранта до завідувача відділу гетерогенного каталізу, головного наукового співробітника Інституту.

Професор Пятницький зробив вагомий внесок у розвиток одного з важливих напрямів фізичної хімії – кінетики та механізму каталітичних реакцій; його роботи увійшли до скарбниці наукових здобутків Інституту, отримали визнання наукової спільноти в Україні та за її межами. Він започаткував цикл фундаментальних досліджень кінетичних закономірностей, механізмів та створення на їх основі ефективних каталізаторів процесів окиснення ароматичних вуглеводнів, зокрема що лежать в основі багатотоннажних виробництв напівпродуктів органічного синтезу. Юрій Ігорович суттєво розвинув теоретичні та експериментальні основи методу конкуруючих гетерогенно-каталітичних реакцій, процесів з нелінійною кінетикою та критичними явищами – множинністю стаціонарних станів, автоколиваннями, нестационарного перебігу гетерогенно-гомогенних реакцій. Значущим є його внесок у розвиток фундаментальних аспектів та розроблення кінетичних моделей синтезу Фішера-Тропша, прямого перетворення метану у вищі вуглеводні та оксигенати, одержання цінних хімічних продуктів з біоетанолу; запропоновано оригінальні підходи до підвищення селективності таких каталітичних процесів. Науковий доробок Ю.І. Пятницького становить понад 300 наукових публікацій у провідних вітчизняних та зарубіжних фахових виданнях, в тому числі 6 монографій, 14 авторських свідоцтв і патентів.

Плідну наукову діяльність Юрій Ігорович поєднував з науково-організаційною роботою завідувача відділу, в складі наукових та оргкомітетів цілого ряду вітчизняних та міжнародних конференцій, при реалізації низки міжнародних проєктів. Протягом багатьох років він був членом вченої ради та спеціалізованої вченої ради Інституту, працював в складі редколегій журналів «Теоретична та експериментальна хімія» і «Каталіз та нафтохімія». Велику увагу приділяв збереженню та примноженню кращих традицій української школи каталізу, підготовці та атестації висококваліфікованих наукових кадрів. Його оглядові наукові праці та навчальні посібники з кінетики каталітичних реакцій будуть завжди актуальні у фаховій підготовці студентів, аспірантів та молодих дослідників.

Світла пам'ять про Юрія Ігоровича Пятницького, талановитого вченого, людину глибокої інтелігентності, світлу, щирі і доброзичливу у взаєминах з колегами, назавжди залишиться в наших серцях, хто працював з ним, навчався у нього та надихався його прикладом патріотичного служіння науці.

Пам'яті професора Марата Ароновича Глікіна

(до 90 – річчя з дня народження)



Марат Аронович Глікін (1935-2021) – відомий український вчений у галузі гетерогенного каталізу та вибухобезпечності хімічних підприємств, доктор технічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України, член Національної екологічної академії наук.



Майбутній видатний вчений народився 21 січня 1935 року в невеликому містечку Чечерськ Гомельської області в простій родині колишнього військового, який пройшов Першу світову війну та домогосподарки. Він був наймолодшим у сім'ї. Два старших брати загинули у Другій світовій війні. Сім'я переживала дуже скрутні часи, двічі довелося переїжджати тому, що будинки згоріли. Спочатку це був рідна хата, потім домівка, де вони оселились після переїзду у Свердловську область. Сім'я вимушена була повернутись до Гомельщини, де він закінчив середню школу.

Вищу освіту Марат Аронович отримав у Ленінградському технологічному інституті, який закінчив в 1958 році з відзнакою зі спеціальності технологія синтетичних каучуків. Так почався його науковий та творчий шлях у хімічній промисловості.

Відповідно до розподілу, він приїхав до Сєвєродонецьку (на той час Лісхімстрой), де й почав свою наукову кар'єру з молодшого наукового співробітника у Лисичанській філії Державного науково-дослідного інституту азотної промисловості і продуктів органічного синтезу. Цей Інститут доволі часто змінював назву до добре відомого Сєвєродонецького ДНДПІ «Хімтехнологія». Там він пройшов шлях від молодшого наукового співробітника до заступника директора з наукової роботи (1988-2002).

З 1966 по 1969 батько також очолював лабораторію з дослідження вибухобезпечності хіміко-технологічних перетворень в Всесоюзному науково-дослідному інституті техніки безпеки в хімічній промисловості у Сєверодонецьку. На той час він підготував та захистив кандидатську дисертацію за тематикою вибухобезпечності хімічних виробництв. Як вмілий організатор, він став засновником першого в Європі полігону, де була можливість проводити дослідження з вибухо- й пожежобезпечності перебігу хімічних перетворень. Наукові дослідження за дисертацією було проведено на даному полігоні. Хімікам-технологам добре відома монографія «Гликин М.А. Эффективность и взрывобезопасность процессов химической технологии. – Киев, 2000», яку було видано накладом усього 250 прим., тому вона стала рідкістю.

Отримавши великий досвід з наукової роботи та вміння практичного мислення батько вирішив поділитися своїми знаннями з молодим поколінням. Він прийшов працювати у Рубіжанську філію Харківського політехнічного інституту (потім Сєверодонецький технологічний інститут, а нині Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля). Шлях у освітньому просторі почався з асистента кафедри технології органічного синтезу (1969-1988) та дійшов до професора кафедри (2002-2021). За цей період Марат Аронович підготував та захистив докторську дисертацію по гетерогенно-каталітичним процесам.



Професор Глікін проводив дослідження у різних наукових напрямках. А саме:

- дослідження процесів горіння в технологічному обладнанні з метою забезпечення вибухобезпечності процесу;
- моніторинг хіміко-технологічних промислових об'єктів країни та світу щодо вдосконалення обладнання та створення нових промислових об'єктів;
- розробка нових процесів для хімічної технології та промислової екології.

Грунтовні результати цих досліджень зробили Марата Ароновича відомим спеціалістом з каталітичних процесів та перебігу вибухобезпечних хімічних перетворень. Він став засновником двох нових технологій: аерозольного нанокаталізу та проведення високоендотермічних процесів з застосуванням рідких високо- й низькотемпературних теплоносіїв.

Основні наукові результати професора Глікіна відносяться до гетерогенного каталізу. Початок роботи й дослідження з гетерогенного каталізу відбулися після надання ним консультацій академіку Г.К. Борескову та професору Е.А. Левицькому щодо теплових процесів у

каталітичному генераторі тепла. Основним питанням було забезпечення вибухобезпечності таких генераторів. В результаті цієї сумісної праці вдалось створити дослідну установку на промисловому підприємстві. Дана установка містила реактор з псевдозрідженим шаром каталізатора. За результатами цих досліджень професор Глікін запропонував більш ефективну нову каталітичну технологію. В світі ця технологія стала відома як аерозольний каталіз.

Перші експерименти було проведено в 1984 році, а перша публікація про аерозольний каталіз в 1998 році. За цей час під керівництвом Марата Ароновича було створено відділ аерозольного каталізу як підрозділ в науково-дослідній частині «Хімтехнології». Проводили постійні дослідження процесів у галузі промислової екології в умовах технології аерозольного каталізу. При детальному дослідженні властивостей нової технології Марат Аронович попросив допомоги у спеціалістів Інститутів з Нідерландів та Німеччини. Вони за допомогою відповідних методів змогли доказати, що в технології аерозольного каталіза присутні частинки каталізатору нанорозміру. З тих самих часів нову технологію стали називати аерозольним нанокаталізом.

Під керівництвом Марат Ароновича було створено декілька лабораторних та 4 дослідні установки з реактором, які працювали з псевдозрідженим шаром. Також була створена дослідно-промислова установка на дослідному заводі ДНДПІ «Хімтехнологія» (нині ТОВ «Хімтехнологія» на території ПрАТ «Сєвєродонецький Азот»). Реактор установки також працював у режимі псевдозрідженого шару. На таких установках було досліджено до 50 індивідуальних хімічних речовин, а також знешкоджено до 30 видів промислових відходів хімічних виробництв. Це була перша дослідна установка з реактором з псевдозрідженим шаром для дослідження процесів гетерогенно-каталітичних процесів за технологією аерозольного нанокаталіза. У проектуванні установки Марат Ароновичу допомагали працівники його наукового відділу, особливо Л.С. Лахманчук, Е.М. Kauffeldt (до заміжжя О.М. Глікіна), Д.О. Кутакова.



Успішність цих досліджень зацікавила багато хімічних підприємств. Одно з таких підприємств мало промислові металомісткі відходи, які важко було утилізувати. Марат Аронович

організував роботу по знешкодженню цих відходів. В результаті була створена друга дослідно-промислова установка знешкодження промислових відходів за технологією аерозольного нанокаталізу. Дана установка була мобільною та створена на ТОВ «Щекіноазот». На цій установці були проведені дослідження щодо знешкодження інших промислових відходів, особливо вибухонебезпечних.

Далі, за консультацією до професора Глікіна звернулася шведська компанія, яка займалась знешкодженням відходів по сумісному проекту з японською компанією. В результаті була створена дослідна аерозольна установка на підприємстві «Katator» (м. Лунд, Швеція). На цій установці були успішно знешкодовані харчові і побутові відходи.



В 2004 р. за консультацією звернулись спеціалісти з ЗАО «Саянськхімпласт». Підприємство базується на виробництві вінілхлориду. На виробництві утворюється багато хлорвмісних промислових відходів. Треба було перетворити їх переважно до хлористого водню, який повертається в рецикл. За успішними результатами лабораторних досліджень, було створено четверту пілотну установку на ЗАО «Саянськхімпласт».



Під керівництвом Марата Ароновича була створена ще одна перспективна технологія переробки продуктів нафто- та вугільної промисловості. Такий процес реалізується з використанням високотемпературного теплоносія. У лабораторних умовах у якості високотемпературного теплоносія було використано розплав звичайної солі NaCl, однак у промислових умовах можна використовувати розплави інших високотемпературних матеріалів, навіть розплави шлакових фракцій нафтопереробних виробництв.

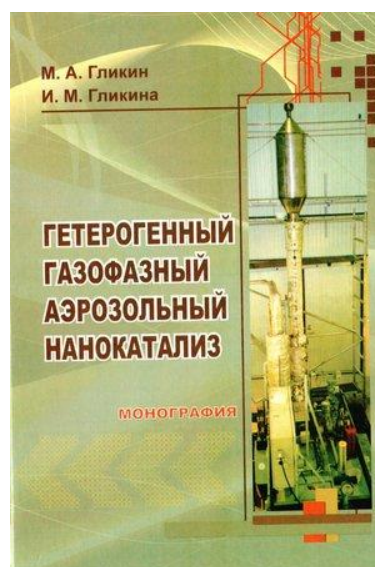
За весь свій науковий і творчий шлях Глікін М.А. опублікував більш ніж 700 наукових матеріалів, з яких більш 600 наукових статей та тез конференцій, отримав близько 30 патентів та 24 авторських свідоцтв.

Під його керівництвом захищено 15 кандидатських та докторська дисертацій.

Професор Глікін був членом редакційної колегії наукових журналів та збірників:

Каталіз та нафтохімія (1994-2021); Хімічна промисловість України (2000-2016); Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (2002-2021).

За все життя Марат Аронович встиг опублікувати свої основні результати у двох монографіях:



Марат Аронович працював до останніх своїх днів і помер 17 вересня 2021 року. Похований професор Глікін на кладовище у с. Воронове на нульовому секторі, де поховані усі визначні люди Сєвєродонецька.

Після початку російської агресії, ми з мамою, собакою та кішками в 2022 році вимушені були спішно виїхати до Чернівців, залишивши в двох квартирах бібліотеку і архіви Марата Ароновича. Тому в цій статті бракує багатьох цікавих фотографій.

У пам'яті колег та знайомих Марат Аронович завжди залишається доброю, ерудованою та щирою людиною, також висококваліфікованим фахівцем у області вибухобезпечності процесів хімічних виробництв та області гетерогенного каталіза та нанокаталіза.

Ірина М. Глікіна

д.т.н., професор кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля

Зміст

SnO ₂ -вмісні каталізатори для перетворення моноцукрів на хімічні продукти з доданою вартістю <i>Світлана В. Прудіус</i>	1
Розробка каталізатора синтезу компонентів моторного палива з вуглецьвмісної сировини <i>Андрій І. Трипольський, Данило С. Фатєєв, Костянтин Є. П'яних, Олена І. Іваненко, Ігор Б. Бичко, Ірина Л. Столярчук, Петро Є. Стрижак</i>	18
Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural on Ukrainian natural zeolites <i>Lyubov K. Patrylak, Serhiy V. Kononov, Stepan O. Zubenko, Anzhela V. Yakovenko, Yuliya G. Voloshyna, Olexandra P. Pertko</i>	33
Two component oxide compositions based on TiO ₂ rutile: ultrasonic treatment, their physicochemical and photocatalytic properties <i>Olena V. Kiziun, Olena V. Sachuk, Valery O. Zazhigalov, Yevhenii V. Zabolotnii, Ludmila Y. Kotynska</i>	44
Catalytic properties of reduced graphene oxide deposited on aluminum and magnesium oxides in acetylene hydrogenation <i>Viktoriia V. Nosach, Igor B. Bychko, Peter Ye. Strizhak</i>	57
Каталітична полімеризація пропіленоксиду <i>Світлана І. Левицька, Олена І. Іншина, Олексій Ю. Зінченко, Ігор В. Щуцький, Володимир В. Брей</i>	67
Конверсія етанолу в <i>n</i> -бутанол на мідьвмісних каталізаторах з розділенням продуктової суміші <i>Анатолій М. Варварін, Світлана В. Прудіус, Олексій Ю. Зінченко, Світлана І. Левицька, Ігор В. Щуцький, Володимир В. Брей</i>	76
On the mechanism of influence of carbon nanoparticle additives on high-temperature oxidation of diesel fuels <i>Volodymyr S. Pylyavsky, Yevhen V. Polunkin, Vitalii O. Yevdokymenko, Tetyana M. Kameneva, Olha O. Haidai, Svitlana L. Melnykova, Yuriy I. Bogomolov</i>	86
Хелатні комплекси Cu(II) з флуоровмісними лігандами: синтез, будова, антиоксидантні та протизносні властивості <i>Віталій О. Євдокименко, Володимир С. Пилявський, Тетяна М. Каменєва, Світлана В. Шишкіна, Ігор І. Герус, Наталія Ю. Хімач</i>	98
Lubricants based on synthesised emulsifier-stabilizer <i>Larysa Yu. Bodachivska, Oleg I. Safronov, Iryna O. Venger, Artem Yu. Verba</i>	109
Microstructure of complex lithium lubricants <i>Larysa Yu. Bodachivska, Iryna O. Venger, Artem Yu. Verba</i>	121
До 75-річчя члена-кореспондента НАН України С. О. Соловйова	130
Пам'яті професора Ю. І. Пятницького	131
Пам'яті професора М. А. Глікіна (до 90-річчя з дня народження) <i>Ірина М. Глікіна</i>	132
Зміст	137

Contents

SnO ₂ -containing catalysts for conversion of monosaccharides to value-added chemical products <i>Svitlana V. Prudius</i>	1
Development of a catalyst for the synthesis of motor fuel components from carbon-containing Feedstock <i>Andriy I. Trypolsky, Danylo S. Fatieiev, Kostyantyn Ye. Pyanykh, Olena I. Ivanenko, Ihor B. Bychko, Irina L. Stolyarchuk, Peter Ye. Strizhak</i>	18
Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural on Ukrainian natural zeolites <i>Lyubov K. Patrylak, Serhiy V. Konovalov, Stepan O. Zubenko, Anzhela V. Yakovenko, Yuliya G. Voloshyna, Olexandra P. Pertko</i>	33
Two component oxide compositions based on TiO ₂ rutile: ultrasonic treatment, their physicochemical and photocatalytic properties <i>Olena V. Kiziun, Olena V. Sachuk, Valery O. Zazhigalov, Yevhenii V. Zabolotnii, Ludmila Y. Kotynska</i>	44
Catalytic properties of reduced graphene oxide deposited on aluminum and magnesium oxides in acetylene hydrogenation <i>Viktoriia V. Nosach, Igor B. Bychko, Peter Ye. Strizhak</i>	57
Catalytic polymerization of propylene oxide <i>Svitlana I. Levytska, Olena I. Inshyna, Oleksii Yu. Zinchenko, Igor V. Shchutskyi, Volodymyr V. Brei</i>	67
Conversion of ethanol to <i>n</i> -butanol on copper-containing catalysts with separating product mixture <i>Anatoliy M. Varvarin, Svitlana V. Prudius, Oleksiy Yu. Zinchenko, Svitlana I. Levytska, Igor V. Shchutsky, Volodymyr V. Brei</i>	76
On the mechanism of influence of carbon nanoparticle additives on high-temperature oxidation of diesel fuels <i>Volodymyr S. Pylyavsky, Yevhen V. Polunkin, Vitalii O. Yevdokymenko, Tetyana M. Kamenieva, Olha O. Haidai, Svitlana L. Melnykova, <u>Yuriy I. Bogomolov</u></i>	86
Chelate complexes of Cu (II) with fluorine-containing ligands: synthesis, structure, antioxidant and antiwear properties <i>Vitaliy O. Yevdokymenko, Volodymyr S. Pylyavsky, Tetyana M. Kamenieva, Svitlana V. Shishkina, Igor I. Gerus, Nataliia Yu. Khimach</i>	98
Lubricants based on synthesised emulsifier-stabilizer <i>Larysa Yu. Bodachivska, Oleg I. Safronov, Iryna O. Venger, Artem Yu. Verba</i>	109
Microstructure of complex lithium lubricants <i>Larysa Yu. Bodachivska, Iryna O. Venger, Artem Yu. Verba</i>	121
To the 75-th birthday of Professor Sergii O. Soloviev	130
In memory of Professor Yuri I. Pyatnitsky	131
In memory of Professor Marat A. Glikin (dedicated to 90th anniversary of birth) <i>Iryna M. Glikina</i>	132
Contents	137

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

Підписано до друку 10.12.2025 р.
Формат 60×84/8, папір офс.
Друк цифровий.
Ум. друк. арк. Тираж 80 екз.
Замовлення №