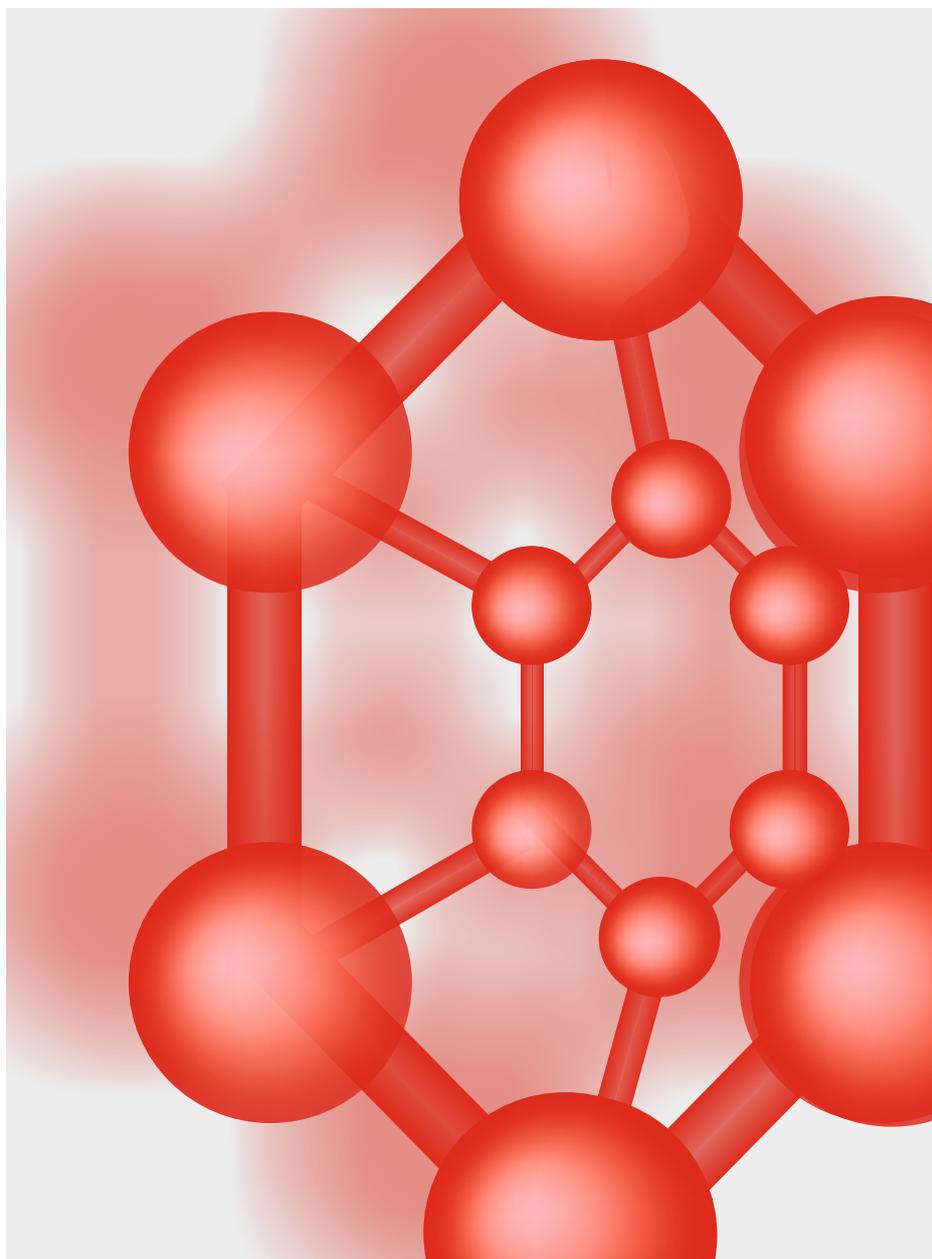


34•2023 ΚΑΤΑΛΙΣ ΤΑ ΗΑΦΤΟΧΙΜΙΑ



КАТАЛІЗ ТА НАФТОХІМІЯ

Збірник заснований в 1994 р.

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

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

Засновники збірника:

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

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

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

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

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

Редакційна колегія

В.В. Брей (головний редактор), С.В. Бойченко, М.М. Братичак, В.О. Зажигалов (заст. головного редактора), О.І. Іваненко, С.Р. Мельник, J. Mrowiec-Białoń, С.М. Орлик, Л.К. Патриляк (заст. головного редактора), Ю.І. Пятницький, J. Ryzkowski, С.О. Соловійов, А.І. Трипольський, К. Fatyeyeva

Відповідальний секретар редакції Н.Ю. Хімач

Адреса редакції: Україна, 02160, Київ-160, Харківське шосе, 50
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України
Телефон/факс +380 44 292-01-39; Е-mail: catpet20@ukr.net

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

УДК 544.47

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

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

Валерій О. Зажигалов

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

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

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

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

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

Вступ

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

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

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

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

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

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

Процеси екологічного окислювального каталізу в газовій фазі

а) Каталізатори на основі вуглецевих матеріалів

Автори роботи [5], про яку було згадано вище, провели дослідження значної кількості вуглецевих матеріалів (ВМ), таких як КАУ, СКН, СКТ, АГ-5, антрацит, в процесах адсорбції сірководню та його окиснення в різних за складом реакційних сумішах. Було встановлено, що за температури 25 °С найбільша кількість сірководню (8.6 %, ваг. H₂S/ваг. ВМ) сорбується вуглицем КАУ (до проскоку), при цьому, як показали дослідження зразку методом РФЕС, фіксується лише один сигнал від елементарної сірки, той час як, наприклад, на вуглиці СКН адсорбція H₂S супроводжується утворенням не тільки сірки, але й окисненням сірководню з формуванням на поверхні сірки, зв'язаної з киснем (+4 та +6). Проведення реакції окиснення сірководню (1 об. % в повітрі) при 200 °С дозволило встановити, що хоча в присутності СКН кількість утвореної сірки зростає до 95 %, однак селективність по сірці складає 89 % (11 % складають SO_x). В той же час, на вуглиці КАУ окиснення протікає практично до утворення лише елементарної сірки (селективність 99.2 %), хоча при цьому кількість перетвореного сірководню була дещо менша (75 %). Різницю між цими вуглецевими каталізаторами підтверджують і дані РФЕС: так на КАУ, після проведення каталітичної реакції, фіксується лише один сигнал, який відповідає S⁰.

В зв'язку з високою селективністю окиснення сірководню на вуглиці КАУ до сірки, в роботі [5] було проведено дослідження впливу каталізаторів на основі КАУ з нанесеними на його поверхню іонами металів (V, Fe, Mo, Mn) на цей процес. Встановлено, що найбільш перспективним каталізатором, є зразок з нанесеним ванадієм, при цьому було показано, що нанесення ванадію відомим мокрим методом з використанням NH₄VO₃ веде до формування каталізатору, окиснення сірководню на якому протікає зі значним утворенням оксидів сірки (селективність 52.4 %), при цьому кількість перетвореного H₂S також знижується у порівнянні

з вихідним носієм. Інші результати були одержані на зразку, синтезованому шляхом прищеплення ванадію на поверхню носія в неорганічному розчиннику при використанні VOCl_3 . Цей каталізатор веде окиснення сірководню зі 100 % селективністю по утворенням елементарної сірки. Таким чином, в роботі [5] було одержано дуже цікаві дані, які було покладено в основу подальших поглиблених досліджень цього процесу в присутності ВМ.

Так, Д.В. Бражником було проведено дослідження окисненого вугілля КАУ в реакції окиснення сірководню [7] та показано, що окиснення ВМ веде до підвищення його активності в цьому процесі, але ще більш позитивно впливає подальша температурна обробка ВМ в аргоні (табл. 1). Після прогріву зразка при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ кількість перетвореного сірководню при кімнатній температурі збільшується в 4 рази, а підвищення температури реакції окиснення H_2S до $180\text{ }^\circ\text{C}$ дозволяє окислити $1.9\text{ г H}_2\text{S/г}$ каталізатора, тобто забезпечує повне перетворення сірководню в сірку протягом 19 годин його експлуатації (при вхідній концентрації H_2S – 1 об. % в повітрі). Ці результати перевищували відомі з літератури [5, 8, 9] дані по окисненню сірководню на ВМ. Вперше було проведено детальне дослідження наявності на поверхні ВМ функціональних груп, які містять кисень, з використанням традиційного методу титрування по методу Бьома та методу РФЕС. Останній метод дозволив встановити, наявність на поверхні вуглецевих каталізаторів, окрім традиційних С-ОН, С=О, С-О-С груп, адсорбованого негативного зарядженого кисню ($\text{O}_{3.1}$ з енергією зв'язку електронів близько 537 eV). Співставлення активності зразків ВМ з відносною кількістю цього кисню на поверхні (рис. 1) показало, що він приймає активну участь у процесі селективного окиснення сірководню, але, незважаючи на здатність його відновлення на поверхні ВМ при підвищених температурах, утворення шару сірки на поверхні (рис. 2) веде до дезактивації ВМ, як каталізаторів окиснення сірководню.

Враховуючи результати роботи [5], які показали позитивний вплив нанесення ванадію на поверхню ВМ при окисненні H_2S , було здійснено синтез зразку на окисненому вугіллі КАУ двома методами: просочення водним розчином NH_4VO_3 та $\text{OV}(\text{асас})_2$ в ацетонітрилі при однаковій кількості ванадію ($2 \cdot 10^{-4}$ атомаV/г носія). Показано [10], що при температурах реакції окиснення сірководню до $100\text{ }^\circ\text{C}$ активність зразків з нанесеним ванадієм незначно вище, ніж вихідного ВМ, однак, при температурах 150 та $180\text{ }^\circ\text{C}$ ці каталізатори дозволяють переробити більшу кількість H_2S . При цьому, зразок одержаний з використанням $\text{OV}(\text{асас})_2$ після 40 год роботи продовжує окислювати сірководень без втрати активності з утворенням лише елементарної сірки (окиснення більш ніж $5000\text{ мг H}_2\text{S/г}$ каталізатора), в той час, як зразок одержаний з застосуванням NH_4VO_3 через 30 год експлуатації починає втрачати свою активність (наявність H_2S на виході з реактора). Методом АСМ було встановлено [10], що причиною втрати активності цього зразка є утворення шару сірки на його поверхні, в той час, як на зразку синтезованому з $\text{OV}(\text{асас})_2$ частина активного оксиду ванадію залишається вільною від сірки. В результаті роботи було одержано перспективний каталізатор нейтралізації викидів сірководню в повітрі його прямим окисненням без використання двостадійного Клаус-процесу.

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

активному каталізаторі Pd/СКН досягається при 150 °С. Каталізатор виявився достатньо активним та перспективним для до окиснення СО в повітрі, однак, при цій же температурі, при наявності надлишку водню, ступень перетворення Н₂ досягає 30 %, що унеможлиблює його застосування для очищення водню від СО.

Таблиця 1. Окиснення сірководню на модифікованому вугіллі КАУ

Зразок	Кількість перетвореного H ₂ S при температурах реакції, мг H ₂ S/г каталізатора					Час роботи при X _{H₂S} = 100 %, год	
	25 °С	70 °С	100 °С	150 °С	180 °С	25 °С	180 °С
КАУ _{вих}	34	нд	45	235	810	0.4	7.2
КАУ _{ок}	37	нд	75	315	720	0.4	6.8
КАУ600	32	36	нд	510	930	0.4	10.2
КАУ800	89	92	260	720	1410	1.0	13.7
КАУ1000	157	169	-	1020	1950	1.7	19.3

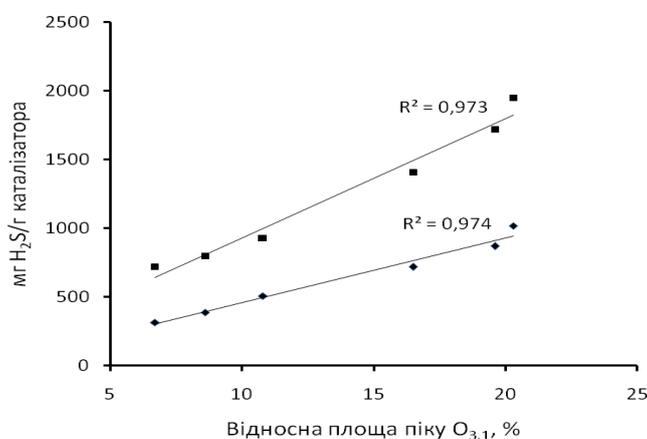


Рис. 1. Залежність кількості перетвореного сірководню від відносної кількості хемосорбованого негативного зарядженого кисню на поверхні ВМ, прогрітих при різних температурах. Температура реакції 150 °С (нижня пряма) та 180 °С (верхня пряма)

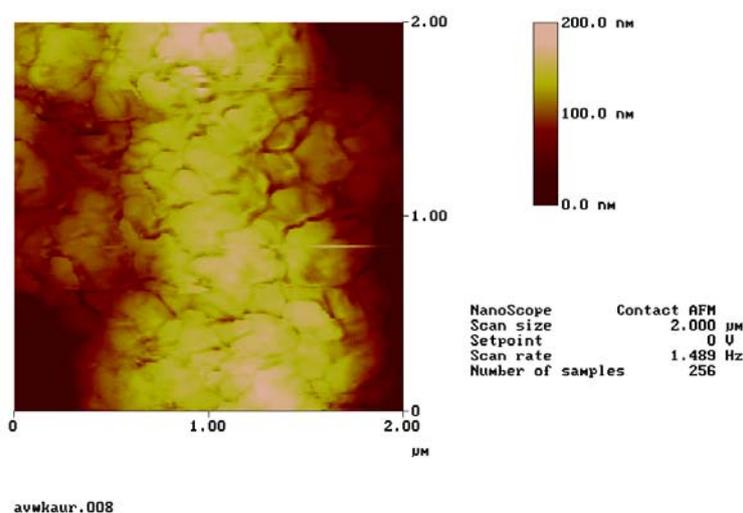


Рис. 2. Вигляд поверхні ВМ за даними АСМ після проведення каталітичної реакції окиснення сірководню при 180 °С

Дослідження оксидних систем, нанесених на вуглець КАВ, показало [13], що серед досліджених оксидів (Co, Mn, V, Fe, Mo) найбільш активним є оксид кобальту, який не поступається Pd/СКН, і при температурі 150 °С на ньому досягається та сама 100 % конверсія СО. При цьому було встановлено, що нанесення з неводного розчину $\text{Co}(\text{acac})_2$ менш ефективно (температура досягнення 100 % конверсії на 100 °С вища), ніж використання водного розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Це було пояснено тим, що при нанесенні з водного розчину відбувається більш рівномірне покриття поверхні ВМ активним елементом (його оксидом), в той час як синтез з $\text{Co}(\text{acac})_2$ веде до утворення окремих значних за розмірами кластерів оксиду кобальту (рис. 3). На жаль, і для цих каталізаторів було встановлено, що при наявності надлишку водню в реакційній суміші температура досягнення 100 % конверсії СО зсувається до 210 °С і при цьому перебігає конкурентне окиснення H_2 .

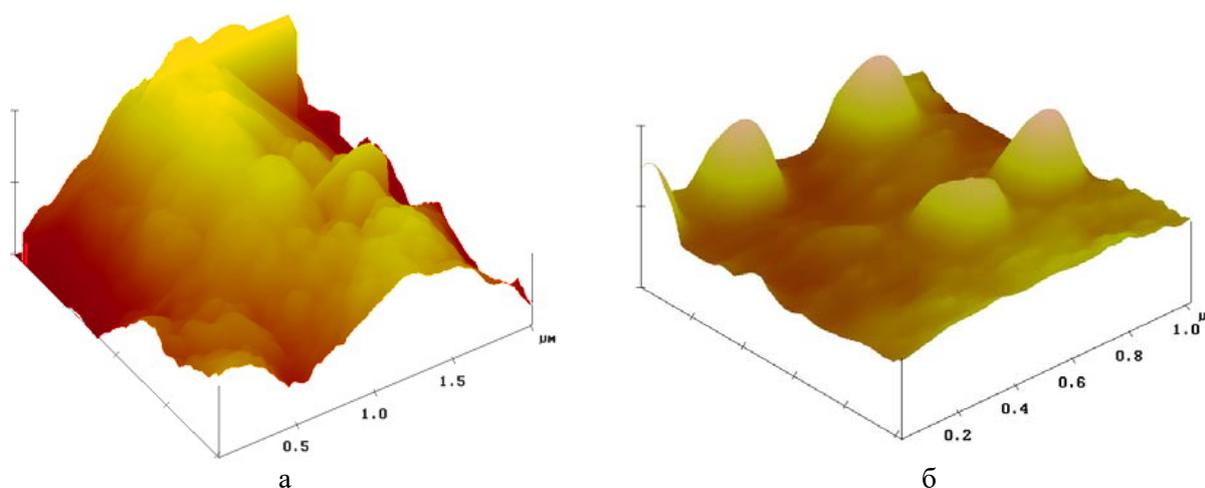


Рис. 3. Морфологія поверхні зразків Co/КАВ одержаних при нанесенні з водного розчину солі кобальта (а) та неводного розчину $\text{Co}(\text{acac})_2$ (б)

б) Каталізатори на базі оксидних носіїв

Глибоке окиснення різних за класом сполук (метанол, СО, метан) на каталізаторах, які містили оксиди різних металів, нанесені на поверхню деяких природних цеолітів, показали, що найбільш ефективними є зразки з оксидами Co та Cu на їх поверхні, при цьому у випадку органічних сполук досягається 100 % селективність по CO_2 при повному перетворенні вихідного реагенту [14-16]. Показано, що дані каталізатори по своїх показниках кращі ніж зразки, на інших оксидних носіях [17, 18], а в окисненні метану кращі ніж ті, які містять Pd (5 % мас) на різних оксидних носіях [19], і лише незначно поступаються зразку каталізатора Pd/синтетичний цеоліт HZSM-5 [20].

В подальшому були проведені дослідження з використанням іншого оксидного носія (CeO_2) та показано, що найбільш перспективним в окисненні СО є зразок CuO/CeO_2 [21]. На цьому каталізаторі повна ступень перетворення СО досягалася при температурах 110-130 °С. Модифікація даного зразка, шляхом його механохімічної обробки, дозволила досягти суттєвого зниження температури повного перетворення СО до 80 °С [22], при цьому каталізатор стабільно працював протягом більш ніж 100 год та, на відміну від низькотемпературного каталізатора окиснення СО, який містить нанодисперсне золото на різних оксидних носіях [23-25], його показники не знижувалися в присутності вологи, або CO_2 в реакційній суміші. Більш того,

виявилося, що каталізатор ефективно працює в окисненні CO при присутності надлишку водню в реакційній суміші [22], температура повного перетворення CO незначно змінюється (82 °C), в той час, як температура початку окиснення водню становить 95 °C (рис. 4). Таким чином, даний каталізатор може бути ефективно застосований для очищення водню від домішок CO, з використанням H₂ в паливних комірках.

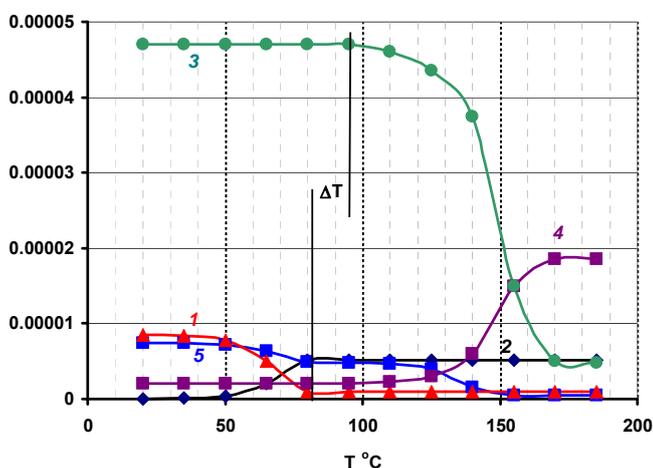


Рис. 4. Термопрограмована реакція (суміш 1 об. % CO, 50 об. % H₂, 10 об. % O₂, інше Ar) з мас-спектрометричним аналізом продуктів на Cu-Ce-O каталізаторі після механохімічної обробки: 1 - CO, 2 - CO₂, 3 - H₂, 4 - H₂O, 5 - O₂

в) Каталізатори на металічних носіях

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

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

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

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

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

*ox – після окиснення на повітрі при 600 °С

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

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

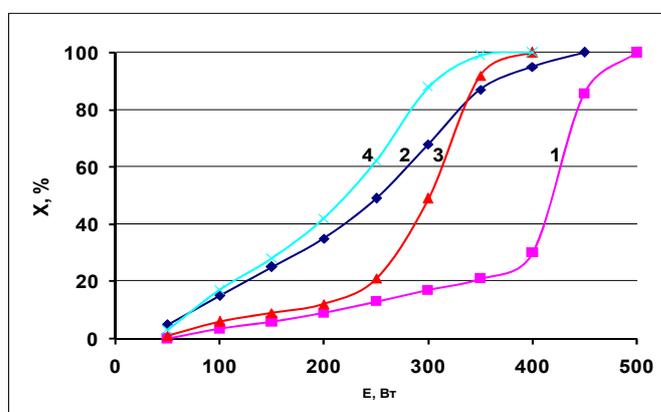


Рис. 5. Термічний розклад етанолу до водню в залежності від потужності електричного струму при проведенні реакції в традиційному режимі при нагріві реакційної суміші ((1, 2) та при нагріві електричним струмом каталізатора (3, 4). Каталізатори: Ni/НС (1, 3), Mo/Ti/Al/НС (2, 4)

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

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

Фотокаталітичні процеси знешкодження шкідливих речовин в воді

Після переведення до відділу групи фотохімії, якою керував Є.І. Капінус, у відділі достатньо широко розпочалися дослідження процесів фотокаталітичної деградації різних шкідливих речовин у водному середовищі. Є.І. Капінус свої роботи узагальнив в статтях (наприклад, [37-40]) та двох монографіях [41, 42]. Після нього цей напрямок продовжила Т.А. Халявка, роботи якої було присвячено модифікації відомого фотокаталізатора TiO_2 з метою підвищення його активності в процесах деградації шкідливих домішок в воді. Було вивчено ефект введення таких домішок, як метали (La, Sn, Fe, Ce), оксиди металів (ZnO , V_2O_5 , Mn_xO_y , BaTiO_3 , SrTiO_3) на структурні характеристики одержаного каталізатора та показано, що, наприклад, введення домішки оксиду ванадію дозволяє в два рази підвищити його фотокаталітичну активність в деградації барвників сафраніну Т та родаміну В при УФ-опроміненні, а введення домішки C_3N_4 , в чотири рази та одержати каталізатор активний при опроміненні видимим світлом [43-45]. В своїх подальших дослідження Т.О. Халявка детально вивчила ефект введення домішок вуглецю та сірки та їх сумісного введення на властивості диоксиду титану. Показано, що сумісне введення цих домішок веде до зменшення ширини забороненої зони та значного покращення фотокаталітичної активності в розкладі барвників у порівнянні з вихідним оксидом титану чи стандартним фотокаталізатором P25 [46-48]. Показано також, що застосування модифікованого оксиду титану веде до збільшення швидкості утворення водню з водно-етанольної суміші (наприклад, табл. 3 та [49, 50]).

Таблиця 3. Швидкості (ν_{H_2}) отримання водню

№	Кількість модифікатора, ваг. %	Зразок	$\nu_{\text{H}_2} \times 10^{-7}$, моль/(хв·г TiO_2)
1	-	TiO_2	3.3
2	1.69	1Sn/ TiO_2	5.3
3	2.29	2Sn/ TiO_2	6.7
4	3.77	3Sn/ TiO_2	3.8

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

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

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

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

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

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

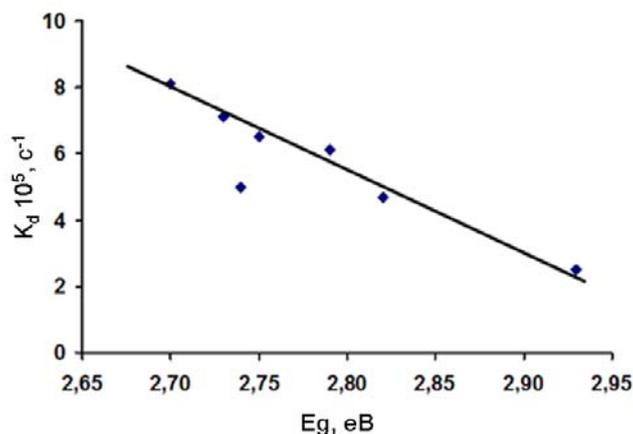


Рис. 6. Залежність константи швидкості фотокаталітичної деградації родаміну Б від ширини забороненої зони E_g для зразків BaTiO₃ синтезованих МХО в різних умовах

Було показано, що типові широкозонні напівпровідники зі структурою перовскіту, отримані механохімічним шляхом з різних вихідних речовин, а саме титанат барію та ніобат літію, теж демонструють досить високу фотокаталітичну активність в деградації родаміну Б під дією видимого світла [57-63]. При цьому, в залежності від умов синтезу, відбувається зменшення ширини забороненої зони та підвищення фотокаталітичної активності (рис. 6), одночасно, механохімічний синтез веде до утворення BaTiO₃ з значно підвищеним значенням питомої

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

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

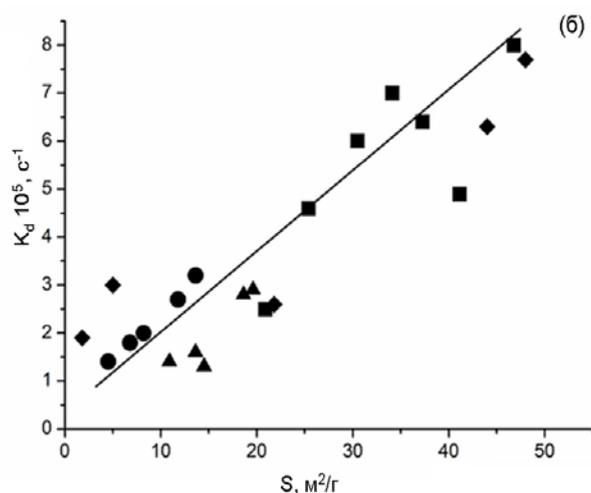


Рис. 7. Залежність константи швидкості фотокаталітичної деградації родаміну Б від питомої поверхні зразків ВаТіО₃ одержаних методом МХО в різних умовах

Парціальне окиснення вуглеводнів та їх похідних (продуктивний каталіз)

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

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

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

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

Вихідний реагент V_2O_5	Властивості синтезованих VPO зразків		
	Фазовий склад	I_{001}/I_{200}	$S_{\text{пит.}}, \text{ м}^2/\text{г}$
$V_2O_5(\text{МХО}30)$	$\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	1.4	12.6
$V_2O_5(\text{МХО}60)$	$\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	2.5	15.7

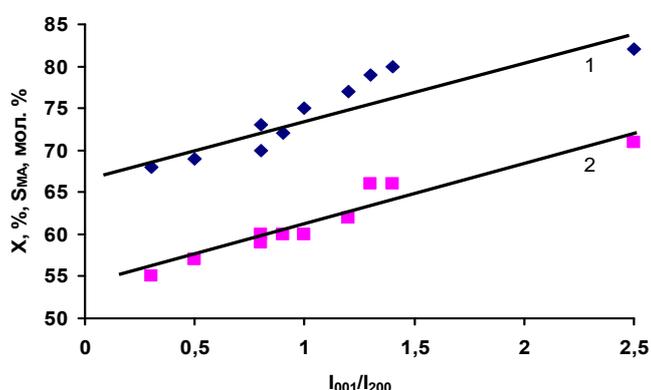


Рис. 8. Залежність конверсії н-бутану (1) та селективності утворення малеїнового ангідриду (2) від відносного вмісту базальної площини в VPO каталізаторі при використанні традиційної реакційної суміші (1.7 об. % C_4H_{10} в повітрі)

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

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

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

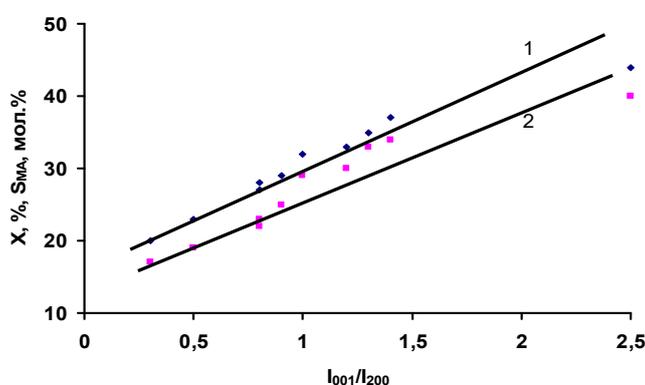


Рис. 9. Залежність конверсії n -бутану (1) та селективності утворення малеїнового ангідриду (2) від відносного вмісту базальної площини в VPO каталізаторі при використанні реакційної суміші збагаченої вуглеводнем (3.5 об. % C_4H_{10} в повітрі)

Таблиця 6. Каталітичні властивості VO_x/SiO_2 каталізаторів в реакції окиснення n -бутану

Атомне співвідношення V/Si (об'єм)	Окиснення n -бутану ($\text{C}_{4\text{H}_{10}} = 1.7$ об. %)			Окиснення n -бутану ($\text{C}_{4\text{H}_{10}} = 12.5$ об. %)			
	Температура реакції, °C	Конверсія n -бутану, %	Селективність за МА, мол. %	Температура реакції, °C	Конверсія n -бутану, %	Селективність за C_4H_8 , мол. %	Селективність за C_4H_6 , мол. %
0.08	480	34	21	540	11	15	7
0.15	450	41	29	520	23	34	14
0.20	440	48	41	500	29	42	22
0.35	450	42	32	510	27	40	25

Проблема зміни параметрів окиснення n -бутану при підвищенні його концентрації в реакційній суміші була підмічена досить давно, при дослідженні механізму цього процесу методом TAP [82] в присутності VPO каталізатора, коли було встановлено утворення ненасичених вуглеводнів C_4 , як основних продуктів. Це ж було нами показано в роботі [83] для VO_x/SiO_2 каталізаторів, що представлено в табл. 6. Принципово, це може бути пояснено на базі механізмів окиснення n -бутану [84, 85] та бутенів [86], які базуються на міграції вуглеводневих фрагментів по поверхні каталізатора з залученням кисню від різних сусідніх груп, а при наявності значної кількості вуглеводню адсорбованого на поверхні, ця можливість блокується, тому в процесі приймають 1-2 атоми кисню, що веде власне до утворення продуктів дегідратування.

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

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

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

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

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

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

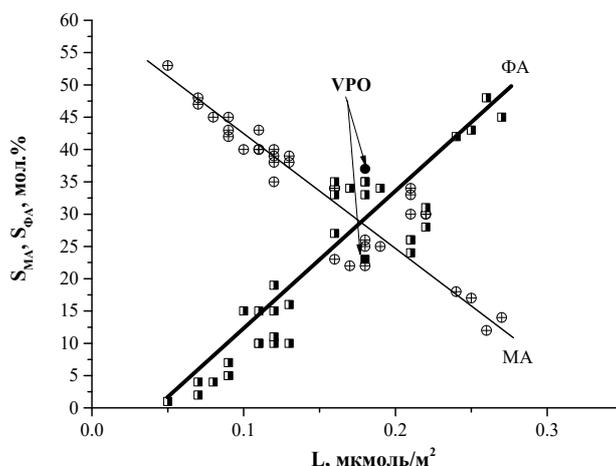


Рис. 10. Залежність селективності утворення малеїнового (МА) та фталевого (ФА) ангідридів від кількості кислотних центрів Льюїса на поверхні $VPMcO$ каталізаторів

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

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

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

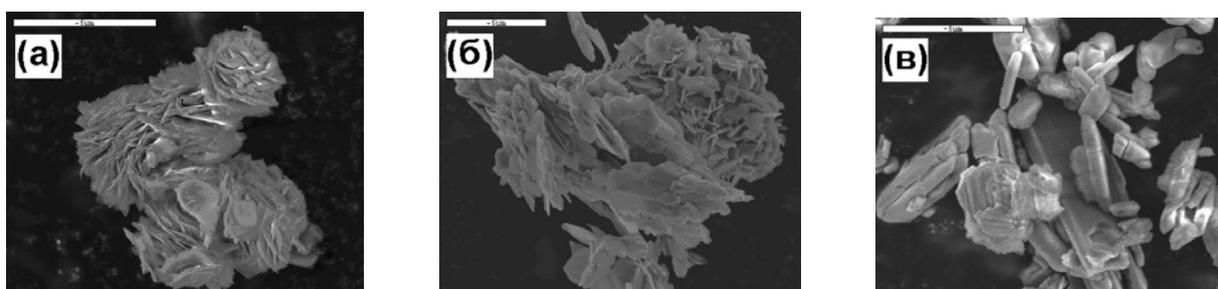


Рис. 11. Морфологія зразка (SEM) VPO-каталізатора, синтезованого на основі $V_2O_5(MXO60)$ (а) та після його MXO протягом 2 год (б), 4 год (в)

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

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

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

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

д) *Окиснення метану.* З літератури добре відомо, що найбільш перспективні результати в селективному окисненні метану до формальдегіду було одержано на нанесених оксидних молібденових та ванадієвих каталізаторах, хоча вони не дають змоги поки що реалізувати даний процес. Нами було запропонована гіпотеза, що показники процесу можуть бути підвищені при формуванні каталізатора, йони металів якого можуть утворювати пероксидний кисень на поверхні. Нанесення на поверхню SiO_2 пероксикомплексу ванадію та дослідження цього зразка в реакції окиснення метану [104] показало, що існують два максимуми утворення формальдегіду: перший - при температурі близько 300 °С і другий в районі 550 °С. Зрозуміло, що при цих дослідях пероксикомплекс ванадію руйнувався, що відображено максимумом концентрації формальдегіду. Синтезований VSiO каталізатор також демонстрував наявність низькотемпературної активності в утворенні формальдегіду, а при високих температурах він працював достатньо стабільно (без максимуму концентрації формальдегіду), хоча як виявилось, в стаціонарному процесі окиснення метану, його показники по виходу та селективності формальдегіду не перевищували відомі [105]. Вдосконалення методу синтезу ванадієвих каталізаторів дозволило одержати [83] зразки, які по своїх показниках перевищують відомі аналоги (табл. 10). Високі показники, на нашу думку, зв'язані з можливістю тетраедрично координованого ванадію в матриці оксиду кремнію адсорбувати кисень з газової фази з утворенням власне пероксидного кисню на йоні V^{4+} .

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

Таблиця 10. Каталітичні властивості VO_x/SiO_2 каталізаторів в реакції окиснення метану

Атомне співвідношення V/Si (об'єм)	Окиснення метану			
	Температура реакції, °C	Конверсія метану, %	Селективність за формальдегідом, мол. %	Продуктивність по формальдегіду, г-моль/(кг _{кат} год)
V_2O_5	610	4	0	0
0.08	560	9	4	1.4
0.15	530	14	17	7.9
0.20	510	18	18	9.2
0.35	540	14	12	5.3
0.60	560	12	6	2.8
$\text{VO}_x/\text{MCM-41}$ [105]	633	10	12	4.6

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

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

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

Час обробки, год	Температура, °C	Конверсія, %	Селективність за ОА, мол. %	Вихід ОА, мол. %
2	245	98	90	88
4	190	50	100	50
	225	100	96	96
8	170	50	100	50
	205	100	95	95
Cu-Ca-Si-O [117]	270	57	95	54
Ag/SrFeO_3 [118]	250	80	92	74

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

Висновки

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

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

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

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

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

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

Подяка

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

Література

1. Ставицкая С.С., Стрелко В.В. Каталитические свойства углеродных энтеросорбентов. *Теоретическая и экспериментальная химия*, 1995, **31**(2), 76–80.
2. Сергучев Ю.А., Стецюк Г.А., Стрелко В.В., Томиленко Е.И. Каталитические свойства активных углей в реакциях жидкофазного хлорирования толуола. *Теоретическая и экспериментальная химия*, 1996, **32**(6), 358–361.
3. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Петренко Т.П. Основные факторы, определяющие каталитические свойства активных углей. *Теоретическая и экспериментальная химия*, 1996, **32**(6), 336–344.
4. Ставицкая С.С. Кислотный катализ окисленными углями различного происхождения. *Український хімічний журнал*, 1997, **63**(7), 27–36.
5. Mikhalovsky S.V., Zaitsev Y.P. Catalytic properties of activated carbons. 1. Gas-phase oxidation of hydrogen sulphide. *Carbon*, 1997, **35**(9), 1367–1374.
6. Власенко В.М. Экологический катализ: монографія. – Київ: Наукова думка, 2010. – 237 с.
7. Brazhnyk D.V., Zaitsev Yu.P., Bacherikova I.V., Zazhigalov V.A., Stoch J., Kowal A. Oxidation of H₂S on activated carbon KAU and influence of the surface state. *Appl. Catal. B.*, 2007, **70**(1–4), 557–566.
8. Nhut J.M., Nguen P., Pham-Huu C., Kellere N., Ledoux M.J. Carbon nanotubes as nanosized reactor for the selective oxidation of H₂S into elemental sulfur. *Catalysis Today*, 2004, **91/92**, 91–97.
9. Bagreev A., Badosz T.J. A role of sodium hydroxide in the process of hydrogen sulfide adsorption/oxidation on caustic impregnated activated carbon. *Industrial Engineering Chemical Researches*, 2002, **41**(4), 672–679.

10. Brazhnyk D.V., Vacherikova I.V., Zazhigalov V.A., Kowal A. Modification of activated carbon KAU surface properties. *Chemistry Physics and Technology of Surface*, 2011, **2**(1), 41–52.
11. Герасимюк І.П., Зажигалов В.О., Лапко В.Ф., Лисенко Ф.О., Тарасенко Ю.О. Нанесені на активне вугілля Pd- і Pd, Au-каталізатори в реакціях окиснення водню та моно оксиду вуглецю. Монографія. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – Київ: КМ «Академія», 2004, **10**, 151–155.
12. Зажигалов В.А., Лапко В.Ф., Бачерикова І.В., Зайцев Ю.П., Герасимюк І.П. Каталитическая активность нанесенных на активные угли Pd- и Pd-Au- катализаторов в реакции окисления монооксида углерода. *Український хімічний журнал*, 2011, **77**(3–4), 92–98.
13. Зайцев Ю.П., Бражник Д.В., Зажигалов В.А. Влияние метода приготовления на размер частиц и каталитические свойства Co/C катализатора в реакции окисления CO. *Наносистемы, наноматериалы, Нанотехнологии*, 2004, **2**(4), 1307–1312.
14. Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Гарибян Т.А., Зажигалов В.А. Использование природных цеолитов для создания катализаторов нейтрализации газовых выбросов. 1. Глубокое окисление метанола. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*, 2008, **5**, 24–30.
15. Бражник Д.В., Зажигалов В.А., Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Гарибян Т.А. Использование природных цеолитов для создания катализаторов нейтрализации газовых выбросов. 2. Окисление CO. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*, 2009, **1**, 27–32.
16. Бражник Д.В., Зажигалов В.А., Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Гарибян Т.А. Использование природных цеолитов для создания катализаторов нейтрализации газовых выбросов. 3. Окисление метана. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*, 2009, **2**, 34–38.
17. Hutchings G.J., Scurrell M.S. Designing oxidation catalysts. Are we getting better? *CATTECH*, 2003, **7**(3), 90–103.
18. Wang C.B., Tang C.W.Q., Tsai H.C., Chien S.H. Characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over supported cobalt catalysts. *Catalysis Letters*, 2006, **107**(3–4), 223–230.
19. Yoshida H., Nakajima T., Yazawa Y., Hattori T. Support effect on methane combustion over palladium catalysts. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 2007, **71**(1), 70–79.
20. Shi C.K., Yang L.F., Wang Z.C., He X.E., Cai J.X., Li G., Wang X.S. Promotion effects of ZrO₂ on the Pd/HZSM-5 catalyst for low-temperature catalytic combustion of methane. *Applied Catalysis, A: General*, 2003, **243**(2), 379–388.
21. Романова І.В., Фарбун І.А., Хайнаков С.А., Кириллов С.А., Зажигалов В.А. Исследование каталитических свойств материалов на основе оксидов переходных металлов и церия. *Доповіді НАН України (Reports of Nat. Acad. Sci. Ukraine)*, 2008, **10**, 154–159.
22. Zazhigalov V.A. Effect of mechanochemical treatment on the kinetic properties of V, Mo, Ti-containing oxide systems. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2013, **49**(3), 178–184.
23. Augouropoulos G., Manzoli M., Voccuzzi F., Tabakova T., Papavasiliou J., Ionnides T., Idakiev V. Catalytic performance and characterization of Au/doped-ceria catalysts for the preferential CO oxidation reaction. *Journal of Catalysis*, 2008, **256**(2), 237–247.
24. Qiao B., Zhang J., Liu L., Deng Y. Low prepared highly effective ferric hydroxide supported gold catalysts for carbon monoxide selective oxidation in the presence of hydrogen. *Applied Catalysis, A: General*, 2008, **340**(2), 220–228.
25. Imai H., Date M., Tsubota S. Preferential oxidation of CO in H₂-rich gas at low temperatures over Au nanoparticles supported on metal oxides. *Catalysis Letters*, 2008, **124**(1), 68–73.
26. Черный А.А., Мащенко С.В., Гончаров В.В., Зажигалов В.А. Низкотемпературная наномодификация поверхности нержавеющей стали ионными пучками. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2014, **5**(2), 190–196.
27. Zazhigalov V.O., Honcharov V.V. The formation of nanoscale coating on the 12Cr18Ni10Ti steel during ion implantation. *Metallofizika Noveishie Tekhnologii*, 2014, **36**(6), 757–766.

28. Зажигалов В.А., Гончаров В.В., Бачерикова И.В. Низкотемпературная имплантация – перспективный метод синтеза новых катализаторов и функциональных материалов. Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства: монография. – Київ: Академперіодика, 2016, 279–288.
29. Honcharov V., Zazhigalov V., Sawlowicz Z., Socha R., Gurgul J. Structural, catalytic and thermal properties of stainless steel with nanoscale surface layer. *Springer Proceeding in Physics*, 2017, **195**, 355–364.
30. Cherny A.A., Maschenko S.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.A. Nanodimension layers on stainless steel surface synthesized by ionic implantation and their simulation. *Springer Proceeding in Physics*, 2015, **157**, 203–213.
31. Nikolaieva D.Yu., Honcharov V.V., Ivashin D.Yu., Zazhigalov V.O. Use of spectroscopy and computer simulation to the study of surfaces modified by ionic implantation. *Ukrainian Journal of Physics*, 2021, **66**(6), 511–517.
32. Zazhigalov V.A., Honcharov V.V., Bacherikova I.V., Socha R., Gurgul J. Formation of nanodimensional layer of catalytically active metals on stainless steel surface by ionic implantation. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2018, **54**(2), 128–137.
33. Honcharov V., Skarha-Bandurov, Zazhigalov V., Vasilenko N. The use of ionic implantation for medical materials modifying. *Biomedical Journal Science and Technology Researches*, 2018, **11**(3), 1–3.
34. Honcharov V., Zazhigalov V. The use of ionic implantation in the synthesis nano palladium for biosensors. *International Journal of Biosensors and Bioelectronics*, 2018, **4**(3), 98–100.
35. Kryvoruchko S.O., Kryvoruchko A.O., Honcharov V.V., Zazhigalov V.O. Properties of steel modified by surface ion implantation with Mo, Ti and Al. *Ukrainian Journal of Physics*, 2022, **67**(4), 292–298.
36. Katruha A.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.O. Steel heaters with implanted titanium. *International Journal of Energy Clean Environmental*, 2016, **17**(2–4), 133–144.
37. Kapinus E.I., Viktorova T.I., Khalyavka T.A. Dependence of the rate of photocatalytic decomposition of safranin on the catalyst concentration. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2009, **45**(2), 114–117.
38. Kapinus E.I., Viktorova T.I. Kinetics of the photocatalytic degradation of methylene blue on titanium dioxide. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2010, **46**(3), 163–167.
39. Kapinus E.I. Fluorescence properties of nanosized sulphides. *Russian Journal of Physical Chemistry, A*, 2011, **85**(4), 668–671.
40. Kapinus E.I., Kamyshan S.V. Autoinhibition of photocatalytic reduction of safranin and dichromate ions at anatase. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2011, **47**(5), 311–316.
41. Капинус Е. Фундаментальные концепции в химии: монография. – Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT acad. Publ., 2013. – 284 с.
42. Kapinus E.I. Energy, charge and electron transfer processes in chemistry: book. – Kyiv: Akadempriodika, 2016. – 134 с.
43. Kernazhitsky L., Shymanovska V., Gavrilkov T., Naumov V., Kshnyakin V., Khalyavka T. A comparative study of optical absorption and photocatalytic properties of nanocrystalline single-phase anatase and rutile TiO₂ doped with transition metal cations. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, **198**, 511–519.
44. Khalyavka T.A., Tsyba N.N., Kamyshan S.V., Kapinus E.I. Synthesis and study of physicochemical, sorption, and photocatalytic properties of barium titanate - modified titania powder. *High Energy Chemistry*, 2015, **49**(4), 263–266.
45. Khalyavka T.A., Kamyshan S.V., Lysenko A.A., Trikhlev V.A. Photocatalytic degradation of safranin T and rodamine on nanoparticles of rutile modified with C₃N₄. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2016, **52**(4), 227–232.
46. Shapovalova M.V., Khalyavka T.A., Shcherban N.D., Khyzhun O.Y., Permyakov V.V., Shcherbakov S.N. The influence of sulfur dopants on optical, textural, structural and photocatalytic properties of titanium dioxide. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 2020, **18**(3), 681–695.

47. Khalyavka T., Bondarenko M., Shcherban N., Petrik I., Melnik A. Effect of the C and S additives on structural, optical and photocatalytic properties of TiO₂. *Applied Nanoscience*, 2019, **9**(5), 695–702.
48. Shapovalova M.V., Khalyavka T.A., Khyzhun O.Y., Shcherban N.D., Permyakov V.V., Scherbakov S.N. The influence of titanium dioxide modification by sulfur and carbon on physico-chemical and photocatalytic properties. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2019, **10**(4), 377–388.
49. Khalyavka T.A., Shymanovska V.V., Manuilov E.V., Shcherban N.D., Khyzhun O.Y., Korzhak G.V., Permyakov V.V. The influence of La doping on structural, optical and photocatalytic properties of TiO₂ in dyes destruction and hydrogen evolution. *Springer Proceeding in Physics*, 2021, **246**, 361–380.
50. Khalyavka T.A., Shapovalova M.V., Korzhak G.V., Shcherban N.D., Khyzhun O.Y., Camyshan S.V., Permyakov V.V., Scherbakov S.N. Photocatalytic hydrogen evolution and Rifampicinum destruction in the presence of TiO₂, modified with carbon by different methods. *Research in Chemistry of Intermediates*, 2022, **48**(1), 13–28.
51. Сидорчук В.В., Халамейда С.В., Skubiszewska-Zięba J., Давиденко Л.О., Зажигалов В.О. Модифікування та каталітичні властивості пентаоксиду ніобію. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2017, **8**(2), 175–193.
52. Khalameida S., Samsonenko M., Skubiszewska-Zięba J., Zakutevskyy O. Dyes catalytic degradation using modified tin (IV) oxide and hydroxide powders. *Adsorption Science and Technology*, 2017, **35**, 853–865.
53. Kucio K., Sydoruk V., Khalameida S., Charnas B. Mechanochemical and microwave treatment of precipitated zirconium dioxide and study of its physical-chemical, thermal and photocatalytic properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, **147**, 253–262.
54. Kucio K., Sydoruk V., Khalameida S., Charnas B. The effect of mechanochemical, microwave and hydrothermal modification of precipitated TiO₂ on its physical-chemical and photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **862**, 158011.
55. Khalameida S., Samsonenko M., Khyzhun O., Sydoruk V., Starchevskyy V., Charnas B., Skwarek E. Sono- and mechanochemical doping of tin dioxide with silver and its physicochemical characteristics and photocatalytic properties. *Research on Chemical Intermediates*, 2023, **49**, 121–125.
56. Khalameida S., Samsonenko M., Sydoruk V., Zakutevskyy O., Starchevskyy V., Lakhnik A.A. Improving the photocatalytic properties of tin dioxide doped with titanium and copper in the degradation of rhodamine B and safranin T. *Reaction Kinetics and Mechanisms of Catalysis*, 2022, **135**, 1665–1685.
57. Sydoruk V.V., Zazhigalov V.A., Khalameida S.V., Wiczorek-Ciurowa K. Mechanochemical synthesis of BiTiO₃ using different forms of TiO₂. *Inorganic Materials*, 2010, **46**(10), 1126–1130.
58. Khalameida S., Sydoruk V., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Zazhigalov V. Synthesis, thermoanalytical, and spectroscopical studies of dispersed barium titanate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, **101**(2), 779–784.
59. Gorelov B.M., Kotenok E.V., Makhno S.V., Sidoruk V.V., Khalameida S.V., Zazhigalov V.A. Structure and optical and dielectric properties of barium titanate nanoparticles obtained by the mechanochemical method. *Technical Physics*, 2011, **56**(1), 83–91.
60. Khalameida S., Sydoruk V., Zazhigalov V., Wiczorek-Ciurowa K., Skubiszewska-Zięba J., Charnas B. The interaction between barium and titanium oxides under mechanochemical, hydrothermal and microwave treatments and properties of prepared products. *Advanced Science and Engineering Medical*, 2017, **9**(3), 235–246.
61. Zazhigalov V., Khalameida S., Sydoruk V., Wiczorek-Ciurowa K., Rakoczy J. Sposob wytwarzania nanoproszku tytanianu baru. *Polish Patent N 225501*. 2017. 05. 08 (ISPE NAN Ukrainy, Politechnika Krakowska PL).
62. Сидорчук В.В., Халамейда С.В., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Зажигалов В.О., Давиденко Л.О. Фото- та механокаталітична деградація сафраніну Т в присутності дисперсного ніобату літію. *Хімія, Фізика та Технологія Поверхні*, 2012, **3**(3), 265–272.
63. Khalameida S., Sydoruk V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Zazhigalov V. Preparation of nano-dispersed lithium niobate by mechanochemical route. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 2014, **115**(1), 579–586.

64. Sanzhak O.V., Brazhnyk D.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.A., Azimov F.A. The physical-chemical properties of Ti-containing stainless steel composites and its photoactivity. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2019, **10**(4), 410–418.
65. Санжак О.В., Бражник Д.В., Азімов Ф.А., Зажигалов В.О. Фотодеградація бензолу у водному розчині на допованому нітрогеном TiO_2 , нанесеному на силікагель. *Каталіз та Нафтохімія*, 2018, **27**, 76–83.
66. Sanzhak O.V., Goncharov V.V., Brazhnyk D.V., Azimov F.A., Zazhigalov V.O. Preparation of new photocatalytic materials using ion implantation method. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2019, **671**(1), 156–163.
67. Honcharov V.V., Zazhigalov V.O., Sanzhak O.V., Azimov F.A., Brazhnyk D.V., Parlinska-Wojtan M., Drzymala E. Nanoscale photocatalytic layers with titania on stainless steel foil. *Springer Proceeding of Physics*, 2019, **222**, 121–129.
68. Sanzhak O.V., Brazhnyk D.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.O. Ti-implanted nanoscale layers for the chloramphenicol photocatalytic decomposition. *Springer Proceeding of Physics*, 2021, **263**, 103–116.
69. Обзор рынка малеинового ангидрида в России и в мире. *ИХТЦ Химические технологии*, 2019, http://ect-center.com/blog/maleic-anhydride_2
70. Kourtakis K., Gai P.L. Novel microstructures and reactivity for n-butane oxidation: advances and challenges in vapor phase alkane oxidation catalysis. *Journal of Molecular Catalysis, A: Chemistry*, 2004, **220**, 93–102.
71. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Ligi S., Pierelli F., Trifiro F., Fumagali C., Mazzoni G., Monti F. VPO catalyst for n-butane oxidation to maleic anhydride: A goal achieved, or a still open challenge? *Topics in Catalysis*, 2006, **38**(1–3), 147–156.
72. Schulz C., Roy S.C., Wittich K., Naumann d'Alnoncourt R., Linke S., Stempel V.E., Frank B., Glaum R., Rosowski F. $\alpha\text{-}(\text{V}_{1-x}\text{W}_x)\text{OPO}_4$ catalysts for the selective oxidation of n-butane to maleic anhydride. *Catalysis Today*, 2019, **333**, 113–119.
73. Védrine J.C. Revisiting active sites in heterogeneous catalysts: Their structure and their dynamic behavior. *Applied Catalysis, A: General*, 2014, **474**, 40–50.
74. Lesser D., Mestl G., Turek T. Transient behavior of vanadyl pyrophosphate catalysts during the partial oxidation of n-butane in industrial-sized, fixed bed reactors. *Applied Catalysis, A: General*, 2016, **510**, 1–10.
75. Faizan M., Zhang R., Liu R. Vanadium phosphorus oxide catalyst: Progress, development and application. *Journal Industrial Engineering Chemistry*, 2022, **110**, 27–67.
76. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Gasparini F., Mignani A., Pierelli F., Trifiro F., Fumagali C., Mazzoni G. The contribution of homogeneous and non-oxidative side reactions in the performance of vanadyl pyrophosphate catalyst for the oxidation of n-butane to maleic anhydride under hydrocarbon-rich conditions. *Catalysis Today*, 2005, **99**, 115–122.
77. Kamiya Y., Nishikawa E., Okuhara T., Hattori T. Catalytic property of vanadyl pyrophosphates for selective oxidation of n-butane at high n-butane concentrations. *Applied Catalysis, A: General*, 2001, **206**, 103–112.
78. Patience G.S., Bockrath R.E. Butane oxidation process development in a circulating fluidized bed. *Applied Catalysis, A: General*, 2010, **376**(1–2), 4–12.
79. Bertola A., Cassarino S. High productivity process to produce maleic anhydride from n-butane. *US Pat 6040460*, Pantochim S.A. - 21.03.2000.
80. Діюк О.А., Зажигалов В.О. Спосіб одержання нанесеного ванадій-фосфорного оксидного (VPO) каталізатора окиснення *n*-бутану в малеїновий ангідрид. *Пат. 121051 Україна, Патент на корисну модель (власник Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України)*. опубл. 27.11.2017р., бюл. № 22.
81. Діюк О.А., Зажигалов В.О. Спосіб одержання оксидного ванадій-фосфорного (VPO) каталізатора окиснення *n*-бутану підвищеної концентрації в малеїновий ангідрид. *Пат. 122421 Україна, Патент на корисну модель (власник Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України)*. опубл. 10.01.2018., бюл. № 01.
82. Gleaves J.T., Ebner J.R., Kuechler T.C. Temporal analysis of products (TAP) – A unique catalyst evaluation system with submillisecond time resolution. *Catalysis. Review: Science Engineering*, 1988, **30**(1), 49–116.

83. Zazhigalov V.O., Grinenko S.B., Bacherikova I.V., Diuyk O.A. Nanodispersed VO_x/SiO₂ catalysts of partial oxidation of paraffin hydrocarbons. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2022, **58**(4), 261–268.
84. Ziolkowski J., Bordes E., Courtine P. Dynamic description of the oxidation of n-butane various faces of (VO)₂P₂O₇ in terms of crystallochemical model of active sites. *Journal of Molecular. Catalysis*, 1993, **84**(3), 307–326.
85. Zazhigalov V.A. The role of geometric factor in the selective oxidation of lower paraffins at VPO catalysts. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1999, **35**(5), 247–257.
86. Ziolkowski J., Bordes E., Courtine P. Oxidation of butane and butene on (100) face of (VO)₂P₂O₇: A dynamic view in terms of crystallochemical model of active sites. *Journal of Catalysis*, 1990, **122**(1), 126–150.
87. Centi G., Lopez Nieto J., Pinelli D., Trifiro F. Synthesis of phthalic and maleic anhydrides from n-pentane. 1. Kinetic analysis of the reaction network. *Industrial Engineering and Chemical Researches*, 1989, **28**(4), 400–406.
88. Centi G., Pinelli D., Trifiro F., Lopez Nieto J. Synthesis of phthalic and maleic anhydrides from n-pentane: reactivity of possible intermediates and co-feeding experiments. *Studied Surface Science and Catalysis*, 1990, **55**, 635–642.
89. Zazhigalov V.A., Mikhailyuk V.D., Stoch J., Bacherikova I.V., Golovatyi V.G., Shabel'nikov V.P. Effect of chemical modification of VPO catalysts on their acid-base and catalytic properties in the oxidation of n-pentane. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1996, **32**(3), 164–166.
90. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Cheburakova E.V. The mechanism of n-pentane partial oxidation on VPO and VPBiO catalysts. *Catalysis Communication*, 2001, **2**(11-12), 375–378.
91. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V., Bacherikova I.V., Stoch J., Haber J. The n-pentane partial oxidation and catalysts for its realization. *DGMK Conference*, 2004, **3**, 265–272.
92. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V., Gansior M., Stoch J. Mechanism of phthalic anhydride formation in the oxidation of n-pentane on a vanadium-phosphorus oxide catalyst. *Kinetics and Catalysis*, 2006, **47**(4), 803–811.
93. Cheburakova E.V., Zazhigalov V.A. Reaction mechanism-based design of efficient VPO catalysts for n-C₅H₁₂ oxidation into phthalic, maleic and citraconic anhydrides. *Kinetics and Catalysis*, 2008, **49**(4), 577–586.
94. Haber J., Stoch J., Zazhigalov V.A., Bacherikova I.V., Cheburakova E.V. Selective oxidation of light alkanes on transition metal promoted vanadyl pyrophosphate (VPO) catalysts. *Polish Journal of Chemistry*, 2008, **82**(10), 1839–1852.
95. Zazhigalov V.A., Kiziun E.V. Formation of phthalic anhydride by Diels-Alder reaction during n-pentane oxidation on VPO catalysts and control the process selectivity. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2017, **53**(3), 194–198.
96. Кізюн О.В., Зажигалов В.О. Спосіб одержання ванадій-фосфорного каталізатора (VPO) окиснення n-пентану у фталевий ангідрид. *Пат. 120930 Україна, Патент на корисну модель; (власник Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України)*. опубл. 27.11.2017, Бюл. № 22.
97. Кізюн О.В., Зажигалов В.О. Спосіб одержання фталевого ангідриду окисненням n-пентану. *Пат. 121108 Україна, Патент на корисну модель (власник Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України)*. опубл. 27.11.2017, Бюл. № 22.
98. Gasior M., Gressel I., Zazhigalov V.A., Grzybowska B. Effect of additives to VPO system on its catalytic properties in oxidative dehydrogenation of propane and ethane. *Polish Journal of Chemistry*, 2003, **77**(6), 909–915.
99. Ono T., Tanaka Y., Takeuchi T., Yamamoto K. Characterization of K-mixed V₂O₅ catalyst and oxidative dehydrogenation of propane on it. *Journal of Molecular Catalysis*, 2000, **159**(2), 293–300.
100. Pena M.L., Dejoz A., Fornes V., Rey F., Vazquez M.I., Lopez Nieto J.M. V-containing MCM-41 and MCM-48 catalysts for the selective oxidation of propane in gas phase. *Applied Catalysis, A: General*, 2001, **209**(1–2), 155–164.
101. Solsona B., Zazhigalov V.A., Lopez Nieto J.M., Bacherikova I.V., Diyuk E.A. Oxidative dehydrogenation of ethane on promoted VPO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **249**(1), 81–92.

102. Діюк О.А., Зажигалов В.О., Бачерикова І.В., Лопес Ніето Ж.М. Модифікування структури і поверхні VPO-вмісного каталізатора реакції окислювального дегідрування етану. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – Київ: КМ Академія, 2004, **10**, 114–117.
103. Діюк О.А., Зажигалов В.О. Спосіб одержання оксидного ванадій-фосфорного каталізатора (VPO) окислювального дегідрування етану в етилен. *Пат. 121744 Україна, Патент на корисну модель (власник Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України)*. опубл. 11.12.2017, Бюл. № 23.
104. Grinenko S.B., Zazhigalov V.A., Zaitsev Yu.P., Stoch J. Hydrothermal synthesis VSiO catalysts selective in partial hydrocarbon oxidation. *4th World Congress of Oxidation Catalysis*. Berlin: Dechema e.V. 2001, **1**, 73–76.
105. Berndt H., Martin A., Bruckner A., Schreier E., Muller D., Kosslick H., Wolf G.-U., Lucke B. Structure and catalytic properties of VO_x/MCM materials for the partial oxidation of methane to formaldehyde. *Journal of Catalysis*, 2000, **191**(2), 384–392.
106. Nikolov V., Klissurski D., Anastasov A. Phthalic anhydride from o-xylene catalysis: Science and engineering. *Catalysis Review – Science and Engineering*, 1991, **33**(3–4), 319–374.
107. Grzybowska-Swierkosz B. Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons. *Applied Catalysis, A: General*, 1997, **157**(1–2), 263–310.
108. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Kharlamov A.I., Marino A., Depero L., Bacherikova I.V. Mechanochemical preparation of V-Ti-O catalysts for o-xylene low temperature oxidation. *Studied Surface Science and Catalysis*, 2000, **130**, 1805–1810.
109. Panov G.I., Uriarte A.K., Rodkin M.A., Sobolev V.I. Generation of active oxygen species on solid surfaces. Opportunity for novel oxidation technologies over zeolites. *Catalysis Today*, 1998, **41**(4), 365–385.
110. Zazhigalov V.A., Khalameida S.V., Zaitsev Yu.P., Bacherikova I.V. Direct benzene oxidation to phenol by molecular oxygen of modified MoO₃. *4th World Congress on Oxidation Catalysis*. Berlin: Dechema e.V. 2001, **1**, 291–297.
111. <https://www.statista.com/statistics/1245235/acetaldehyde-market-volume-worldwide/>
112. <https://ihsmarkit.com/products/acetaldehyde-chemical-economics-handbook.html>
113. Сачук О.В., Зажигалов В.О. Механохімічний спосіб одержання нанорозмірних стержнів β-ZnMoO₄. *Пат. 116067 Україна. Патент на корисну модель (власник Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України)*. опубл. 10.05.2017, Бюл. № 9.
114. Сачук О.В., Зажигалов В.О. Старчевський В.Л. Сонохімічний спосіб одержання нанорозмірної фази α-ZnMoO₄. *Пат. 117264 Україна. Патент на корисну модель (власник Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України)*. опубл. 26.06.2017, Бюл. № 12.
115. Zazhigalov V.A., Wiczorek-Ciurawa K., Sachuk O.V., Diyuk O.A., Bacherikova I.V. Mechanochemical synthesis of nanodispersed molybdenum oxide catalysts. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2018, **54**(4), 225–234.
116. Zazhigalov V.O., Sachuk O.V., Diyuk O.A., Kopachevska N.S., Starchevskyy V.L., Kurmach M.M. The effect of ultrasonic treatment on the physical-chemical properties of ZnO/MoO₃ system. *Springer Proceeding in Physics*, 2018, **221**, 153–166.
117. Segawa A., Nakashima A., Nojima R., Yoshida N., Okamoto M. Acetaldehyde production from ethanol by eco-friendly non-chromium catalysts consisting of copper and calcium silicate. *Industrial Engineering and Chemical Researches*, 2018, **57**(35), 11852–11867.
118. Gebers J.C., Kasim A.F.B.A., Fulham G.J., Kwong K.Y., Marek E.J. Production of acetaldehyde via oxidative dehydrogenation of ethanol in a chemical looping setup. *ACS Engineering Au*, 2023, **3**(3), 184–194.

References

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

2. Serguchev Yu.A., Stetsuyk G.A., Strelko V.V., Tomilenko E.I. Kataliticheskie svoistva aktivnykh uglej v reaktsiyakh zhidkofaznogo khloririvaniya toluola. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1996, **32**(6), 358–361. [in Russian].
3. Stavitskaya S.S., Tarkovskaya I.A., Petrenko T.P. Osnovnye factory opredelyayustchie kataliticheskie svoistva aktivnykh uglej. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1996, **32**(6), 336–344. [in Russian].
4. Stavitskaya S.S. Kislotnyj kataliz okislennymi uglyami razlichnogo proiskhozhdeniya. *Ukrainskyy khimichnyi Zhurnal*, 1997, **63**(7), 27–36. [in Russian].
5. Mikhailovsky S.V., Zaitsev Y.P. Catalytic properties of activated carbons. 1. Gas-phase oxidation of hydrogen sulphide. *Carbon*, 1997, **35**(9), 1367–1374.
6. Vlasenko V.M. Ekologicheskij kataliz. – Kiev: Naukova dumka, 2010. – 237 p.
7. Brazhnyk D.V., Zaitsev Yu.P., Bacherikova I.V., Zazhigalov V.A., Stoch J., Kowal A. Oxidation of H₂S on activated carbon KAU and influence of the surface state. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **70**(1–4), 557–566.
8. Nhut J.M., Nguyen P., Pham-Huu C., Kellere N., Ledoux M.J. Carbon nanotubes as nanosized reactor for the selective oxidation of H₂S into elemental sulfur. *Catalysis Today*, 2004, **91/92**, 91–97.
9. Bagreev A., Bandoz T.J. A role of sodium hydroxide in the process of hydrogen sulfide adsorption/oxidation on caustic impregnated activated carbon. *Industrial Engineering Chemical Researches*, 2002, **41**(4), 672–679.
10. Brazhnyk D.V., Bacherikova I.V., Zazhigalov V.A., Kowal A. Modification of activated carbon KAU surface properties. *Chemistry Physics and Technology of Surface*, 2011, **2**(1), 41–52.
11. Gerasimiyuk I.P., Zazhigalov V.A., Lapko V.F., Lysenko F.O., Tarasenko Yu.O. Naneseni na aktyvne vugillya Pd- I Pd, Au – katalizatory v reaktsiyakh okisnennya vodnyu ta mono oksydu vyglytsyu. *Khimiya, Fizika ta Tekhnologiya Poverkhni*: monograph. – Kyiv: KM «Akademiya», 2004, **10**, 151–155. [in Ukrainian].
12. Zazhigalov V.A., Lapko V.F., Bacherikova I.V., Zaitsev Yu.P., Gerasimiyuk I.P. Kataliticheskaya aktivnost' nanesennykh na aktivnye ugli Pd- I Pd-Au katalizatorov v reaktsii okisleniya monooksida ugleroda. *Ukrainskyy Khimichny Zhurnal*, 2011, **77**(3–4), 92–98. [in Russian].
13. Zaitsev Yu.P., Brazhnyk D.V., Zazhigalov V.A. Vliyanie metoda prigotovleniya yf razmer chastits I kataliticheskie svoistva Co/C katalizatora v reaktsii okisleniya CO. *Nanosistemy, nanomaterialy, nanotekhnologii*, 2004, **2**(4), 1307–1312. [in Russian].
14. Grigoryan R.R., Vartikyan L.A., Garibyan T.A., Zazhigalov V.A. Ispol'zovanie prirodnykh ceolitov dlya sozdaniya katalizatorov neitralizatsii gazovykh vybrosov. 1. Glubokoe okislenie metanola. *Energotekhnologii i resursosberezhenie*, 2008, **5**, 24–30. [in Russian].
15. Brazhnyk D.V., Zazhigalov V.A., Grigoryan R.R., Vartikyan L.A., Garibyan T.A. Ispol'zovanie prirodnykh ceolitov dlya sozdaniya katalizatorov neitralizatsii gazovykh vybrosov. 2. Okislenie CO. *Energotekhnologii I resursosberezhenie*, 2009, **1**, 27–32. [in Russian].
16. Brazhnyk D.V., Zazhigalov V.A., Grigoryan R.R., Vartikyan L.A., Garibyan T.A. Ispol'zovanie prirodnykh ceolitov dlya sozdaniya katalizatorov neitralizatsii gazovykh vybrosov. 3. Okislenie metana. *Energotekhnologii I resursosberezhenie*, 2009, **2**, 34–38. [in Russian].
17. Hutchings G.J., Scurrill M.S. Designing oxidation catalysts. Are we getting better? *CATTECH*, 2003, **7**(3), 90–103.
18. Wang C.B., Tang C.W.Q., Tsai H.C., Chien S.H. Characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over supported cobalt catalysts. *Catalysis Letters*, 2006, **107**(3–4), 223–230.
19. Yoshida H., Nakajima T., Yazawa Y., Hattori T. Support effect on methane combustion over palladium catalysts. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 2007, **71**(1), 70–79.
20. Shi C.K., Yang L.F., Wang Z.C., He X.E., Cai J.X., Li G., Wang X.S. Promotion effects of ZrO₂ on the Pd/HZSM-5 catalyst for low-temperature catalytic combustion of methane. *Applied Catalysis, A: General*, 2003, **243**(2), 379–388.
21. Romanova I.V., Farbun I.A., Khainakov S.A., Kirillov S.A., Zazhigalov V.A. Issledovanie kataliticheskikh svoistv materialov na osnove oksidov perekhodnykh metallov i ceriya. Dopovidi NAN Ukrainy (Reports of Nat. Acad. Sci. Ukraine), 2008, **10**, 154–159. [in Russian].

22. Zazhigalov V.A. Effect of mechanochemical treatment on the kinetic properties of V, Mo, Ti-containing oxide systems. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2013, **49**(3), 178–184.
23. Augouropoulos G., Manzoli M., Boccuzzi F., Tabakova T., Papavasiliou J., Ionnides T., Idakiev V. Catalytic performance and characterization of Au/doped-ceria catalysts for the preferential CO oxidation reaction. *Journal of Catalysis*, 2008, **256**(2), 237–247.
24. Qiao B., Zhang J., Liu L., Deng Y. Low prepared highly effective ferric hydroxide supported gold catalysts for carbon monoxide selective oxidation in the presence of hydrogen. *Applied Catalysis, A: General*, 2008, **340**(2), 220–228.
25. Imai H., Date M., Tsubota S. Preferential oxidation of CO in H₂-rich gas at low temperatures over Au nanoparticles supported on metal oxides. *Catalysis Letters*, 2008, **124**(1), 68–73.
26. Chernyi A.A., Mastchenko S.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.A. Nizkotemperaturnaya nanomodifikaciya poverkhnosti nerzhaveyustchei stali ionnymi puchkami. *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, 2014, **5**(2), 190–196. [in Russian].
27. Zazhigalov V.O., Honcharov V.V. The formation of nanoscale coating on the 12Cr18Ni10Ti steel during ion implantation. *Metallofizika Noveishie Tekhnologii*, 2014, **36**(6), 757–766.
28. Zazhigalov V.A., Honcharov V.V., Bacherikova I.V. Nizkotemperaturnaya implantaciya – perspektivnyi metod sinteza novykh katalizatorov i funkcional'nykh materialov. *Fundamental'nye problemy sozdaniya novykh vestchestv i materialov khimicheskogo proizvodstva*. – Kyiv: Akadempriodika, 2016, 279–288.
29. Honcharov V., Zazhigalov V., Sawlowicz Z., Socha R., Gurgul J. Structural, catalytic and thermal properties of stainless steel with nanoscale surface layer. *Springer Proceeding in Physics*, 2017, **195**, 355–364.
30. Cherny A.A., Maschenko S.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.A. Nanodimension layers on stainless steel surface synthesized by ionic implantation and their simulation. *Springer Proceeding in Physics*, 2015, **157**, 203–213.
31. Nikolaieva D.Yu., Honcharov V.V., Ivashin D.Yu., Zazhigalov V.O. Use of spectroscopy and computer simulation to the study of surfaces modified by ionic implantation. *Ukrainian Journal of Physics*, 2021, **66**(6), 511–517.
32. Zazhigalov V.A., Honcharov V.V., Bacherikova I.V., Socha R., Gurgul J. Formation of nanodimensional layer of catalytically active metals on stainless steel surface by ionic implantation. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2018, **54**(2), 128–137.
33. Honcharov V., Skarha-Bandurov, Zazhigalov V., Vasilenko N. The use of ionic implantation for medical materials modifying. *Biomedical Journal Science and Technology Researches*, 2018, **11**(3), 1–3.
34. Honcharov V., Zazhigalov V. The use of ionic implantation in the synthesis nano palladium for biosensors. *International Journal of Biosensors and Bioelectronics*, 2018, **4**(3), 98–100.
35. Kryvoruchko S.O., Kryvoruchko A.O., Honcharov V.V., Zazhigalov V.O. Properties of steel modified by surface ion implantation with Mo, Ti and Al. *Ukrainian Journal of Physics*, 2022, **67**(4), 292–298.
36. Katruha A.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.O. Steel heaters with implanted titanium. *International Journal of Energy Clean Environmental*, 2016, **17**(2–4), 133–144.
37. Kapinus E.I., Viktorova T.I., Khalyavka T.A. Dependence of the rate of photocatalytic decomposition of safranin on the catalyst concentration. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2009, **45**(2), 114–117.
38. Kapinus E.I., Viktorova T.I. Kinetics of the photocatalytic degradation of methylene blue on titanium dioxide. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2010, **46**(3), 163–167.
39. Kapinus E.I. Fluorescence properties of nanosized sulphides. *Russian Journal of Physical Chemistry, A*, 2011, **85**(4), 668–671.
40. Kapinus E.I., Kamyshan S.V. Autoinhibition of photocatalytic reduction of safranin and dichromate ions at anatase. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2011, **47**(5), 311–316.
41. Kapinus E.I. Fundamental'nye koncepcii v khimii: monograph. – Saarbrucken, Germany: LAP LAMBERT acad. Publ., 2013. – 284 p.

42. Kapinus E.I. Energy, charge and electron transfer processes in chemistry: book. – Kyiv: Akadempriodika, 2016. – 134 p.
43. Kernazhitsky L., Shymanovska V., Gavrilko T., Naumov V., Kshnyakin V., Khalyavka T. A comparative study of optical absorption and photocatalytic properties of nanocrystalline single-phase anatase and rutile TiO₂ doped with transition metal cations. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, **198**, 511–519.
44. Khalyavka T.A., Tsyba N.N., Kamyshan S.V., Kapinus E.I. Synthesis and study of physicochemical, sorption, and photocatalytic properties of barium titanate - modified titania powder. *High Energy Chemistry*, 2015, **49**(4), 263–266.
45. Khalyavka T.A., Kamyshan S.V., Lysenko A.A., Trikhlev V.A. Photocatalytic degradation of safranin T and rodamine on nanoparticles of rutile modified with C₃N₄. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2016, **52**(4), 227–232.
46. Shapovalova M.V., Khalyavka T.A., Shcherban N.D., Khyzhun O.Y., Permyakov V.V., Shcherbakov S.N. The influence of sulfur dopants on optical, textural, structural and photocatalytic properties of titanium dioxide. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 2020, **18**(3), 681–695.
47. Khalyavka T., Bondarenko M., Shcherban N., Petrik I., Melnik A. Effect of the C and S additives on structural, optical and photocatalytic properties of TiO₂. *Applied Nanoscience*, 2019, **9**(5), 695–702.
48. Shapovalova M.V., Khalyavka T.A., Khyzhun O.Y., Shcherban N.D., Permyakov V.V., Scherbakov S.N.. The influence of titanium dioxide modification by sulfur and carbon on physico-chemical and photocatalytic properties. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2019, **10**(4), 377–388.
49. Khalyavka T.A., Shymanovska V.V., Manuilov E.V., Shcherban N.D., Khyzhun O.Y., Korzhak G.V., Permyakov V.V. The influence of La doping on structural, optical and photocatalytic properties of TiO₂ in dyes destruction and hydrogen evolution. *Springer Proceeding in Physics*, 2021, **246**, 361–380.
50. Khalyavka T.A., Shapovalova M.V., Korzhak G.V., Shcherban N.D., Khyzhun O.Y., Kamyshan S.V., Permyakov V.V., Scherbakov S.N. Photocatalytic hydrogen evolution and Rifampicinum destruction in the presence of TiO₂, modified with carbon by different methods. *Research in Chemistry of Intermediates*, 2022, **48**(1), 13–28.
51. Sydorhuk V.V., Khalameida S.V., Skubiszewska-Zięba J., Davidenko L.O., Zazhigalov V.O. Modyfikuvannya ta katalitychni vlastyivosti pentaoksydu niobiyu. *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, 2017, **8**(2), 175–193. [in Ukrainian].
52. Khalameida S., Samsonenko M., Skubiszewska-Zięba J., Zakutevskyy O. Dyes catalytic degradation using modified tin (IV) oxide and hydroxide powders. *Adsorption Science and Technology*, 2017, **35**, 853–865.
53. Kucio K., Sydorhuk V., Khalameida S., Charnas B. Mechanochemical and microwave treatment of precipitated zirconium dioxide and study of its physical-chemical, thermal and photocatalytic properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, **147**, 253–262.
54. Kucio K., Sydorhuk V., Khalameida S., Charnas B. The effect of mechanochemical, microwave and hydrothermal modification of precipitated TiO₂ on its physical-chemical and photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **862**, 158011.
55. Khalameida S., Samsonenko M., Khyzhun O., Sydorhuk V., Starchevskyy V., Charnas B., Skwarek E. Sono – and mechanochemical doping of tin dioxide with silver and its physicochemical characteristics and photocatalytic properties. *Research on Chemical Intermediates*, 2023, **49**, 121–125.
56. Khalameida S., Samsonenko M., Sydorhuk V., Zakutevskyy O., Starchevskyy V., Lakhnik A.A. Improving the photocatalytic properties of tin dioxide doped with titanium and copper in the degradation of rhodamine B and safranin T. *Reaction Kinetics and Mechanisms of Catalysis*, 2022, **135**, 1665–1685.
57. Sydorhuk V.V., Zazhigalov V.A., Khalameida S.V., Wiczorek-Ciurowa K. Mechanochemical synthesis of BiTiO₃ using different forms of TiO₂. *Inorganic Materials*, 2010, **46**(10), 1126–1130.

58. Khalameida S., Sydoruk V., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Zazhigalov V. Synthesis, thermoanalytical, and spectroscopical studies of dispersed barium titanate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, **101**(2), 779–784.
59. Gorelov B.M., Kotenok E.V., Makhno S.V., Sidorchuk V.V., Khalameida S.V., Zazhigalov V.A. Structure and optical and dielectric properties of barium titanate nanoparticles obtained by the mechanochemical method. *Technical Physics*, 2011, **56**(1), 83–91.
60. Khalameida S., Sydoruk V., Zazhigalov V., Wieczorek-Ciurowa K., Skubiszewska-Zięba J., Charmas B. The interaction between barium and titanium oxides under mechanochemical, hydrothermal and microwave treatments and properties of prepared products. *Advanced Science and Engineering Medical*, 2017, **9**(3), 235–246.
61. Zazhigalov V., Khalameida S., Sydoruk V., Wiechorek-Ciurowa K., Rakoczy J. Sposob wytwarzania nanoproszku tytanianu baru. *Polish Patent N 225501*. 2017. 05. 08 (ISPE NAN Ukrainy, Politechnika Krakowska PL).
62. Sydoruk V.V., Khalameida S.V., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Zazhigalov V.O., Davidenko L.O. Foto- ta mekhanokatalitychna degradaciya safraninu T v prysutnosti dyspersnogo niobatu lityu. *Khimia, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, 2012, **3**(3), 265–272. [in Ukrainian].
63. Khalameida S., Sydoruk V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Zazhigalov V. Preparation of nano-dispersed lithium niobate by mechanochemical route. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 2014, **115**(1), 579–586.
64. Sanzhak O.V., Brazhnyk D.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.A., Azimov F.A. The physical-chemical properties of Ti-containing stainless steel composites and its photoactivity. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2019, **10**(4), 410–418.
65. Sanzhak O.V., Brazhnyk D.V., Azimov F.A., Zazhigalov V.A. Fotodegradaciya benzolu u vodnomu rozchyni na dopovanomu nitrogenom TiO₂, nanesenom u silikagel'. *Kataliz I Naftokhimia*, 2018, **27**, 76–83. [in Ukrainian].
66. Sanzhak O.V., Goncharov V.V., Brazhnyk D.V., Azimov F.A., Zazhigalov V.O. Preparation of new photocatalytic materials using ion implantation method. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2019, **671**(1), 156–163.
67. Honcharov V.V., Zazhigalov V.O., Sanzhak O.V., Azimov F.A., Brazhnyk D.V., Parlinska-Wojtan M., Drzymala E. Nanoscale photocatalytic layers with titania on stainless steel foil. *Springer Proceeding of Physics*, 2019, **222**, 121–129.
68. Sanzhak O.V., Brazhnyk D.V., Honcharov V.V., Zazhigalov V.O. Ti-implanted nanoscale layers for the chloramphenicol photocatalytic decomposition. *Springer Proceeding of Physics*, 2021, **263**, 103–116.
69. Obzor rynku maleinowego anhidrida v rosi i v mire. *IKhTC Khimicheskie tekhnologii*. 2019. http://ect-center.com/blog/maleic-anhydride_2
70. Kourtakis K., Gai P.L. Novel microstructures and reactivity for n-butane oxidation: advances and challenges in vapor phase alkane oxidation catalysis. *Journal of Molecular Catalysis, A: Chemistry*, 2004, **220**, 93–102.
71. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Ligi S., Pierelli F., Trifiro F., Fumagali C., Mazzoni G., Monti F. VPO catalyst for n-butane oxidation to maleic anhydride: A goal achieved, or a still open challenge? *Topics in Catalysis*, 2006, **38**(1–3), 147–156.
72. Schulz C., Roy S.C., Wittich K., Naumann d'Aloncourt R., Linke S., Stempel V.E., Frank B., Glaum R., Rosowski F. $\alpha_{II}-(V_{1-x}W_x)OPO_4$ catalysts for the selective oxidation of n-butane to maleic anhydride. *Catalysis Today*, 2019, **333**, 113–119.
73. Védrine J.C. Revisiting active sites in heterogeneous catalysts: Their structure and their dynamic behavior. *Applied Catalysis, A: General*, 2014, **474**, 40–50.
74. Lesser D., Mestl G., Turek T. Transient behavior of vanadyl pyrophosphate catalysts during the partial oxidation of n-butane in industrial-sized, fixed bed reactors. *Applied Catalysis, A: General*, 2016, **510**, 1–10.
75. Faizan M., Zhang R., Liu R. Vanadium phosphorus oxide catalyst: Progress, development and application. *Journal Industrial Engineering Chemistry*, 2022, **110**, 27–67.

76. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Gasparini F., Mignani A., Pierelli F., Trifiro F., Fumagali C., Mazzoni G. The contribution of homogeneous and non-oxidative side reactions in the performance of vanadyl pyrophosphate catalyst for the oxidation of n-butane to maleic anhydride under hydrocarbon-rich conditions. *Catalysis Today*, 2005, **99**, 115–122.
77. Kamiya Y., Nishikawa E., Okuhara T., Hattori T. Catalytic property of vanadyl pyrophosphates for selective oxidation of n-butane at high n-butane concentrations. *Applied Catalysis, A: General*, 2001, **206**, 103–112.
78. Patience G.S., Bockrath R.E. Butane oxidation process development in a circulating fluidized bed. *Applied Catalysis, A: General*, 2010, **376**(1–2), 4–12.
79. Bertola A., Cassarino S. High productivity process to produce maleic anhydride from n-butane. *US Pat 6040460*, Pantochim S.A. - 21.03.2000.
80. Diyuk O.A., Zazhigalov V.O. Sposib oderzhannya nanesenogo vanadii-fosfornogo oksidnogo (VPO) katalizatora okisleniya n-butana v maleinovy anhydride. Pat. 121051 Ukraina, Patent na kotysnu model'. Vlasnyk Instytut sorbcii to problem endoekologii NAN Ukrainy. Opubl. 27.11.2017, bul. N 22. [in Ukrainian].
81. Diyuk O.A., Zazhigalov V.O. Sposib oderzhannya oksidnogo vanadii-fosfornogo (VPO) katalizatora okisneniya n-butanu pidvystchenoi koncentracii v maleinovy anhydride. Pat. 122421 Ukraina, Patent na kotysnu model'. Vlasnyk Instytut sorbcii to problem endoekologii NAN Ukrainy. Opubl. 10.01.2018, bul. N 01. [in Ukrainian].
82. Gleaves J.T., Ebner J.R., Kuechler T.C. Temporal analysis of products (TAP) – A unique catalyst evaluation system with submillisecond time resolution. *Catalysis. Review: Science Engineering*, 1988, **30**(1), 49–116.
83. Zazhigalov V.O., Grinenko S.B., Bacherikova I.V., Diyuk O.A. Nanodispersed VO_x/SiO₂ catalysts of partial oxidation of paraffin hydrocarbons. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2022, **58**(4), 261–268.
84. Ziolkowski J., Bordes E., Courtine P. Dynamic description of the oxidation of n-butane various faces of (VO)₂P₂O₇ in terms of crystallochemical model of active sites. *Journal of Molecular. Catalysis.*, 1993, **84**(3), 307–326.
85. Zazhigalov V.A. The role of geometric factor in the selective oxidation of lower paraffins at VPO catalysts. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1999, **35**(5), 247–257.
86. Ziolkowski J., Bordes E., Courtine P. Oxidation of butane and butene on (100) face of (VO)₂P₂O₇: A dynamic view in terms of crystallochemical model of active sites. *Journal of Catalysis*, 1990, **122**(1), 126–150.
87. Centi G., Lopez Nieto J., Pinelli D., Trifiro F. Synthesis of phthalic and maleic anhydrides from n-pentane. 1. Kinetic analysis of the reaction network. *Industrial Engineering and Chemical Researches*, 1989, **28**(4), 400–406.
88. Centi G., Pinelli D., Trifiro F., Lopez Nieto J. Synthesis of phthalic and maleic anhydrides from n-pentane: reactivity of possible intermediates and co-feeding experiments. *Studied Surface Science and Catalysis*, 1990, **55**, 635–642.
89. Zazhigalov V.A., Mikhailyuk V.D., Stoch J., Bacherikova I.V., Golovaty V.G., Shabel'nikov V.P. Effect of chemical modification of VPO catalysts on their acid-base and catalytic properties in the oxidation of n-pentane. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1996, **32**(3), 164–166.
90. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Cheburakova E.V. The mechanism of n-pentane partial oxidation on VPO and VPBiO catalysts. *Catalysis Communication*, 2001, **2**(11–12), 375–378.
91. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V., Bacherikova I.V., Stoch J., Haber J. The n-pentane partial oxidation and catalysts for its realization. *DGMK Conference*, 2004, **3**, 265–272.
92. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V., Gansior M., Stoch J. Mechanism of phthalic anhydride formation in the oxidation of n-pentane on a vanadium-phosphorus oxide catalyst. *Kinetics and Catalysis*, 2006, **47**(4), 803–811.
93. Cheburakova E.V., Zazhigalov V.A. Reaction mechanism-based design of efficient VPO catalysts for n-C₅H₁₂ oxidation into phthalic, maleic and citraconic anhydrides. *Kinetics and Catalysis*, 2008, **49**(4), 577–586.
94. Haber J., Stoch J., Zazhigalov V.A., Bacherikova I.V., Cheburakova E.V. Selective oxidation of light alkanes on transition metal promoted vanadyl pyrophosphate (VPO) catalysts. *Polish Journal of Chemistry*, 2008, **82**(10), 1839–1852.

95. Zazhigalov V.A., Kiziun E.V. Formation of phthalic anhydride by Diels-Alder reaction during n-pentane oxidation on VPO catalysts and control the process selectivity. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2017, **53**(3), 194–198.
96. Kiziun O.V., Zazhigalov V.O. Sposib oderzhannya vanadii-fosfornogo katalizatora (VPO) okisnennya n-pentanu u ftalevyi anhydride. Pat. 120930 Ukraina, Patent na kotysnu model'. Vlasnyk Instytut sorbcii to problem endoekologii NAN Ukrainy. Opubl. 27.11.2017, bul. N 22. [in Ukrainian].
97. Kiziun O.V., Zazhigalov V.O. Sposib oderzhannya ftalevogo anhidridu okisnenniam n-pentanu. Pat. 121108 Ukraina, Patent na kotysnu model'. Vlasnyk Instytut sorbcii to problem endoekologii NAN Ukrainy. Opubl. 27.11.2017, bul. N 22.
98. Gasior M., Gressel I., Zazhigalov V.A., Grzybowska B. Effect of additives to VPO system on its catalytic properties in oxidative dehydrogenation of propane and ethane. *Polish Journal of Chemistry*, 2003, **77**(6), 909–915.
99. Ono T., Tanaka Y., Takeuchi T., Yamamoto K. Characterization of K-mixed V₂O₅ catalyst and oxidative dehydrogenation of propane on it. *Journal of Molecular Catalysis*, 2000, **159**(2), 293–300.
100. Pena M.L., Dejoz A., Fornes V., Rey F., Vazquez M.I., Lopez Nieto J.M. V-containing MCM-41 and MCM-48 catalysts for the selective oxidation of propane in gas phase. *Applied Catalysis, A: General*, 2001, **209**(1–2), 155–164.
101. Solsona B., Zazhigalov V.A., Lopez Nieto J.M., Bacherikova I.V., Diyuk E.A. Oxidative dehydrogenation of ethane on promoted VPO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **249**(1), 81–92.
102. Diyuk O.A., Zazhigalov V.A., Bacherikova I.V., Lopez Nieto J.M. Modyfikuvannya struktury I poverkhni VPO-vmisnogo katalizatora reakcii oksylyval'nogo dehidruvannya etanu. *Khimiya, fizyka ta tekhnologiya poverkhni*. – Kyiv: Akademiya, 2004, **10**, 114–117. [in Ukrainian].
103. Diyuk O.A., Zazhigalov V.O. Sposib oderzhannya oksidnogo vanadii-fosfornogo (VPO) katalizatora oksylyval'nogo dehidruvannya etanu v etilen. Pat. 121744 Ukraina, Patent na kotysnu model'. Vlasnyk Instytut sorbcii to problem endoekologii NAN Ukrainy. Opubl. 11.12.2017, bul. N 23. [in Ukrainian].
104. Grinenko S.B., Zazhigalov V.A., Zaitsev Yu.P., Stoch J. Hydrothermal synthesis VSiO catalysts selective in partial hydrocarbon oxidation. *4th World Congress of Oxidation Catalysis*. Berlin: Dechema e.V, 2001, **1**, 73–76.
105. Berndt H., Martin A., Bruckner A., Schreier E., Muller D., Kosslick H., Wolf G.-U., Lucke B. Structure and catalytic properties of VO_x/MCM materials for the partial oxidation of methane to formaldehyde. *Journal of Catalysis*, 2000, **191**(2), 384–392.
106. Nikolov V., Klissurski D., Anastasov A. Phthalic anhydride from o-xylene catalysis: Science and engineering. *Catalysis Review – Science and Engineering*, 1991, **33**(3–4), 319–374.
107. Grzybowska-Swierkosz B. Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons. *Applied Catalysis, A: General*, 1997, **157**(1–2), 263–310.
108. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Kharlamov A.I., Marino A., Depero L., Bacherikova I.V. Mechanochemical preparation of V-Ti-O catalysts for o-xylene low temperature oxidation. *Studied Surface Science and Catalysis*, 2000, **130**, 1805–1810.
109. Panov G.I., Uriarte A.K., Rodkin M.A., Sobolev V.I. Generation of active oxygen species on solid surfaces. Opportunity for novel oxidation technologies over zeolites. *Catalysis Today*, 1998, **41**(4), 365–385.
110. Zazhigalov V.A., Khalameida S.V., Zaitsev Yu.P., Bacherikova I.V. Direct benzene oxidation to phenol by molecular oxygen of modified MoO₃. *4th World Congress on Oxidation Catalysis*. Berlin: Dechema e.V, 2001, **1**, 291–297.
111. <https://www.statista.com/statistics/1245235/acetalddehyde-market-volume-worldwide/>
112. <https://ihsmarkit.com/products/acetalddehyde-chemical-economics-handbook.html>
113. Sachuk O.V., Zazhigalov V.O. Mekhanokhimichni sposib oderzhannya nanorozmirnykh sterzhniv β-ZnMoO₄. Pat. 116067 Ukraina, Patent na kotysnu model'. Vlasnyk Instytut sorbcii to problem endoekologii NAN Ukrainy. Opubl. 10.05.2017, bul. N 09. [in Ukrainian].

114. Sachuk O.V., Zazhigalov V.O., Starchevskyy V.L. Sonokhimichniy sposib oderzhannya nanorozmirnoi fazy α -ZnMoO₄. Pat. 117264 Ukraina, Patent na kotysnu model'. Vlasnyk Instytut sorbcii to problem endoekologii NAN Ukrainy. Opubl. 26.06.2017, bul. N 12.
115. Zazhigalov V.A., Wieczorek-Ciurowa K., Sachuk O.V., Diyuk O.A., Bacherikova I.V. Mechanochemical synthesis of nanodispersed molybdenum oxide catalysts. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2018, **54**(4), 225–234.
116. Zazhigalov V.O., Sachuk O.V., Diyuk O.A., Kopachevska N.S., Starchevskyy V.L., Kurmach M.M. The effect of ultrasonic treatment on the physical-chemical properties of ZnO/MoO₃ system. *Springer Proceeding in Physics*, 2018, **221**, 153–166.
117. Segawa A., Nakashima A., Nojima R., Yoshida N., Okamoto M. Acetaldehyde production from ethanol by eco-friendly non-chromium catalysts consisting of copper and calcium silicate. *Industrial Engineering and Chemical Researches*, 2018, **57**(35), 11852–11867.
118. Gebers J.C., Kasim A.F.B.A., Fulham G.J., Kwong K.Y., Marek E.J. Production of acetaldehyde via oxidative dehydrogenation of ethanol in a chemical looping setup. *ACS Engineering Au*, 2023, **3**(3), 184–194.

Надійшла до редакції 14.08.2023 р.

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

Valery O. Zazhigalov

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

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

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

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

The synthesis of the catalysts for environment protection (total oxidation of H₂S, CO and CO in hydrogen excess) is considered and it was shown that the developed catalysts don't give in activity foreign analogues. The results obtained at catalysts preparation for photocatalytic degradation of different organic compounds, including herbicides and medical substances, in water medium are presented. The positive effects of the catalysts synthesis by nontraditional methods (mechanochemistry and sonochemistry) for effective photocatalysts preparation are shown. The new perspective directions of catalytic oxidation processes and methods of the catalysts preparations are presented.

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

УДК 544.47

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

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

Володимир В. Брей

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

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

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

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

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

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

Суперкислоти

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

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

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

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

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

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

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

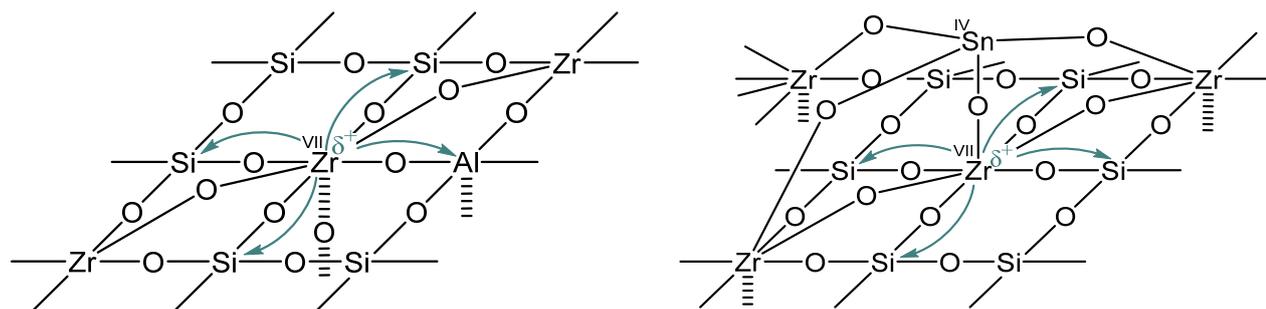
*X = 100 % - residual gasoil, %

**samples prepared from zircon

***industrial aluminosilicate catalyst

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

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



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

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

Кореляції кислотність-активність оксидів

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

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

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

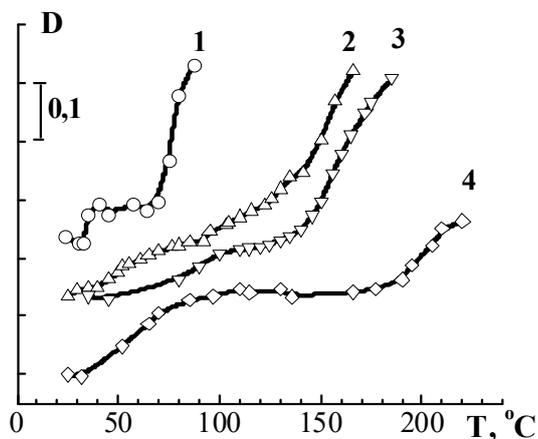


Рис. 1. Temperature dependence of optical density of absorption bands for protonated indicator forms on the HY surface: 1 - anthraquinon (370 nm); 2 - p-nitrotoluene (375 nm); 3 - 1-chlor-3-nitrobenzene (360 nm); 4 - 1,3,5-trichlorbenzene (360 nm) [34]

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

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

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

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

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

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

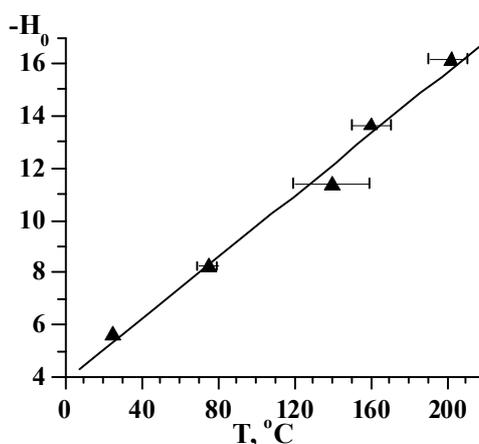
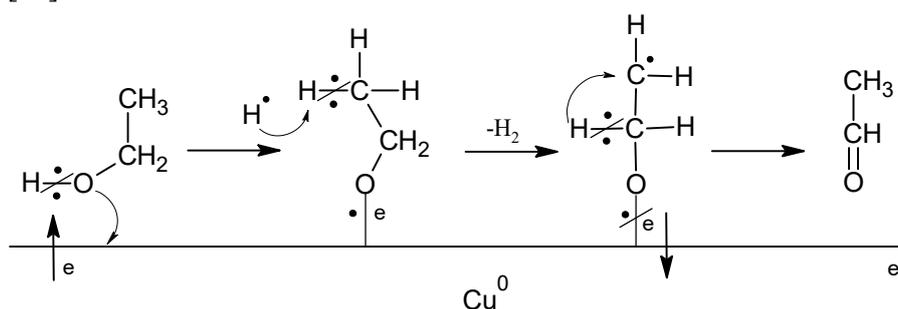


Рис. 2. H_0 values for B-sites of NY at different temperatures [34]

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



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

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

Конверсія біоспиртів і вуглеводів

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

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

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

Біоетанол

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

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

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



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

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

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

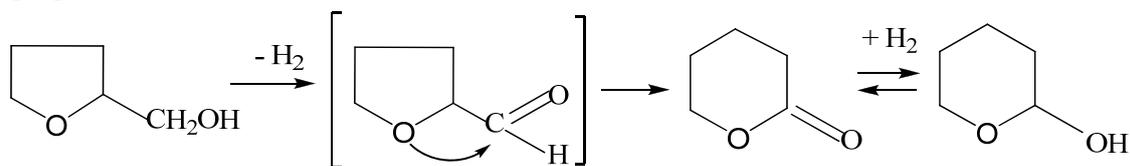
Гліцерин

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

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

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

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



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

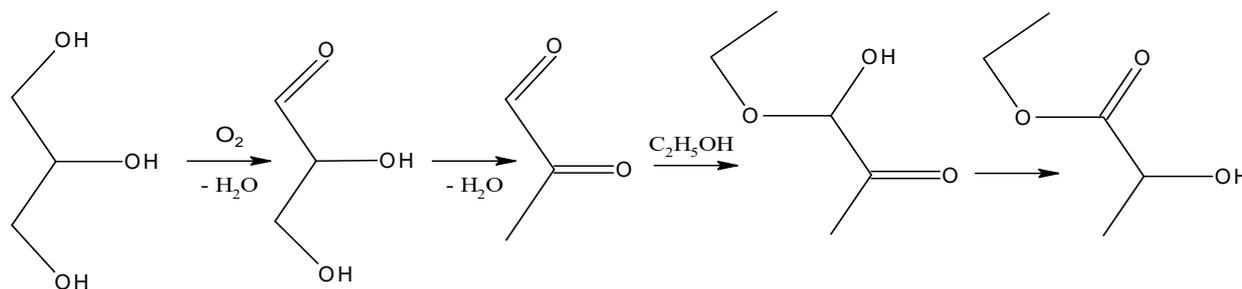
Каталітичний синтез етил- та метил лактатів на основі гліцерину та моноцукрів

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

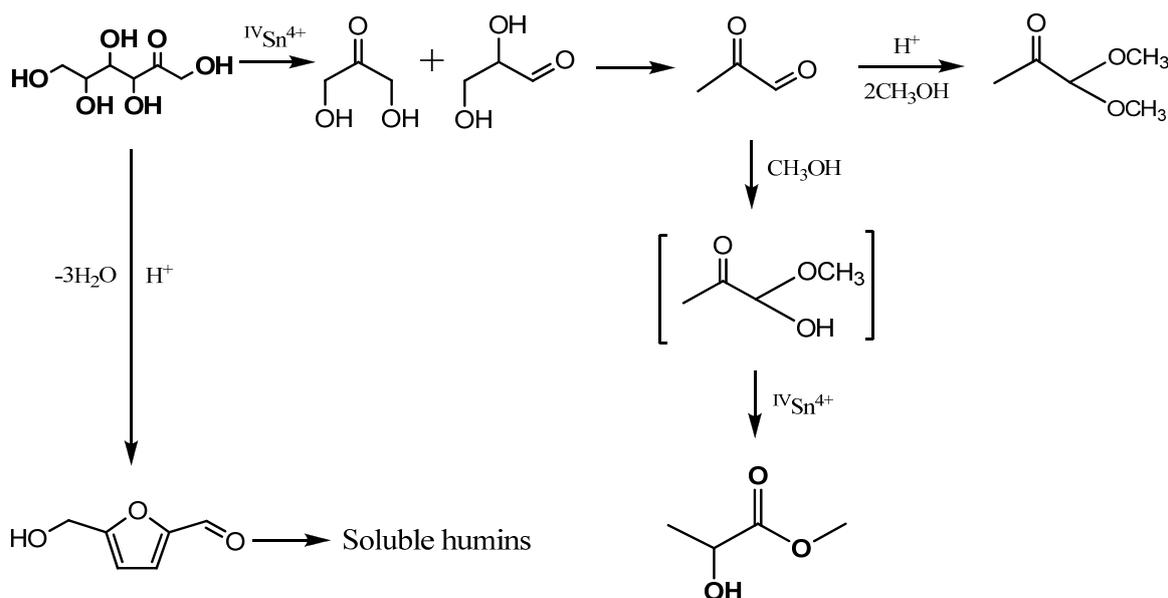
Для перетворення дигідроксиацетону (ДГА) в етиллактат по реакції $C_3H_6O_3 + C_2H_5OH = C_5H_{10}O_3 + H_2O$ ми запропонували амфотерний TiO₂-ZrO₂ каталізатор, на якому було досягнуто 89 % вихід цільового продукту при ріднофазній конверсії етанольного розчину ДГА у відносно м'яких умовах – температура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

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

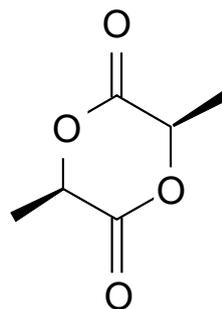
розчину гліцерину киснем повітря за температур 230-240 °С/0.1 МПа та при мольному співвідношенні $C_3H_8O_3 : O_2 = 2 : 1$ цей каталізатор забезпечує 80 % вихід етиллактату за схемою



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



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



мономерний лактид

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

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

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

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

Розробка каталітичних процесів для ТОВ «Карпатнафтохім»

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

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



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

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

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

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

Література

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

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

40. Brei V.V., Melezhyk O.V., Starukh G.M., Oranskaya E.I., Mutovkin P.A. Organic precursor synthesis of Al-Mg mixed oxides and hydrotalcites. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **113**(1–3), 411–417.
41. Левицька С.І., Шистка Д.В., Брей В.В. Етаноліз ріпакової олії на Amberlyst 15 та кремнеземах з прищепленими $-SO_3H$ групами. *Каталіз та нафтохімія*, 2012, **20**, 1–5.
42. Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В. Этаноллиз рапсового масла на $MgO-ZrO_2$ катализаторе с участием н-бутиламина. *Катализ и нефтехимия*, 2012, **21**, 35–38.
43. Старух Г.М., Левицька С.І., Мутовкін П.О., Брей В.В. Гліцероліз рапсової олії на MgO -вмісних катализаторах. *Каталіз та нафтохімія*, 2009, **17**, 4–7.
44. Старух Г.Н., Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В. Переэтерификация рапсового масла глицерином на основных оксидах. *Химия, физика и технология поверхности*, 2010, **1**(2), 194–199.
45. Brei V.V., Starukh G.M., Levytska S.I., Shistka D.V. Study of a continuous process for glycerolysis of rapeseed oil with the solid base catalysts. *Chem. Chem. Technol.*, 2012, **6**(1), 89–94.
46. Шаранда М.Е., Прудіус С.В., Брей В.В. Одностадийный синтез этилацетата из этанола на $Cu/ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ катализаторе. *Укр. хім. журн.*, 2008, **74**(12), 78–82.
47. Брей В.В., Щуцький І.В. Біоетанол в Україні. *Вісник НАН України*, 2016, **6**, 71–76.
48. Brei V.V., Sharanda M.E., Prudius S.V., Bondarenko E.A. Synthesis of acetic acid from ethanol-water mixture over $Cu/ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ catalyst. *Appl. Catal. A*, 2013, **458**, 196–200.
49. Фесенко А.В., Дацюк Ю.И., Прудіус С.В., Сонцев В.М., Брей В.В. Прямой синтез бутил-бутирата из н-бутанола на $Cu-Pd/ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ катализаторе. *Укр. хім. журн.*, 2010, **76**(7), 40–43.
50. Варварин А.М., Хоменко К.Н., Брей В.В. Каталитическая активность H-ZSM-5 и H-ZSM-5/Al-MCM-41 в превращении этанола в углеводороды бензиновой фракции. *Теорет. эксперим. химия.*, 2011, **47**(1), 32–36.
51. Varvarin A.M., Khomenko K.M., Brei V.V. Conversion of n-butanol to hydrocarbons over H-ZSM-5, H-ZSM-11, H-L and H-Y zeolites. *Fuel*, 2013, **106**, 617–620.
52. Сонцев В.М., Брей В.В. Конверсия смеси пропиленгликоль-ацетон в 2,2,4-триметил-1,3-диоксолан на кислотных Dowex DR-2030 и ZrO_2-SiO_2 катализаторах. *Хімія, фізика і технологія поверхні*, 2014, **5**(1), 42–46.
53. Бондаренко С.А., Шаранда М.Е., Брей В.В. Одержання ацетацеталі пропіленгліколю на твердих кислотних катализаторах. *Хімія, фізика і технологія поверхні*, 2015, **6**(4), 520–526.
54. Шаранда М.Е., Сонцев В.М., Прудіус С.В., Иньшина Е.И., Брей В.В. Превращение глицерина в 1,2-пропандиол на бифункциональных катализаторах. *Химия, физика и технология поверхности*, 2012, **3**(1), 61–65.
55. Sharanda M., Sontsev V., Bondarenko E., Brei V. Two-stage conversion of glycerol into propylene glycol over Cu/Al_2O_3 catalyst. *Chem. Chem. Technol.*, 2015, **9**(2), 89–94.
56. Брей В.В., Сонцев В.М. Этерификация уксусной и акриловой кислот гидроксиацетоном на сульфокислотном Dowex DR-2030 катализаторе. *Катализ и нефтехимия*, 2012, **21**, 30–34.
57. Прудіус С.В., Сонцев В.М., Брей В.В. Окисление гидроксиацетона перекисью водорода на кислотных катализаторах. *Химия, физика и технология поверхности*, 2015, **6**(4), 498–503.
58. Брей В.В., Варварин А.М., Прудіус С.В. Конверсия тетрагидрофурфурилового спирта в δ -валеролактон на медьсодержащих катализаторах. *Катализ и нефтехимия*, 2013, **22**, 10–13.
59. Брей В.В., Варварин А.М., Прудіус С.В. Амідування δ -валеролактону на мідьвмісних катализаторах. *Каталіз та нафтохімія.*, 2014, **23**, 1–4.
60. Брей В.В., Варварин А.М., Прудіус С.В. Селективна конверсія тетрагидрофурфурилового спирту у δ -валеролактон та його амідування у δ -валеролактама на $Cu/ZnO-Al_2O_3$ катализаторі. *Хімічна промисловість України*, 2016, **1**, 7–12.
61. Brei V.V., Varvarin A.M., Prudius S.V. Selective dehydrogenation of tetrahydrofurfuryl alcohol into δ -valerolactone and its amidation to δ -valerolactam over $Cu/ZnO-Al_2O_3$ catalyst. *Chem. Phys. Technol. Surface*, 2016, **7**(4), 395–404.
62. Брей В.В., Левицкая С.И. Селективная конверсия смеси дигидроксиацетон - этанол в этиллактат на амфотерном TiO_2-ZrO_2 катализаторе. *Доповіди Національної академії наук України*, 2013, **5**, 128–133.

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

References

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

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

27. Prudius S.V., Hes N.L., Trachevskiy V.V., Khyzhun O.Yu., Brei V.V. Superacid ZrO₂-SiO₂-SnO₂ mixed oxide: synthesis and study. *Chem. Chem. Technol.*, 2021, **15**(3), 336–342.
28. Inshina O.I., Prudius S.V., Brei V.V. Superacid L-sites on the surface of ternary ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ and ZrO₂-SiO₂-SnO₂ oxides. *Theor. Exp. Chem.*, 2022, **58**(4), 269–275.
29. Brei V.V., Khomenko K.N., Shystka D.V. A correlation between Hammett acidity of catalysts and their activity in temperature-programmed reaction of cumene dealkylation. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2004, **81**(1), 197–202.
30. Brei V.V., Shistka D.V., Grebenyuk A.G. Symbatic Relationship between proton affinity and ease of dehydration and dealkylation of alcohol and alkylbenzene molecules on acid catalysts. *Theor. Exp. Chem.*, 2004, **40**(3), 192–197. [in Russian].
31. Brei V.V. Correlation between the strength of the basic sites of catalysts and their activity in the decomposition of 2-methyl-3-butyn-2-ol as a test reaction. *Theor. Exp. Chem.*, 2008, **44**(5), 320–324. [in Russian].
32. Brei V.V. Ratio of the equilibrium and kinetic acidities of solid catalysts. *Theor. Exp. Chem.*, 2009, **45**(3), 186–188. [in Russian].
33. Brei V.V., Prudius S.V., Lozhechnik I.I., Oranskaya E.I., Shistka D.V. Mixed amphoteric oxide ZrO₂-Al₂O₃ as catalyst for the conversion of 2-methyl-3-butyn-2-ol. *Theor. Exp. Chem.*, 2011, **47**(3), 188–191. [in Russian].
34. Brei V.V., Shistka D.V., Telbiz G.M. Temperature dependence of Hammett acidity for HY-faujasite. *Polish J. Chem.*, 2008, **82**(1–2), 179–182.
35. Inshina E.I., Shistka D.V., Telbiz G.M., Brei V.V. Hammett function values for mixed ZrO₂-SiO₂ oxide at elevated temperatures. *Chem. Phys. Technol. Surface*, 2012, **3**(4), 395–400.
36. Brei V.V., Shistka D.V., Levitskaya S.I. Variation in the strength of base sites in the system La₂O₃-ZrO₂ in the range 25–200 °C. *Theor. Exp. Chem.*, 2009, **45**(2), 122–124.
37. Brei V.V., Mylin A.M. Dehydrogenation of alcohols on a copper catalyst: correlation between reaction activation energy and δ (R¹⁷OH) chemical shift. *Ukrainian chem. J.*, 2017, **83**(8), 105–110. [in Ukrainian].
38. Brei V.V., Mylin A.M. Oxidation of alcohols on a cerium oxide catalyst: correlation between the activation energy of the reaction and δ (R¹³COH) chemical shift. *Ukrainian chem. J.*, 2019, **85**(8), 66–72. [in Ukrainian].
39. Brei V.V., Melezhyk A.V., Shistka D.V. Transesterification of rapeseed oil with ethanol on heterogeneous acid catalysts. *Catalysis and Petrochemistry*, 2008, **16**, 9–16. [in Russian].
40. Brei V.V., Melezhyk O.V., Starukh G.M., Oranskaya E.I., Mutovkin P.A. Organic precursor synthesis of Al-Mg mixed oxides and hydrotalcites. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **113**(1–3), 411–417.
41. Levitskaya S.I., Shistka D.V., Brei V.V. Ethanolysis of rapessed oil on modified silica samples with surface -SO₃H-groups. *Catalysis and Petrochemistry*, 2012, **20**, 1–5. [in Ukrainian].
42. Levitskaya S.I., Shistka D.V., Brei V.V. Ethanolization of rapeseed oil on MgO-ZrO₂ catalyst with the participation of *n*-butylamine. *Catalysis and Petrochemistry*, 2012, **21**, 35–38. [in Russian].
43. Starukh G.M., Levitskaya S.I., Mutovkin P.O., Brei V.V. Glycerolysis of rapeseed oil on MgO-containing catalysts. *Catalysis and Petrochemistry*, 2009, **17**, 4–7. [in Ukrainian].
44. Starukh G.M., Levitskaya S.I., Shistka D.V., Brei V.V. Transesterification of Rapeseed Oil by Glycerol over Basic Oxides. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, 2010, **1**(2), 194–199. [in Russian].
45. Brei V.V., Starukh G.M., Levytska S.I., Shistka D.V. Study of a continuous process for glycerolysis of rapeseed oil with the solid base catalysts. *Chem. Chem. Technol.*, 2012, **6**(1), 89–94.
46. Sharanda M.E., Prudius S.V., Brei V.V. One-stage synthesis of ethyl acetate from ethanol on Cu/ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ catalyst. *Ukrainian chem. J.*, 2008, **74**(12), 78–82. [in Russian].
47. Brei V.V., Shchutskiy I.V. Bioethanol in Ukraine. *Visn. Nac. Acad. Nauk Ukr.*, 2016, **6**, 71–76. [in Ukrainian].
48. Brei V.V., Sharanda M.E., Prudius S.V., Bondarenko E.A. Synthesis of acetic acid from ethanol-water mixture over Cu/ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. A*, 2013, **458**, 196–200.
49. Fesenko A.V., Datsyuk Yu.I., Prudius S.V., Sontsev V.M., Brei V.V. Direct synthesis of butylbutyrate from *n*-butanol on Cu-Pd/ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ catalyst. *Ukrainian chem. J.*, 2010, **76**(7), 40–43. [in Russian].

50. Varvarin A.M., Khomenko K.N., Brei V.V. Catalytic activity of H-ZSM-5 and H-ZSM-5/Al-MCM-41 in the conversion of ethanol to gasoline fraction hydrocarbons. *Theor. Exp. Chem.*, 2011, **47**, 36–40.
51. Varvarin A.M., Khomenko K.M., Brei V.V. Conversion of n-butanol to hydrocarbons over H-ZSM-5, H-ZSM-11, H-L and H-Y zeolites. *Fuel*, 2013, **106**, 617–620.
52. Sontsev V.M., Brei V.V. Conversion of propylene glycol-acetone mixture into 2,2,4-trimethyl-1,3-dioxolane over Dowex DR-2030 and ZrO₂-SiO₂ acid catalysts. *Chem. Phys. Techn. Surface*, 2014, **5**(1), 42–46. [in Russian].
53. Bondarenko E.A., Sharanda M.E., Brei V.V. Synthesis of propylene glycol acetacetal over solid acid catalysts. *Chem. Phys. Techn. Surface*, 2015, **6**(4), 520–526. [in Ukrainian].
54. Sharanda M.E., Sontsev V.M., Prudius S.V., Inshina O.I., Brei V.V. Transformation of glycerol to 1,2-propanediol over the bifunctional catalysts. *Chem. Phys. Techn. Surface*, 2012, **3**(1), 61–65. [in Russian].
55. Sharanda M., Sontsev V., Bondarenko E., Brei V. Two-stage conversion of glycerol into propylene glycol over Cu/Al₂O₃ catalyst. *Chem. Chem. Technol.*, 2015, **9**(2), 89–94.
56. Brei V.V., Sontsev V.M. Esterification of acetic and acrylic acids with hydroxyacetone over sulpho-acidic Dowex DR-2030-catalyst. *Catalysis and Petrochemistry*, 2012, **21**, 30–34. [in Russian].
57. Prudius S.V., Sontsev V.M., Brei V.V. Hydroxyacetone oxidation with hydrogen peroxide over acid catalysts. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.*, 2015, **6**(4), 498–503. [in Russian].
58. Brei V.V., Varvarin A.M., Prudius S.V. Selective conversion of tetrahydrofurfuryl alcohol into δ -valerolactone on Cu/ZnO-Al₂O₃ catalyst. *Catalysis and Petrochemistry*, 2013, **22**, 10–13. [in Russian].
59. Brei V.V., Varvarin A.M., Prudius S.V. Amidation of δ -valerolactone on copper-containing catalysts. *Catalysis and Petrochemistry*, 2014, **23**, 1–4. [in Ukrainian].
60. Brei V.V., Varvarin A.M., Prudius S.V. Selective conversion of tetrahydrofurfuryl alcohol into δ -valerolactone and its amidation to δ -valerolactam over Cu/ZnO-Al₂O₃ catalyst. *Chemical Industry of Ukraine*, 2016, **1**, 7–12. [in Ukrainian].
61. Brei V.V., Varvarin A.M., Prudius S.V. One-pot synthesis of δ -valerolactone from tetrahydrofurfuryl alcohol and δ -valerolactone amidation over Cu/ZnO-Al₂O₃ catalyst. *Chem. Phys. Technol. Surface*, 2016, **7**(4), 395–404.
62. Brei V.V., Levytska S.I., Shistka D.V. Selective conversion of dihydroxyacetone – ethanol mixture to ethyl lactate over amphoteric TiO₂-ZrO₂ catalyst. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, 2013, **5**, 128–133. [in Russian].
63. Mylin A.N., Levytska S.I., Sharanda M.E., Brei V.V. Selective conversion of dihydroxyacetone-ethanol mixture into ethyl lactate over amphoteric ZrO₂-TiO₂ catalyst. *Catal. Comm.*, 2014, **47**, 36–39.
64. Brei V.V., Mylin A.N. Activity and selectivity of an amphoteric ZrO₂-TiO₂ catalyst in the conversion of dihydroxyacetone into ethyl lactate and lactic acid. *Theor. Exp. Chem.*, 2015, **50**(6), 384–387. [in Russian].
65. Mylin A.M., Brei V.V. Selective conversion of an ethanolic solution of glycerol into ethyl lactate on CeO₂/Al₂O₃ catalyst. *Ukrainian chem. J.*, 2016, **82**(2), 79–83. [in Ukrainian].
66. Prudius S.V., Hes N.L., Brei V.V. Conversion of D-fructose into ethyl lactate over a supported SnO₂-ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Colloids Interfaces*, 2019, **3**(1), 16–18.
67. Prudius S.V., Hes N.L., Mylin A.M., Brei V.V. Conversion of fructose into methyl lactate over SnO₂/Al₂O₃ catalyst in flow regime. *Catalysis and Petrochemistry*, 2020, **30**, 43–47. [in Ukrainian].
68. Prudius S.V., Hes N.L., Mylin A.M., Brei V.V. Continuous conversion of fructose into methyl lactate over SnO₂-ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2021, **29**(1), 1–9.
69. Patent a 2021 04096 Ukraine. Hes N.L., Prudius S.V., Brei V.V. The method of obtaining methyl lactate from fructose. 2021. [in Ukrainian].
70. Varvarin A.M., Levytska S.I., Brei V.V. Vapor phase condensation of ethyl lactate into lactide over SnO₂/SiO₂ catalyst. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, 2018, **1**, 73–79. [in Ukrainian].
71. Varvarin A.M., Levytska S.I., Mylin A.M., Brei V.V. Conversion of ethyllactate into lactide over acid SnO₂/SiO₂ catalyst. *Catalysis and Petrochemistry*, 2018, **27**, 19–24. [in Ukrainian].
72. Varvarin A.M., Levytska S.I., Glushchuk Ya.R., Brei V.V. Vapor-phase synthesis of lactide from ethyl lactate over TiO₂/SiO₂ catalyst. *Ukrainian chem. J.*, 2019, **85**(7), 31–37. [in Ukrainian].

73. Varvarin A.M., Levytska S.I., Brei V.V. Vapour-phase conversion of methyl lactate into lactide over $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst at the lowered pressure. *Catalysis and Petrochemistry*, 2020, **30**, 38–42. [in Ukrainian].
74. Patent 139671 Ukraine. Brei V.V., Varvarin A.M., Levytska S.I., Glushchuk Ya.R., Mylin A.M. The method of obtaining lactide through the vapor phase condensation of ethyl lactate. 2020. [in Ukrainian].
75. Patent 141885 Ukraine. Brei V.V., Shchutskyi I.V., Varvarin A.M., Levytska S.I., Zienchenko O.Yu. The method of obtaining lactide from alkyl lactate. 2020. [in Ukrainian].
76. Brei V.V., Levytska S.I., Prudius S.V. To the question of oxidation on the surface of oxides: temperature-programmed oxidation of cyclohexanol. *Catalysis and Petrochemistry*, 2022, **33**, 1–9. [in Ukrainian].
77. Varvarin A.M., Levytska S.I., Mylin A.M., Zinchenko O.Yu., Brei V.V. Vapor-phase oxidation of ethylene glycol methanolic solution into methyl glycolate over Cu-containing catalysts. *Catalysis and Petrochemistry*, 2022, **33**, 59–65.
78. Brei V.V., Shchutskyi I.V., Pidsadyuk I.M. New domestic HPPOa technology for propylene oxide production. *Visn. Nac. Acad. Nauk Ukr.*, 2022, **1**, 63–68. [in Ukrainian].
79. Shchutskyi I.V., Brei V.V., Sharanda M.E., Kas'kov Y.V., Dagaev O.Yu., Pidsadyuk I.M., Mylin A.M., Mykhailenko Y.O., Zienchenko O.Yu. New HPPOa technology for propylene oxide production: from laboratory reactor to commercial pilot installation. *Catalysis and Petrochemistry*, 2021, **32**, 1–8. [in Ukrainian].
80. Sharanda M.E., Mylin A.M., Zinchenko O.Yu., Brei V.V. Hydrogenation of C₅ olefins in vapor phase on the copper oxide catalyst. *Catalysis and Petrochemistry*, 2021, **32**, 93–98. [in Ukrainian].

Надійшла до редакції 31.07.2023

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

Volodymyr V. Brei

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

In chronological order, the research results of Department of heterogeneous acid-base catalysis at Institute for sorption and endoecology problems in 2003-2023 are described. It relates to the synthesis, study and application of solid superacids WO_3/ZrO_2 , $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$, as catalysts, in vacuum gas oil cracking, alkylation of isobutane with isobutanol, acylation toluene, oligomerization of tetrahydrofuran, acylation of methyl tert-butyl ether and other. Some study deals with a search of the correlations between of acid site strength of a catalyst and its activity, in particular, in dehydration reaction of C₂-C₄ alcohols, and the correlations between ability of primary and secondary alcohols to dehydrogenation and oxidation and their chemical shifts δ (R¹⁷OH) and δ (R¹³COH). For the first time, the values of Hammett's acidity function have been measured at elevated (up to 200 °C) temperatures for solid acids. In particular, for H-Y faujasite, H₀ reaches superacidic value H₀ at 160 °C.

Since 2010, the main focus has been on the catalytic conversion of renewable raw materials, mainly bioalcohols (ethanol, glycerol) and C₆ carbohydrates, into important products of organic synthesis (ethyl acetate, 1,1 diethoxyethane, n-butanol, propylene glycol, alkyl lactates, lactide, glycolide). In cooperation with "Techinservice Manufacturing Group", new processes for obtaining ethyl acetate, 1,1 diethoxyethane, n-butanol from bioethanol and racemic lactide from glycerol were developed. Also, new technologies for obtaining propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide (HPPOa-process), vapor phase hydrogenation of the pyrolysis C₄₋₅ fraction, and direct high-temperature chlorination of ethylene to vinyl chloride have been developed for Kalush "Karpatnaftochim" plant. The HPPOa installation (2000 t/y) has been started at "Karpatnaftochim" in 2020.

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

UDC544.473

<https://doi.org/10.15407/kataliz2023.34.050>

Vapour phase Guerbet condensation of ethanol to 1-butanol on CsX zeolite

Lyubov K. Patrylak^{1,2}, Olexandra P. Pertko¹, Karina V. Valihura^{3,4}, Yulia G. Voloshyna¹

¹ V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
50 Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine, e-mail: lkpg@ukr.net

² National Technical University of Ukraine "Igor Sikorskyi Kyiv Polytechnic Institute"
37/4 Peremohy Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine

³ L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
31 Nauky Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine

⁴ Department of Chemical and Environmental Engineering, Higher Technical School of Engineering
University of Seville, Camino de los Descubrimientos w/n, 41092 Seville, Spain

Nowadays, the conversion of ethanol into valuable chemical products is getting wider application. One of such promising processes is Guerbet condensation of alcohols, which permits the obtaining of 1-butanol from renewable raw materials that are alternatives to petroleum ones. Oxide systems combining acid and basic sites in their composition are promising catalysts for such a transformation. In this study, the efficiency of the magnesium-aluminum oxide and zirconium-oxide catalysts was compared to the activity of the cesium form of X-type zeolite produced by hydrothermal ion exchange in the condensation of ethanol to 1-butanol. The integrity of the zeolite structure was confirmed by using the XRD and XRF analysis, as well as by the IR spectroscopy. The depth of exchange of native sodium for cesium was 82 %. It was also found that cesium cations are localized only in ion-exchange positions of faujasite, in places SIII (supercages) and SI' (sodalite cages). CsX zeolite acid to basic sites ratio was found to be close to optimal for this reaction. Cesium-containing zeolite at 300 °C shows ethanol 35-55 % conversion and 20-25 % selectivity for 1-butanol, which is higher than the same characteristics for zirconium samples, but slightly inferior to magnesium-aluminum oxide catalysts. The obtained results indicate the promising use of zeolites of a similar nature in the process of condensation of ethanol to 1-butanol.

Keywords: ethanol condensation, 1-butanol, acid sites, basic sites, 1-butanol yield, process selectivity

Introduction

1-Butanol is widely used as a solvent, extractant, and raw material for the production of methacrylates and butyl acrylate for coatings, enamels, and varnishes [1, 2]. A relatively new field of application for 1-butanol is its addition to gasoline instead of ethanol [2-5]. The world production of butanol-1 in 2017 was about 5.4 million tons, but according to forecast estimates, in the near future, the demand for butanol will reach about 20 % of world fuel needs [6].

Traditionally, 1-butanol is obtained in the process of hydroformylation of petroleum-derived propylene with subsequent hydrogenation of the obtained 1-butanol under high pressure conditions (~ 30 MPa) using cobalt (Rh or Ru) catalysts in the first stage and nickel catalysts in the second stage [7]. Another commercial approach to obtaining butanol is the fermentation of carbohydrates by anaerobic bacteria of the *Clostridiaceae* class, the ABE (acetone-butanol-ethanol) process. The main problems with the latter are the significant duration of the process, the high cost of the substrate, and the low concentration of the obtained biobutanol [6, 8].

Guerbet condensation of alcohols, consisting of the doubling of the alcohol chain, is a promising method of converting light alcohols into higher ones [9]. Currently, industrial production of higher alcohols by Guerbet condensation is carried out on combined catalysts (liquid alkalis together with a solid catalyst based on transition metals) [10-12]. Its implementation requires high-cost equipment design for separation, purification, recovery, and processing of waste, as well as the use of catalysts with precious

metals. As a result, the production of alcohols by Guerbet condensation is so far only profitable for the particularly valuable higher alcohols C₈₊.

Therefore, there is considerable interest in the development of cheaper solid catalysts that would allow the process to be implemented in flow mode, eliminating the problems of separating them from the reaction mixture and the corrosion of the equipment. On the one hand, carrying out the reaction in the vapor phase would allow the process to be implemented at atmospheric pressure, which, accordingly, would have fewer technological limitations than in liquid-phase systems with high pressure [9].

Systems based on MgO-Al₂O₃ and ZrO₂ are considered promising for the development of effective catalysts for the production of 1-butanol, for which there is a possibility of targeted regulation of structural-dimensional and acid-base characteristics at the synthesis stage by changing the ratio of active components in the composition of catalysts, the conditions of their formation, and also by introducing modifying additives [13-15].

Works [13-15] show that for the effective conversion of ethanol into 1-butanol, the MgO-Al₂O₃ binary oxide catalyst must include Lewis acid-base pairs (Mg-O-Al) formed during the calcination of hydrotalcites. The highest yield of 1-butanol (18 %) was achieved in the presence of a catalyst with a Mg/Al ratio of 2. It was found that the modification of Mg-Al-oxide systems with cerium cations leads to an increase in the concentration of acid and basic sites on the surface of the catalysts, which ensures an increase in the specific rate of 1-butanol formation compared to the unmodified catalyst.

In paper [16] different metals (Cu, Ni and Co), at various metal loadings were deposited on the alumina support. Consequently, the catalytic reactions were carried out in a continuous laboratory-scale fixed bed reactor operated at 240 °C and 70 bar [16]. On the best catalysts, the selectivities towards 1-butanol close to 70 % were reached, while the ethanol conversions typically varied between 10 and 30 %. The latter strongly depends on the metal applied.

Rubidium-modified zeolites were also studied as catalysts for gas-phase condensation of lower alcohols [17, 18]. The selectivity for butanol-1 was 40, 37, and 20 % on rubidium-modified zeolites Rb-LiX, Rb-NaX, and Rb-KX, respectively. At the same time, samples without rubidium only catalyzed dehydrogenation.

Selective zeolite catalysts for the alkylation of toluene with methanol in the side chain [19, 20] also possess a combination of acidic and basic active sites. Moreover, according to the proposed reaction mechanism, acid sites are responsible for alkylation of toluene in the benzene ring, while basic ones are necessary for alkylation in the side chain. Faujasite-type zeolites modified with cesium act as effective catalysts for this transformation [21].

Therefore, the purpose of this work was to evaluate the efficiency of a cesium-containing zeolite of the faujasite-type in the gas-phase conversion of ethanol to 1-butanol, as well as to compare its activity with magnesium-aluminumoxide and zirconiumoxide systems.

Experimental

Catalyst synthesis

X-type zeolite (SiO₂/Al₂O₃ = 2.3, TU 38.102168-85, static capacity for water vapor: 0.30 cm³/g, for benzene vapor: 0.29 cm³/g, fraction 0.5-1 mm) was subjected to a two-time exchange for cesium cations from a 1 N aqueous solution of nitrate (chemically pure, TU 6-09-437-83) for cesium form synthesis. The ratio of solid to liquid phases in hydrothermal ion exchange was 1:5. Exchanges were carried out sequentially at 140-150 °C for 2 h in a rotating stainless steel autoclave with intermediate

washing with distilled water. The elevated temperature was used to destroy the hydrate shell of the introduced cations and thereby increase the depth of the exchange. After completion of the procedure, the sample was thoroughly washed with distilled water until the absence of NO_3^- ions and dried in air.

Catalyst characterization

^{23}Na , ^{27}Al , ^{133}Cs NMR spectra were recorded on an AVANCE 400 spectrometer (Bruker). Recording was carried out in accumulation mode at frequencies ν 105.842, 104.261, and 52.482 MHz, respectively. Chemical shifts δ were determined relative to the standards: solutions of NaCl , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and CsNO_3 . The sample was placed in borate glass ampoule (5 mm diameter).

FTIR spectroscopy. IR spectra in the region of framework vibrations ($400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) were recorded on an IR-Fourier spectrometer IR Affiniti-1s (Shimadzu, Japan) with a Specac Quest GS 10801-B disturbed total internal reflection (ATR) attachment. The sample was applied to the surface of the diamond prism of the ATR attachment, and the spectrum was recorded. The spectral resolution was 2 cm^{-1} .

N_2 adsorption. Low temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms for samples were measured on a Quantachrome Autosorb NOVA 1200e® automatic sorbometer (USA) after thermal dehydration at $180\text{ }^\circ\text{C}$ for 20 hours. Utilizing the NOVAV in 11.04 software, the parameters of the porous structure were computed.

X-ray fluorescence (XRF) analysis. The elemental analysis of the samples were carried out by XRF spectroscopy on the Oxford Instruments X-Supreme 8000 analyzer (Great Britain) using the mineral analysis program.

XRD. The XRD patterns of the zeolite sample was recorded on a DRON-4-07 diffractometer in the $\text{CuK}\alpha$ radiation of the anode line with a Ni filter in the reflected beam in the Bragg-Brentano shooting geometry in the angular range of $3.5\text{--}80$ degrees 2θ with a step of 0.05 degrees and exposure at a point of 1 sec.

Catalytic investigations

Catalytic studies were carried out in a flow unit under atmospheric pressure in a quartz reactor (internal diameter 10 mm) with a fixed catalyst layer (0.5 g, 0.25-0.5 mm) at 300, 325 and $350\text{ }^\circ\text{C}$. Ethanol (azeotrope 95.6 %, the rest H_2O) was fed into the evaporator using a syringe infusion pump ($\text{WHSV} = 0.14\text{ g}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Argon was used as a carrier gas at a flow rate of 10 ml/min. Reactants and reaction products were analyzed on a NeoCHROM gas chromatograph equipped with a flame ionization detector and a capillary column (HP-FFAP, $50\text{ m}\times 0.32\text{ mm}$).

Catalytic activity of the catalysts was characterized by ethanol conversion (X_{EtOH}):

$$X_{\text{EtOH}} = \frac{n_{\text{EtOH}}^0 - n_{\text{EtOH}}}{n_{\text{EtOH}}^0} \cdot 100, \text{ mol } \%,$$

where n_{EtOH}^0 is the initial amount of moles of ethanol in the feed, mol/h; n_{EtOH} is unreacted ethanol at the exit of reactor, mol/h.

Selectivity to products (S_i) and butanol yield (Y_{BuOH}) have been calculated in accordance with:

$$S_i = \frac{n_i}{(n_{\text{EtOH}}^0 - n_{\text{EtOH}})} \cdot 100, \text{ mol } \%,$$

$$Y_{\text{BuOH}} = \frac{X_{\text{EtOH}} \cdot S_{\text{BuOH}}}{100}, \text{ mol } \%,$$

where n_i is amount of moles of identified product.

The productivity of the catalyst has been calculated using the formula:

$$P_{\text{BuOH}} = \frac{Y_{\text{BuOH}} \cdot W \cdot 0.8}{100}, \text{ mmol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$$

where Y_{BuOH} - yield of butanol, mol %; W - ethanol weight hourly space velocity $\text{mmol}_{\text{EtOH}}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$, 0.8 - is the maximum possible amount of butanol (g) that can be produced from 1 g of ethanol.

Results and Discussion

Catalyst characterization

Based on the X-ray fluorescence analysis data, the SiO_2 to Al_2O_3 ratio in the zeolite framework and the degree of cesium exchange were calculated to be 2.5 and 82 %, respectively. Therefore, during the ion exchange procedure, the chemical composition of the aluminosilicate framework of the zeolite undergoes only minor changes.

The porous characteristics of the original sodium form and the exchanged cesium form were investigated by the low-temperature nitrogen adsorption/desorption. The calculated characteristics are summarized in the Table. 1. As can be seen, as a result of the exchange of native sodium for cesium, the BET surface (S^{BET}) and the surface of micropores (S_{micro}) are significantly reduced. Correspondingly, the volumes of total pores (V_{Σ}) and micropores ($V_{\text{micro}}^{\text{t}}$) also decrease. These effects can be related, firstly, to the destruction of the sample and, secondly, to the almost twice larger size of the effective diameter of the cesium cation (3.38 Å) compared to the sodium cation (1.9 Å). The second one is more realistic.

Table 1. Characteristics of porous structure of zeolite samples according to low temperature nitrogen adsorption/desorption

Sample	S^{BET} , m^2/g	S_{micro} , m^2/g	$V_{\text{micro}}^{\text{t}}$, cm^3/g	V_{Σ} , cm^3/g	$V_{\text{micro}}/V_{\Sigma}$	R, nm
NaX	689	669	0.279	0.323	0.86	0.9
CsX	345	329	0.140	0.180	0.79	1.0

The degree of exchange for cesium cations and the integrity of the crystal structure of the CsX catalyst were confirmed by NMR.

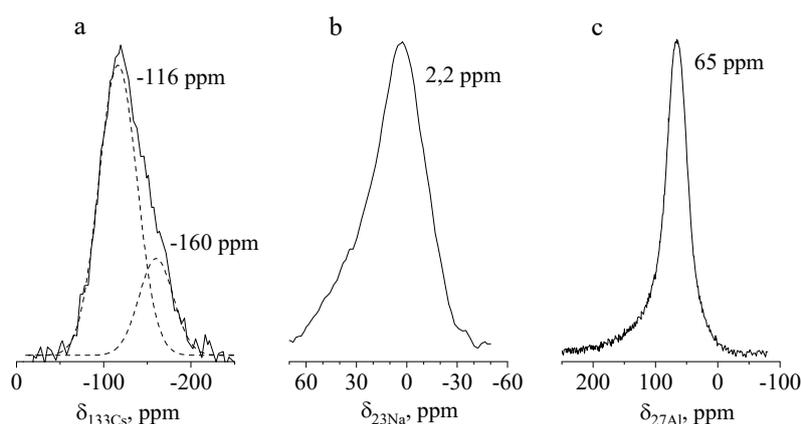


Fig. 1. ^{133}Cs (a), ^{23}Na (b), and ^{27}Al (c) NMR spectra for CsX sample

The ^{133}Cs spectrum of the CsX sample is a superposition of two signals with chemical shifts of -116 ppm and -160 ppm (Fig. 1 a), which indicates the presence of cesium in the sample in ion exchange positions. The first intense signal corresponds to cesium cations in the SIII positions of the supercages of the faujasite structure, and the second to cations in the SI' positions in the sodalite cages [22]. The ^{23}Na spectrum (Fig. 1 b) is dominated by the signal ($\delta = 2.5$ ppm) corresponding to residual sodium cations in

hexagonal prisms (SI sites) [23]. Significant in intensity signals, which would indicate the presence of sodium cations in sodalite cages and/or in supercages, are not observed in the ^{23}Na NMR spectrum of the CsX sample. All this confirms the high degree of exchange of the original sodium cations for cesium cations.

The only signal of tetrahedrally coordinated aluminum present in the ^{27}Al spectrum (Fig. 1 c) ($\delta = 65$ ppm [24, 25]) proves the integrity of the crystal structure of the sample.

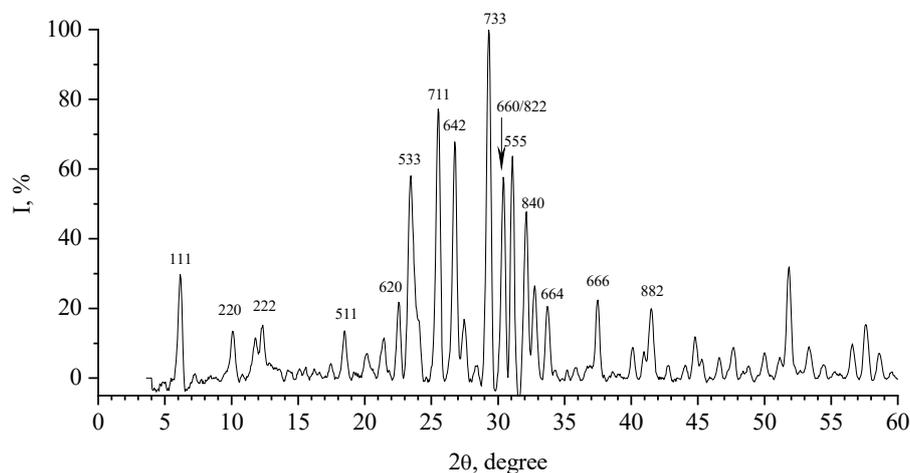


Fig. 2. XRD pattern of CsX sample. Main characteristic lines in accordance with [26, 27]

The main lines of the XRD pattern (Fig. 2) correspond to the faujasite zeolite phase, however due to the change in the sample cationic composition and the addition of cesium cations, there is a redistribution of the strength of several reflexes in comparison to the native sodium form [26]. There were no cesium-containing compounds in the crystalline form in the sample.

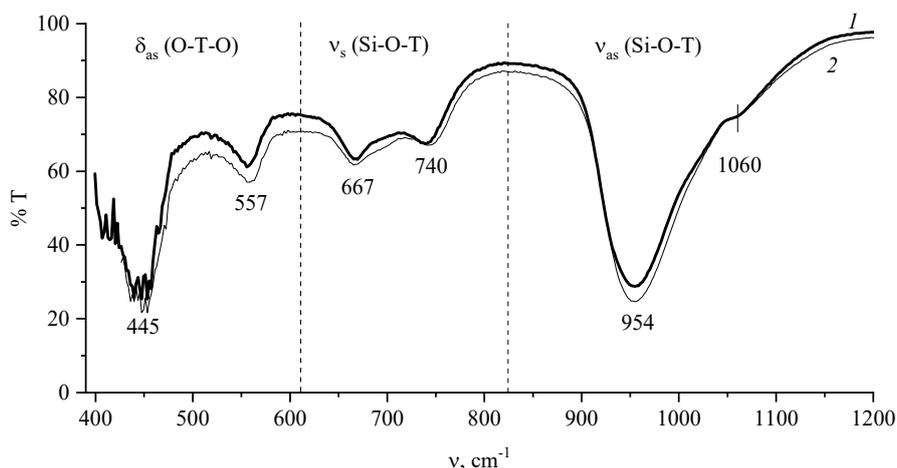


Fig. 3. IR spectrum of CsX (1) sample in comparison with spectra of origin NaX (2) zeolite in the region of lattice vibrations

The analysis of IR spectra (Fig. 3) showed the preservation of the type X zeolite characteristic absorption bands [28] and the invariance of the zeolite structure after ion exchange. In particular, in the spectrum of the CsX sample compared to the spectrum of the original NaX zeolite, there is no high-frequency shift of the absorption band related to asymmetric valence vibrations of T-O bonds of tetrahedra (954 cm^{-1}), and therefore, structural dealumination of the CsX sample does not occur. Also, the absorption

band in the region of 900 cm^{-1} , which is often associated with various types of structural defects, is not observed in the CsX spectrum.

Catalytic properties

Before the reaction, the catalyst was activated by dehydration in an argon flow up to $500\text{ }^\circ\text{C}$ with exposure for 1 h. After cooling to $300\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$, the reaction mixture was fed. Ethanol conversion and selectivity for the main products were calculated based on their quantities recorded in the time period from 0.5 to 6 h from the start of the experiment.

The dependences of ethanol conversion and product selectivity on time on stream (TOS) for 6 h are shown in Fig. 4. As is known, in addition to the target reaction of the formation of 1-butanol (BuOH), a number of other side transformations occur [13–15]. The target product 1-butanol reacts both with itself (self-condensation) and with the original ethanol (cross-condensation) with the formation of higher alcohols: 2-ethyl-1-butanol, 1-hexanol (HeOH), 2-ethyl-1-hexanol, and 1-octanol. Dehydration of 1-butanol and the formation of a mixture of butenes (But) also occur. In addition, ethylene (Et), light C_{2-4} transformation byproducts, acetaldehyde, diethyl ether, acetone, ethyl acetate, heavier C_{6+} condensation products (higher aldehydes, ketones, and aromatics) were recorded among the byproducts.

The initial conversion of ethanol (TOS = 0.5 h) at 300 , 325 , and $350\text{ }^\circ\text{C}$ in the presence of the CsX catalyst has close values of 31–35 %. At $350\text{ }^\circ\text{C}$, X_{EtOH} significantly increases at TOS = 1 h to 58 %, while at 300 and $325\text{ }^\circ\text{C}$, the ethanol conversion values during the experiment do not exceed the initial ones. For all investigated temperatures, a decrease in X_{EtOH} over time is observed, presumably due to catalyst deactivation.

The highest selectivity for 1-butanol of 31 % is achieved at $300\text{ }^\circ\text{C}$, but it decreases over time. Also, the yield of the target product is very small due to low ethanol conversion. At $350\text{ }^\circ\text{C}$, the selectivity for 1-butanol is stable over time at a level of 20 %, and the yield is 10 % (TOS = 2 h). In general, it was established that in the presence of CsX zeolite, there is a predominant formation of C_{6+} products of deep condensation—further transformations of 1-butanol with ethanol and other compounds with the formation of higher oxygenates (aldehydes/ketones) and possibly aromatics.

The results of catalytic tests on the synthesized sample are summarized in Table 2 in comparison with magnesium-aluminum and zirconiumoxide catalysts [13–15].

Table 2. Catalytic properties of zeolite CsX and comparison samples (Mg-Al [13], Zr [14, 15])

Sample	TOS, h	X_{EtOH} , %	S_{BuOH} , %	Y_{BuOH} , %
CsX ¹	2	50	20	10
CsX ¹	4	43	23	10
CsX ²	2	15	26	4
CsX ²	4	13	22	3
Mg-Al-2 ²	2	27	65	18
Mg-Al-Ce-2 ²	2	20	70	14
Mg-Al-Ce-1 ²	2	12	68	8
ZrO ₂ ¹	2	10	20	2
ZrO ₂ -Ce-10 ¹	2	13	32	4.2

1 – $350\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $300\text{ }^\circ\text{C}$

As can be seen, zirconium-containing zeolite X occupies an intermediate position between magnesium-aluminumoxide samples and zirconium samples in terms of its efficiency, demonstrating at $350\text{ }^\circ\text{C}$ 1-butanol yields at the level of 10 % with selectivity for 1-butanol about 20 % at medium level of ethanol conversion (43–50 %).

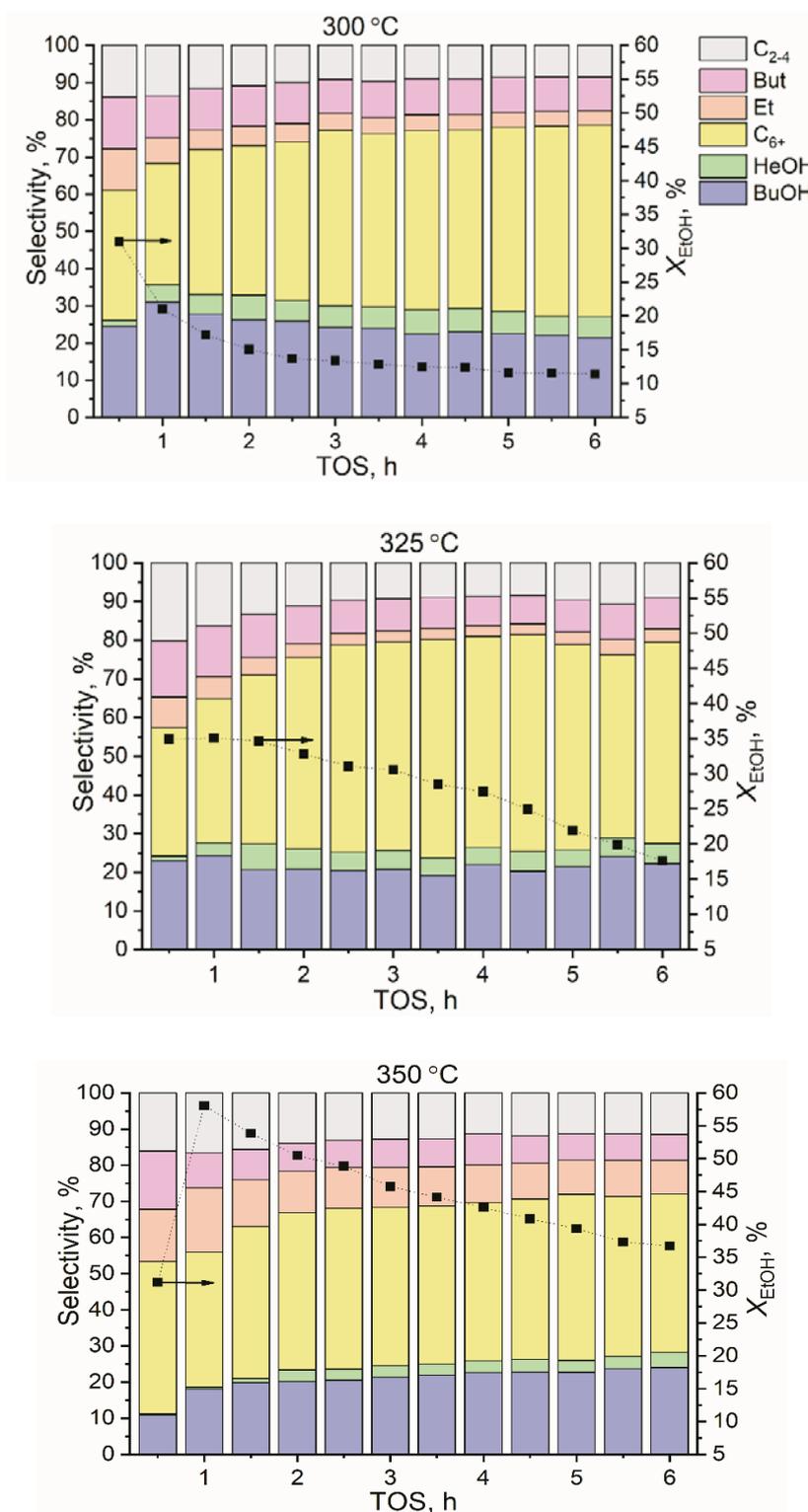


Fig.4. Catalytic performance of CsX sample in ethanol conversion in a flow mode during 6 h time on stream

Since the presence of both acidic and basic sites in the catalysts is necessary for the targeted transformation, it was interesting to compare the samples according to this indicator. Table 3 shows the acid to basic sites ratio determined by using desorption of ammonia and carbon dioxide for the comparison samples, as well as the zeolite sample. For the latter, this ratio is given based on the yield of the products of alkylation of toluene with methanol in the side chain (basic sites) and into the benzene ring (acid sites) [21], which was stable in the temperature range from 400 to 500 °C.

Table 3. Acid-to-basic sites ratio (C_a/C_b) in the samples

Sample	C_a/C_b	Sample	C_a/C_b
CsX	3.2 *	Mg-Al-2	2.9
ZrO ₂	1.9	Mg-Al-Ce-2	3.0
ZrO ₂ -Ce-10	1	Mg-Al-Ce-1	2.6

* calculated using data for alkylation of methanol in side chain and in the benzene ring

The highest yields of 1-butanol are characterized by samples in which acid sites three times predominate over basic ones (Mg-Al-2 and Mg-Al-Ce-2). Significantly smaller ratios for zirconium samples significantly worsen their activity. On the other hand, the synthesized zeolite sample has a slightly higher than optimal proportion of acid sites, which is obviously related to its intermediate activity. The productivities of the catalysts were 0.3-0.4, 0.24, and 0.04-0.06 mmol/g_{cat}/h for Mg-Al-oxides, CsX, and ZrO₂-based catalysts, respectively.

Thus, taking into account the good performance of cesium-modified zeolite X, the latter can be used as a basis for further research. The additional introduction of cesium by impregnation, as well as the addition of cerium, which performed well on magnesium-aluminum and zirconium oxide samples, also look promising.

Conclusions

According to the results of X-ray diffraction and X-ray fluorescence analysis, NMR, and IR spectral studies, the CsX zeolite synthesized by ion exchange with a high degree of sodium to cesium exchange retained its crystalline structure. In particular, in the ¹³³Cs NMR spectrum of zeolite, there are two signals of chemical shifts, -116 and -160 ppm, reflecting cesium cations in supercages and sodalite cages (sites SIII and SI', respectively). The chemical shift at 2.5 ppm reflects residual sodium cations in hexagonal prisms. Signal of tetrahedrally coordinated aluminum confirms the high crystallinity of the sample. The latter is confirmed by diffraction data and IR spectra of vibrations in the region of the zeolite framework. CsX zeolite demonstrates results comparable to magnesium-aluminumoxide systems in the conversion of ethanol to 1-butanol in flowing vapor phase conditions, which indicates the perspective of further research on similar nature zeolite samples.

The obtained results confirm that the number of acid sites in the catalyst should be three times greater than the number of basic sites for an effective course of ethanol conversion into the target direction of the formation of 1-butanol and the minimization of side reactions.

Acknowledgments

The authors express their gratitude to the senior researcher, candidate of chemical sciences O.I. Oranska and leading engineer Yu.I. Gornikov (O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine) for conducting an X-ray diffraction analysis of the samples, and the senior researcher, candidate of chemical sciences V.V. Trachevskiy (Technical center of National Academy of Sciences of Ukraine) for NMR measurements.

References

1. Ndaba B., Chiyanzu I., Marx S. n-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review. *Biotechnol. Reports*, 2015, **8**, 1–9.
2. Rajesh Kumar B., Saravanan S. Use of higher alcohol biofuels in diesel engines: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, **60**, 84–115.
3. Roberto W., Trindade S., Gonçalves R., Santos D. Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, **69**, 642–651.

4. Niemisto J., Saavalainen P., Pongracz E., Keiski R.L. Biobutanol as a potential sustainable biofuel - assessment of lignocellulosic and waste-based feedstocks. *J. Sustain. Dev. Energy, Water Environ. Syst.*, 2013, **1**, 58–77.
5. Valihura K.V., Soloviev S.O. Catalysts for vapor phase condensation of C₁-C₄ alcohols with carbon chain elongation. *Catalysis and Petrochemistry*, 2020, **29**, 32–51.
6. Nanda S., Golemi-Kotra D., McDermott J.C., Dalai A.K., Gökalp I., Kozinski J.A. Fermentative production of butanol: Perspectives on synthetic biology. *New Biotechnol.*, 2017, **37**, 210–221.
7. Uyttebroek M., Van Hecke W., Vanbroekhoven K. Sustainability metrics of 1-butanol. *Catal. Today*, 2015, **239**, 7–10.
8. Zheng J., Tashiro Y., Wang Q., Sonomoto K. Recent advances to improve fermentative butanol production: Genetic engineering and fermentation technology. *J. Biosci. Bioeng.*, 2015, **119**, 1–9.
9. Gabriëls D., Hernández W. Y., Sels B., Van Der Voort P., Verberckmoes A. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization. *Catal. Sci. Technol.*, 2015, **5**, 3876–3902.
10. Patent US 8779216 B2. Wick A. and Mahnke E.U. Method for producing guerbet alcohols. 2014.
11. Patent US 20130068457 A1. Thach S., Shong R., Dwarakanath V., Winslow G. Method of manufacture of guerbet alcohols for making surfactants used in petroleum industry operations. 2013.
12. Patent WO 2013120757 A1. Thach S., Shong R., Dwarakanath V., Winslow G. Alcools de guerbet en tant que substitués de la Vaseline. 2013.
13. Larina O.V., Valihura K.V., Kyriienko P.I., Vlasenko N.V., Balakin D.Yu., 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, Gen.*, 2019, **588**, 117265.
14. Vlasenko N.V., Kyriienko P.I., Yanushevskaya O.I., Valihura K.V., Soloviev S.O., Strizhak P.E. The effect of ceria content on the acid–base and catalytic characteristics of ZrO₂-CeO₂ oxide compositions in the process of ethanol to n-butanol condensation. *Catal. Letter*, 2020, **150**, 234–242.
15. Vlasenko N.V., Kyriienko P.I., Valihura K.V., Yanushevskaya O.I., Soloviev S.O., Strizhak P.E. Effect of modifying additives on the catalytic properties of zirconia in the process of ethanol conversion to 1-butanol. *Theor. Exp. Chem.*, 2019, **55**, 43–49.
16. Riittonen T., Eränen K., Mäki-Arvela P., Mikkola J.-P. Continuous liquid-phase valorization of bio-ethanol towards bio-butanol over metal modified alumina. *Renew. Energ.*, 2015, **74**, 369–378.
17. Yang C., Meng Z.Y. Bimolecular condensation of ethanol to 1-Butanol catalyzed by alkali cation zeolites. *J. Catal.*, 1993, **142**, 37–44.
18. Gotoh K., Nakamura S., Mori T., Morikawa Y. Supported alkali salt catalysts active for the guerbet reaction between methanol and ethanol. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, **130**, 2669–2674.
19. Pertko O.P., Voloshyna Yu.G., Kontsevoi A.L., Trachevsky V.V. Ethylbenzene formation and its conversion towards coke in the side-chain methylation of toluene on a basic X zeolite. *J. Porous Mat.*, 2021, **28**, 1713–1723.
20. Song L., Lia Zh., Zhang R., Zhao L., Li W. Alkylation of toluene with methanol: The effect of K exchange degree on the direction to ring or side-chain alkylation. *Catal. Commun.*, 2012, **19**, 90–95.
21. Voloshyna Yu.G., Pertko O.P., Patrylak L.K. Effect of the method of modification of zeolite X on selectivity of catalytic methylation of toluene. *Theor. Exp. Chem.*, 2019, **54**(6), 395–400.
22. Norby P., Poshni F.I., Gualtieri A.F., Hanson J.C., Grey C.P. Cation migration in zeolites: an in situ powder diffraction and MAS NMR study of the structure of zeolite Cs(Na)-Y during dehydration. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**(5), 839–856.
23. Sanchez-Sanchez M., Vidal-Moya J.A., Blasco T. Nuclear magnetic resonance investigation on the adsorption of pyrrole over alkali-exchanged zeolites X. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2004, **154**, 1769–1776.
24. Jiang J., Lu G., Miao Ch., Wu X., Wu W., Sun Q. Catalytic performance of X molecular sieve modified by alkali metal ions for the side-chain alkylation of toluene with methanol. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **167**, 213–220.

25. Hunger M., Schenk U., Weitkamp J. Mechanistic studies of the side-chain alkylation of toluene with methanol on basic zeolites Y by multi-nuclear NMR spectroscopy. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, **134**, 97–109.
26. <http://www.iza-structure.org/databases/>
27. Klika Z., Weiss Z., Mellini M., Drabek M. Water leaching of cesium from selected cesium mineral analogues. *Appl. Geochem.*, 2006, **21**, 405–418.
28. Król M., Kolezynski A., Mozgawa W. Vibrational spectra of zeolite Y as a function of ion exchange. *Molecules*, 2021, **26**(2), 342.

Надійшла до редакції 09.05.2023

Парофазна конденсація етанолу до 1-бутанолу за Гербе на цеоліті CsX

Любов К. Патрляк^{1,2}, Олександра П. Пертко¹, Каріна В. Валігура^{3,4}, Юлія Г. Волошина¹

¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря Національної академії наук України
Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна, lkrg@ukr.net

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

³ Інститут фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського Національної академії наук України
просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна

⁴ Відділ хімічної та екологічної інженерії, Вища технічна школа інженерії
Університет Севільї, 41092, Севілья, Іспанія

Перетворення етанолу у цінні хімічні продукти набуває все ширшого застосування. Одним із таких перспективних процесів є конденсація спиртів за Гербе, що дозволяє отримувати 1-бутанол із альтернативної нафтової відновлювальної сировини. Багатообіцяючими каталізаторами такого перетворення є оксидні системи, що поєднують у своєму складі кислотні та основні центри. У даній роботі оцінено активність у конденсації етанолу до 1-бутанолу цезієвої форми цеоліту типу X, одержаної гідротермальним іонним обміном, а також проведено порівняння її ефективності з магній-алюміній-оксидними та цирконій-оксидними каталізаторами. Цілісність цеолітної структури підтверджено методами рентгенофазового та рентгенофлуорисцентного аналізу, а також ІЧ-спектроскопії. Ступінь обміну натрію на цезій склав 82 %. Знайдено також, що катіони цезію локалізовані лише у іонообмінних позиціях фожазиту – в місцях SIII (великі порожнини) та SI (содалітові комірки). Встановлено, що цеоліт CsX має близькі до оптимального для даного перетворення співвідношення між кількістю кислотних та основних центрів. Цезійвмісний цеоліт за 350 °C демонструє 35-55 % конверсію етанолу та 20-25 % селективність за 1-бутанолом, що є вищим за показники для цирконієвих зразків, але дещо поступається магній-алюмінієвим каталізаторам. Одержані результати свідчать про перспективність використання цеолітів близької природи у процесі конденсації етанолу до 1-бутанолу.

Ключові слова: конденсація етанолу, 1-бутанол, кислотні центри, основні центри, вихід 1-бутанолу, селективність процесу

УДК 544.03; 544.4

<https://doi.org/10.15407/kataliz2023.34.060>

Вплив механохімічної обробки суміші двох оксидів на базі TiO_2 на фізико-хімічні та фотокаталітичні властивості одержаних композитів в деградації метронідазолу

Олена В. Кізюн¹, Олена В. Сачук², Валерій О. Зажигалов¹, Людмила Й. Котинська¹

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, e-mail: kiz68@i.ua

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

Досліджено вплив механохімічної обробки оксидних композитів на основі TiO_2 (TiO_2/ZnO , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, TiO_2/MgO , $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ з мольним співвідношенням 1:1) на їх фізико-хімічні властивості. Показано, що обробка веде до зміни кристалічної структури вихідних оксидів без утворення нових фаз, суттєвого подрібнення частинок, що часом супроводжується аморфізацією обох або одного з оксидів. В результаті механохімічної обробки відбувається збільшення питомої поверхні композитів, окрім $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ зразка, для якого подрібнення супроводжується агломерацією, що веде до деякого зменшення питомої поверхні. Встановлено, що в результаті обробки відбувається зміна морфології поверхні композицій, та в деяких випадках перерозподіл елементів в приповерхневому шарі. Значне зменшення розміру частинок оксидів веде до утворення зон щільного контакту між оксидами в композиті. Встановлено фотокаталітичні властивості вихідних композицій та зразків після їх механохімічної обробки в реакції деградації метронідазолу при УФ-опроміненні. Показано відсутність залежності константи швидкості фотореакції та ступеню деградації метронідазолу від ширини забороненої зони, що пояснюється більшим впливом локальної активації на фотопроцес, ніж колективними властивостями твердого тіла. Встановлено, що суміш оксиду титану з іншим оксидом веде до утворення ефективного каталізатора фотодеградації метронідазолу з ступенем його перетворення 95-98 % (після 5 год. реакції), що на 4-7 % вище ніж у вихідного діоксиду титану.

Ключові слова: механохімічна обробка, композиції діоксид титану-оксиди металів, фотокаталіз, метронідазол

Вступ

Традиційні методи синтезу (піроліз розчинів солей, сумісний гідроліз солей, гомогенне співосадження та ін.), які використовуються для одержання складних нанорозмірних матеріалів, мають ряд недоліків та не завжди дозволяють одержати композити з покращеними характеристиками. До деяких недоліків цих методів можна віднести: застосування в якості вихідних реагентів солей металів, що обумовлює необхідність подальшого видалення катіонів, подальший високотемпературний прогрів синтезованих композитів порошоків і як результат забруднення стічних вод та повітря. Твердофазний синтез композитів з оксидів, так як і додатковий прогрів супроводжуються зниження питомої поверхні та об'єму пор. Альтернативним традиційним методам є механохімічний синтез, при якому в якості вихідних речовин використовують оксиди металів, обробку проводять на повітрі, тобто стадії прогріву одержаного композиту та нейтралізації шкідливих викидів виключаються [1-6]. При мінімальних витратах енергії, інтенсифікації проведення процесів даний метод синтезу дозволяє одержати композитні нанорозмірні матеріали з високою каталітичною активністю в різних реакціях, включаючи фотокаталітичні [5-8].

На сьогоднішній день забруднення навколишнього середовища, зокрема водних джерел, різними органічними речовинами є головною проблемою для життя біологічного виду. Одними з небезпечних забруднювачів є фармацевтичні сполуки, особливо антибіотики (АБ), внаслідок широкого їхнього застосування. Метронідазол (2-метил-5-нитромідазол-1-етанол, МН) є популярним медичним засобом для лікування інфекційних захворювань, які спричинені дією різноманітних бактерій. Але поряд з корисними лікувальними властивостями МН має токсичні, мутагенні та канцерогенні характеристики. Отже, видалення залишків даного медичного препарату з стічних вод є важливою та актуальною проблемою. Більшість АБ, як і інші органічні забруднювачі, не піддаються біодеградації і повністю не видаляються з водного середовища такими методами, як адсорбція, озонування та ін. [9] Перспективним методом очищення є фотокаталіз, який активно застосовується в первинній обробці води [10-14].

Відомо, що одним з ефективних фотокаталізаторів є діоксид титану, який хімічно і механічно стабільний при ультрафіолетовому опроміненні (УФО), не є токсичною речовиною та має промислову доступність [10, 15-18]. Особливий інтерес представляють двокомпонентні системи на основі даного оксиду, методи синтезу яких суттєво впливають на їхні фізико-хімічні властивості, а саме: на формування наночастинок, їхні розміри та форму, питому поверхню, морфологію та фотокаталітичні властивості [7, 15, 17-22].

В даній роботі було досліджено вплив механохімічної обробки суміші двох оксидів, одним з яких був діоксид титану, на фізико-хімічні властивості одержаних композитів та їхні фотокаталітичні властивості у деструкції МН у водному середовищі при УФ-опроміненні.

Експеримент

Матеріали та методи

Було приготовлено еквімолярні суміші TiO_2/ZnO , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, TiO_2/MgO , $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ з співвідношенням 1 : 1 з оксидів TiO_2 (чда), ZnO (ч), ZrO_2 (ч), MgO (чда), SnO_2 (ч), Nb_2O_5 (ч). Всі зразки поділені на дві частини: 1) вихідна суміш; 2) суміш, яка оброблена механохімічно. МХО активацію зразків проводили впродовж 1 та 4 годин у високоенергетичному планетарному млині «Pulversitte-6» фірми Fritsch при 550 об/хв з використанням стакану ємністю 250 мл і кульок діаметром 5 мм, виготовлених з діоксиду цирконію. Співвідношення ваги оксидної суміші до ваги кульок складало 1 : 10.

Фізико-хімічні властивості даних систем досліджені наступними методами: текстурні параметри були досліджені на приладі NOVA-220e Gas Sorption Analyzer (Quantachrome); структурний аналіз (РФА) проводили методом порошкової рентгенографії на дифрактометрі DRON-3М з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з довжиною хвилі 1.5418 \AA зі скануванням в інтервалі кутів 2θ $10-90^\circ$, розрахунок відстаней (d , нм) між площинами з отриманих рентгенограм зразків проводили за формулою Вульфа-Брега: $d = n\lambda/2\sin\theta$, розрахунок розміру кристалітів (L , нм) проводили з використанням методу, який базується на рівнянні Шерера: $L = k\lambda/\beta\cos\theta$, одержані дифрактограми зразків аналізували за допомогою електронної бази даних JCPDS; морфологія поверхні зразків досліджена методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU з двома детекторами SE (режим «вторинних електронів») та BSE (режим «відбитих електронів»); дослідження елементного складу поверхні зразків було здійснено за допомогою енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора Oxford Instruments Aztec з детектором ONE X-Max^N20.

Фотокаталітичні властивості зразків досліджені в деструкції метронідазолу (МН) (0.015 г/л) (АТ «Лубнифарм», № UA/6538/01/01, код АТХ J01XD01) у водному середовищі при ультрафіолетовому опроміненні (УФО, ртутна лампа високого тиску Optima потужністю 125 Вт, яка випромінює лише в УФ-частині спектра з $\lambda = 365$ нм). Дослідження фотодеградації антибіотику проводили в скляному стакані з робочим розчином 300 мл і каталізатором вагою 0.15 г. Впродовж 1 год розчин перемішували без УФО для досягнення адсорбційної рівноваги. Тривалість процесу фотокаталітичної деструкції була 1-5 год при постійному інтенсивному перемішуванні. Для визначення фотокаталітичної активності синтезованих композитів вимірювали оптичну густину (D) розчинів за певний час на приладі UV-Vis spectrometer Shimadzu UV-2450 в діапазоні хвиль 200-800 нм. З одержаних даних була розрахована константа швидкості деградації МН (K_d) для кожного досліджуваного каталізатора з кривих залежностей $\ln(D/D_0)$ від часу за формулою: $K_d = \ln(D/D_0)/\Delta t$. Ступінь фотокаталітичної ефективності (G) визначали шляхом вимірювання поглинання робочих розчинів при довжині хвилі 320 нм, відповідно МН, за формулою:

$$G = (C_0 - C)/C_0 \times 100 = (D_0 - D)/D_0 \times 100,$$

де C_0 - початкова концентрація розчину, C - концентрація розчину в певний момент часу, D_0 - початкове поглинання розчину (коли $t = 0$ хв) і D - поглинання розчину після 1-5 год фотодеградації при відповідній λ_{\max} . Значення ширини забороненої зони були визначені за допомогою феноменологічної теорії Кубелки-Мунка в припущенні непрямой забороненої зони. За допомогою методу електронної спектроскопії (ЕС) було визначено ширину забороненої зони (E_g), яка була розрахована з адсорбційної смуги поглинання за допомогою формули: $E_g = hc/\lambda_0$, де h - стала Планка ($4.135 \cdot 10^{-15}$ еВ·с); c - швидкість світла ($3 \cdot 10^8$ м/с); λ_0 - довжина хвилі, що відповідає значенню краю поглинання.

Результати та їх обговорення

Дослідження фізико-хімічних властивостей оксидних композитів

Структурні характеристики вихідних та синтезованих композитів були проаналізовані методом РФА. Як можна бачити з даних наведених рентгенограм (рис. 1, 2, 3) вихідні суміші мають кристалічну структуру та їхні основні рефлекси відповідають фазам оксидів, які входять до їхнього складу (TiO_2 JCPDS 88-1175, ZrO_2 JCPDS 37-1484, MgO JCPDS 45-946, SnO_2 JCPDS 41-1445, ZnO JCPDS 36-1451, Nb_2O_5 JCPDS 30-0873). На рентгенограмах всіх систем діоксид титану має два базових рефлекси від (110) та (101) площин при $2\theta = 27.4^\circ$ та 36.05° , які відповідають фазі рутилу. Встановлено, що МХО зразків змінює ступінь кристалічності вихідних оксидів. Одержані результати дозволяють поділити зразки на три групи. До першої групи можна віднести зразки, які після МХО стають повністю аморфні (рис. 1). Для другої групи зразків характерно повна аморфізація одного з оксидів, тоді як другий зберігає головні рефлекси, але вони є менш інтенсивні. Така картина притаманна для $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ системи (рис. 2), де фаза діоксиду титану стає аморфною, а для діоксиду олова характерно розширення базових рефлексів з різким падінням їх інтенсивності, що свідчить про зменшення розміру його частинок (табл. 1). Третій випадок, характеризується наявністю рефлексів від двох оксидів, але їх інтенсивність суттєво знижується (рис. 3). Треба відмітити, що для TiO_2/ZnO системи такий результат може бути пов'язаний також з тим, що час МХО складав лише 1 год, тоді як інші системи оброблялись впродовж 4 год. Загалом, слід вказати, що МХО оксидних сумішей знижує ступінь їхньої

кристалічності і зменшує розмір їхніх частинок, про що свідчать розрахунки розміру кристалів L (табл. 1).

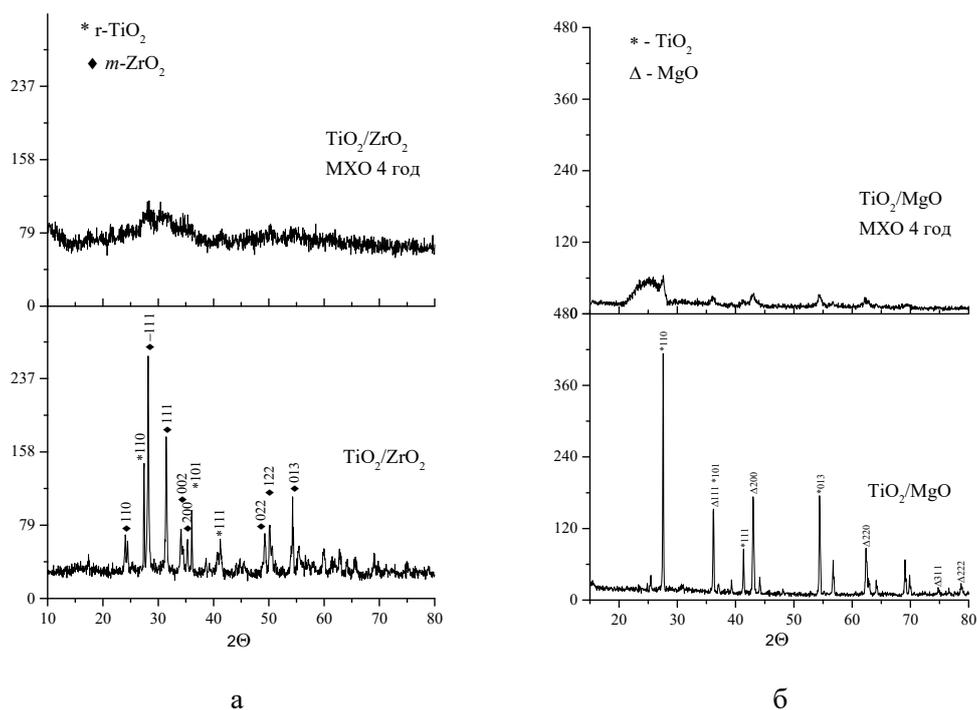


Рис. 1. Рентгенограми вихідних та після 4 год МХО оксидних сумішей: а - $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ система; б - TiO_2/MgO система

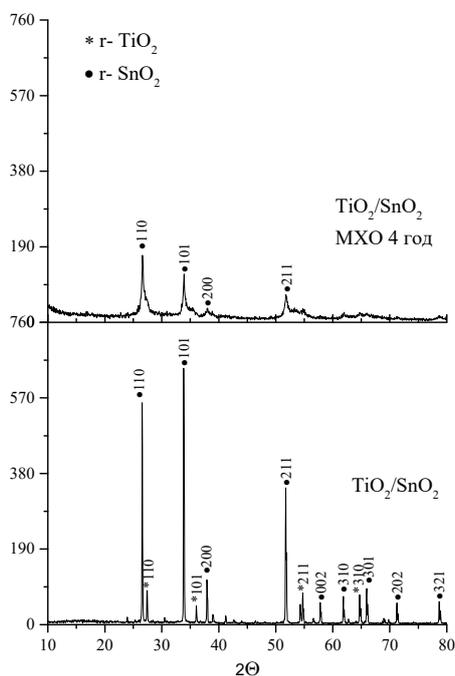


Рис. 2. Рентгенограми вихідних та після 4 год МХО оксидних сумішей: $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ система

Результати дослідження текстурних параметрів оксидних композитів представлені в табл. 2. Відомо, що МХО сприяє підвищенню значення питомої поверхні зразків [1-4] та веде до утворення поруватих композитів з непористих вихідних оксидів [22-24]. Одержані нами дані (табл. 2) показують, що в результаті МХО питома поверхня композитів збільшується незначно, за виключенням $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, а у випадку композиції $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ вона навіть зменшується. Аналогічні

зміни спостерігаються для величини загального об'єму пор (табл. 2) при порівнянні зразків до та після МХО. За виключенням даних для зразку $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, для інших зразків об'єм пор збільшується в результаті обробки.

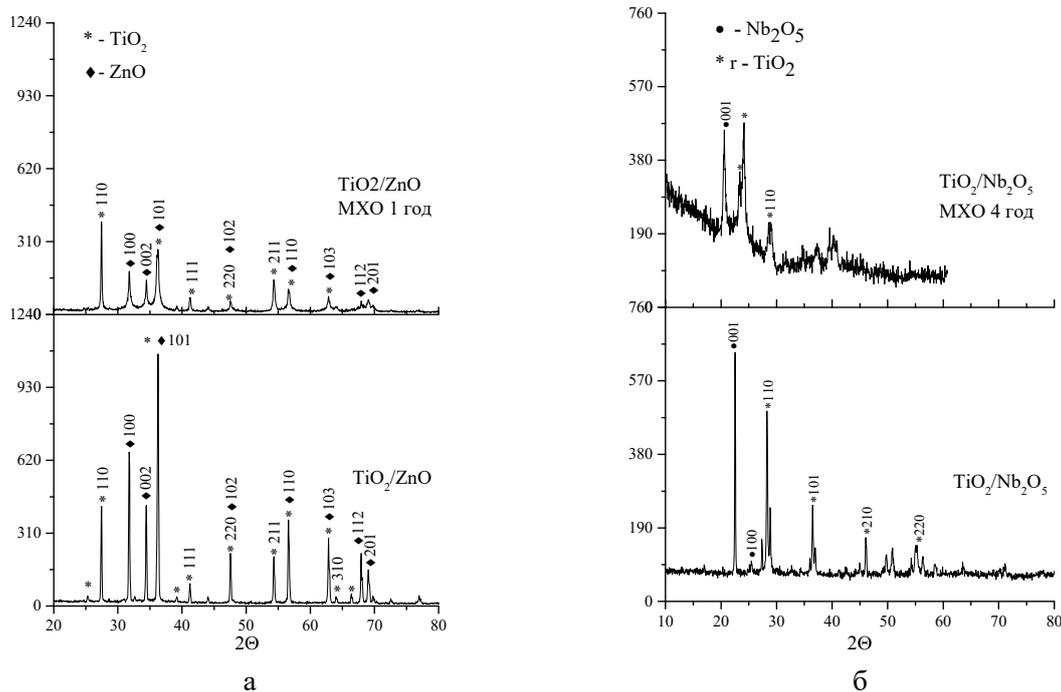


Рис. 3. Рентгенограми вихідних та після МХО оксидних сумішей: а - TiO_2/ZnO система; б - $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ система

Зміни морфології зразків після їх МХО демонструють дані СЕМ, представлені на рис. 4-6. Як можна побачити з рис. 4, для зразка $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ спостерігається значне подрібнення присутніх у вихідному зразку значних за розмірами частинок та рівномірне розподілення дрібних частинок з аморфізацією оксиду титану (рис. 2, табл. 1). Результатом цього є значене збільшення питомої поверхні зразка (табл. 2). Для зразка $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, який у вихідному стані містить більш дрібні частинки (рис. 5), в результаті МХО спостерігається незначне подрібнення та зміна їх габітусу, від кристалічної до розмитої форми, що в свою чергу узгоджується з даними РФА (рис. 1 та табл. 1). Результатом є незначне підвищення питомої поверхні зразка (табл. 2). Слід також відмітити, що в результаті МХО відбувається перерозподіл елементів у приповерхневому шарі зразка. Якщо у вихідного зразка, згідно даним рентгенівського енергодисперсійного аналізу в ньому вміст титану переважає кількість цирконію, то після обробки приповерхневий шар збагачений цирконієм (рис. 5). У випадку $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ суміші в результаті МХО відбувається досить значне подрібнення частинок оксидів (табл. 1) при одночасній їх агломерації (рис. 6). Результатом агломерації може бути зменшення питомої поверхні зразка, яке відмічено в табл. 2. При цьому в результаті МХО обробки в приповерхневому шарі змінюється співвідношення Ti/Nb за рахунок збільшення кількості титану (рис. 6).

Встановлені зміни в структурі зразків, їх дисперсності, розмірах частинок в результаті МХО мали би супроводжуватися утворенням структурних дефектів [25, 26] та впливати на значення ширини забороненої зони E_g , яка є важливим параметром для фотокаталітичних властивостей оксидів. Як можна побачити з наведених в табл. 2 значень ширини забороненої зони, її зменшення відбувається не в усіх випадках. Так, для зразків $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ та TiO_2/MgO , навпаки, після МХО відбувається збільшення значення E_g . Даний факт може бути пов'язаний зі збільшенням

вмісту широкозонного оксиду (ZrO_2 , MgO) в приповерхневому шарі композиту в результаті обробки, що наведено для TiO_2/ZrO_2 зразка на рис. 5. У випадку інших зразків МХО обробка дійсно веде до зменшення ширини забороненої зони (табл. 2). Значне подрібнення оксиду титану (його аморфізація) до нанорозмірних частинок та збільшення його відносного вмісту в приповерхневому шарі (рис. 6) веде до зменшення значення E_g (табл. 2). Взагалі, показники параметру E_g для всіх зразків мають значення більше 3.0 еВ. Даний факт говорить про те, що максимальна фотоактивність оксидних систем буде спостерігатися виключно при УФ-оприміненні.

Таблиця 1. Результати дослідження оксидних композитів методом рентгенофазового аналізу

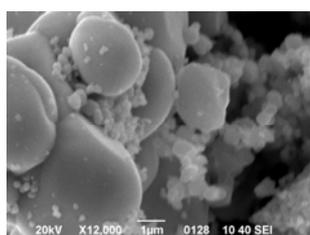
№	Зразок TiO_2/MeO	Метод обробки	Час обробки, год.	*L, нм (hkl)		*d, нм	
				TiO_2	MeO	TiO_2	MeO
1	TiO_2/ZrO_2	-	-	52 (110)	33 (-111)	0.32	0.32
2	TiO_2/ZrO_2	МХО	4	-	-	-	-
3	TiO_2/MgO	-	-	63(110)	39 (200)	0.33	0.21
4	TiO_2/MgO	МХО	4	-	-	-	-
5	TiO_2/SnO_2	-	-	58 (110)	55 (101)	0.33	0.26
6	TiO_2/SnO_2	МХО	4	-	22 (101)	-	0.32
7	TiO_2/ZnO	-	-	12 (110)	10 (101)	0.33	0.25
8	TiO_2/ZnO	МХО	1	11 (110)	1 (101)	0.32	0.25
9	TiO_2/Nb_2O_5	-	-	34 (110)	50 (001)	0.32	0.40
10	TiO_2/Nb_2O_5	МХО	4	6 (110)	10 (001)	0.31	0.40

* L - середній розмір кристалітів, розрахований за рівнянням Шеррера, d - міжплощинна відстань для найбільш інтенсивних рефлексів розрахована за рівнянням Вульфа-Брега

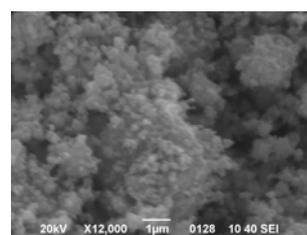
Таблиця 2. Дані дослідження оксидних композитів методами порометрії та спектрофотометрії

№	Зразок	Метод обробки	Час обробки, год	* $S_{\text{БЕТ}}$, m^2/g	* V_{\square} , cm^3/g	* E_g , еВ
1	TiO_2/ZrO_2	-	-	7.2	0.05	3.18
2	TiO_2/ZrO_2	МХО	4	8.6	0.11	3.36
3	TiO_2/MgO	-	-	4.2	0.06	3.04
4	TiO_2/MgO	МХО	4	4.9	0.18	3.14
5	TiO_2/SnO_2	-	-	2.0	0.02	3.70
6	TiO_2/SnO_2	МХО	4	29.0	0.11	3.40
7	TiO_2/ZnO	-	-	8.0	0.03	3.30
8	TiO_2/ZnO	МХО	1	9.0	0.04	3.29
9	TiO_2/Nb_2O_5	-	-	10.5	0.06	3.32
10	TiO_2/Nb_2O_5	МХО	4	8.8	0.03	3.11

* $S_{\text{БЕТ}}$ - питома площа поверхні (БЕТ), V_{\square} - загальний об'єм пор, E_g - ширина забороненої зони



а



б

Рис. 4. Мікрофотографії СЕМ $TiO_2/SnO_2 = 1 : 1$ зразків: вихідний - а, після 4 год МХО - б

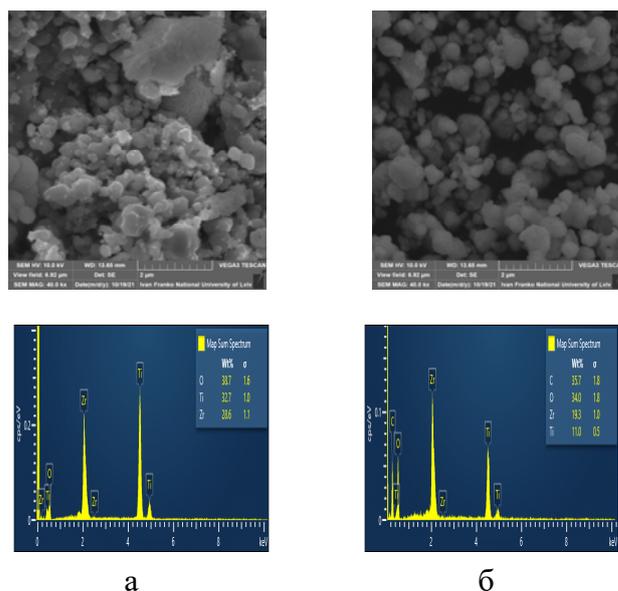


Рис. 5. Мікрофотографії SEM та елементний розподіл $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1 : 1$ зразків: вихідний - а, після 4 год МХО - б

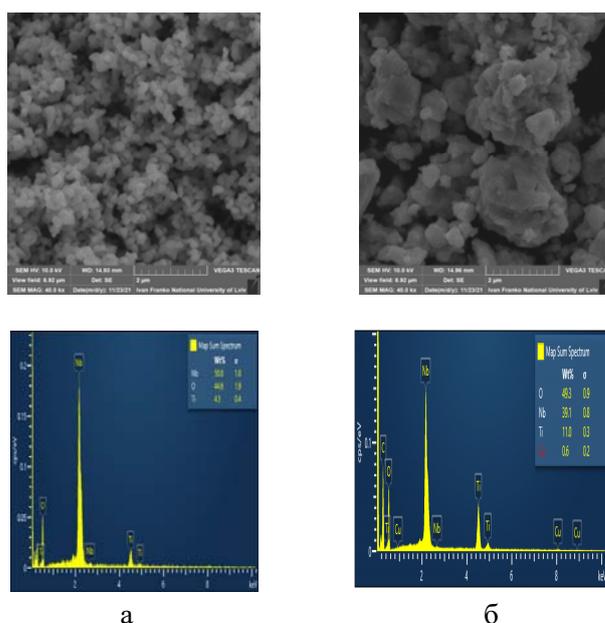


Рис. 6. Мікрофотографії SEM та елементний розподіл $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1 : 1$ зразків: вихідний - а, після 4 год МХО - б

Фотокаталітичні властивості оксидних композитів у процесі деградації метронідазолу

Результати дослідження фотокаталітичної активності зразків представлені в табл. 3, де наведені значення константи швидкості фотокаталітичної реакції та зміна ступеня деградації метронідазолу з часом проведення реакції. З літератури [14, 27] відомо, що фотокаталітична деградація метронідазолу в присутності каталізаторів на базі TiO_2 на 80-90 % веде до його демінералізації. Таким чином відбувається процес окиснення вихідної речовини.

Співставлення даних по значенню ширини забороненої зони (табл. 2) та константи швидкості деструкції метронідазолу (табл. 3) показує відсутність закономірного зв'язку між

ними. Так, при збільшенні значення E_g в результаті МХО спостерігається як збільшення константи швидкості ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$), так і зменшення (TiO_2/MgO), при тому що для цих систем раніше визначені паралельні зміни фізико-хімічних властивостей (табл. 1 та 2). Аналогічне явище спостерігається і для іншої групи змін властивостей (табл. 1 та табл. 2 та опис наведений вище) системи при механохімічній обробці, наприклад, TiO_2/ZnO та $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, хоча для обох в результаті МХО значення E_g зменшується (табл. 2), однак константа швидкості фотодеградації МН змінюється в протилежних напрямках (табл. 3). Фактично, відсутність зв'язку між цими характеристиками демонструють дані наведені на рис. 9. Слід відмітити, що в літературі [14], також було показано, що константа швидкості деградації метронідазолу може або зменшуватися, або збільшуватися для сумішей TiO_2 з іншим оксидом у порівнянні з її значенням для TiO_2 . Високе значення константи швидкості для вихідного TiO_2 [14] (табл. 3) пояснюється використанням лампи з потужністю 500 Вт, а авторами [14] було показано, що її зменшення до 250 Вт практично в два рази знижує ефективність фото процесу.

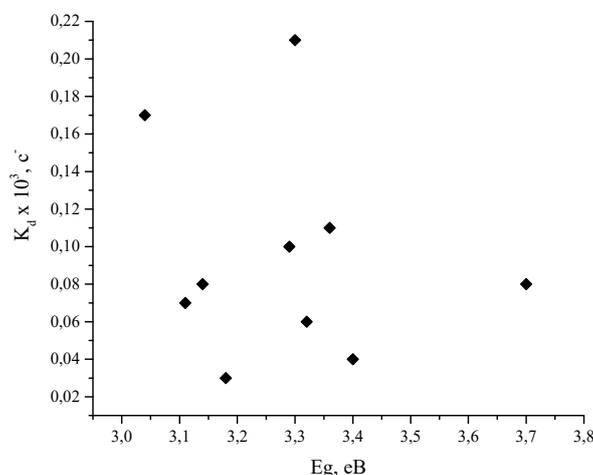


Рис. 7. Взаємозв'язок між шириною забороненої зони (E_g) та константи швидкості (K_d) фотодеструкції метронідазолу

Для значення ступеню фотодеградації (G) антибіотику також не існує залежності від значення ширини забороненої зони (табл. 3). При цьому можна відмітити, що максимальні значення ступеню деградації після 2 та 5 годин фотореакції демонструють вихідні TiO_2/ZnO та TiO_2/MgO суміші (95-98 %), МХО цих композицій погіршує їхні параметри. В той же час, для композицій складу $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ та $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ спостерігається збільшення ступеню деградації метронідазолу після їх МХО. Слід додати, що навіть механічні суміші оксиду титану з іншим оксидом (TiO_2/ZnO та TiO_2/MgO) виявляють більшу фотокаталітичну активність в деградації МН, ніж вихідний оксид титану (91 %) (табл. 3).

Таким чином, на сьогодні, на основі одержаних даних про зміни фізико-хімічних властивостей різних за складом композицій на основі TiO_2 фактично неможливо пояснити зміни їх фотокаталітичних властивостей в реакції деградації метронідазолу. З іншого боку, відмічений факт формування нанорозмірних частинок не завжди веде до підвищення фотокаталітичної активності, як це було показано, наприклад в роботі [28-30]. Можливою причиною цього є той факт, що всі визначені фізико-хімічні параметри є характеристикою колективних властивостей твердого тіла (вихідних та одержаних композитів), а каталітичну активність виявляють власне локальні центри, які формуються також при наявності міжфазної взаємодії компонентів складної

оксидної системи, при цьому комбінація з двох оксидів у вихідній суміші при їх дисперсності може спричиняти розподіл зарядів при фотокаталітичній активації. В цілому, для групи систем необхідно проведення досліджень на локальному рівні, які б дозволили зрозуміти зміни фотовластивостей складних композитів.

Таблиця 3. Результати дослідження оксидних композитів у фотодеградації метронідазолу при ультрафіолетовому опроміненні

№	Зразок	Метод обробки	Час обробки, год	$*K_d \cdot 10^3, c^{-1}$	*G, % після часу реакції	
					2 год	5 год
1	фотоліз	-	-	0.06	-	68.2
2	TiO ₂	-	-	0.13	-	90.8
3	TiO ₂	MXO	4	0.07	-	78.2
4	TiO ₂ [13]	-	-	0.12	-	-
4a	TiO ₂ [14]**	-	-	0.26	-	-
5	TiO ₂ /ZrO ₂	-	-	0.03	17.9	35.2
6	TiO ₂ /ZrO ₂	MXO	4	0.11	42.3	86.2
7	TiO ₂ /MgO	-	-	0.17	66.2	95.0
8	TiO ₂ /MgO	MXO	4	0.08	28.6	75.9
9	TiO ₂ /SnO ₂	-	-	0.08	40,8	77.1
10	TiO ₂ /SnO ₂	MXO	4	0.04	15.3	49.8
11	TiO ₂ /ZnO	-	-	0.21	56.0	98.0
12	TiO ₂ /ZnO	MXO	1	0.10	41.3	80.8
13	TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	-	-	0.06	34.1	65.0
14	TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	MXO	4	0.07	32.2	73.9

* K_d - константа швидкості фотодеструкції, G - ступінь фотодеструкції;

** при освітленні лампою 500 Вт

Висновки

Результати дослідження оксидних двокомпонентних систем на основі TiO₂ показали, що MXO впливає на їхні фізико-хімічні властивості, а саме:

i) відбувається зміна кристалічної структури, досить часто з аморфізацією одного або обох оксидних компонентів суміші;

ii) в результаті обробки розмір частинок вихідних оксидів може суттєво зменшуватися, навіть в 4-10 разів;

iii) в більшості випадків MXO веде до збільшення значення питомої поверхні зразків, однак бувають випадки, коли в результаті зменшення розміру частинок відбувається їх наступна агрегація, що веде до деякого зменшення питомої поверхні;

iv) показано, що MXO веде до зміни морфології поверхні композитів, що пояснюється як утворенням нанорозмірних частинок оксидів, так і можливістю їх подальшої агрегації та утворенням щільного контакту між наночастинками різних оксидів;

v) показано, що зміни, в результаті MXO суміші оксидів, в значенні ширини забороненої зони не грають вирішального значення у фотокаталітичній активності зразків в процесі деградації метронідазолу. В даному випадку колективні властивості суміші оксидів не визначають їхніх каталітичних параметрів, а визначальну роль можуть відігравати локальні взаємодії між оксидами, які здатні зменшити імовірність анігіляції зарядів, які утворюються в результаті УФ-опромінення;

ві) показано, що створення сумішей оксидів на базі оксиду титану дозволяє на 4-7 % підвищити ступінь деградації метронідазолу у порівнянні з індивідуальним TiO_2 .

Література

1. Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001. 216.
2. Baláz P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. Springer, Berlin, 2008. 413.
3. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. Marcel Dekker, New York, 2004. 482.
4. Poluboyarov V.A., Korotaeva Z.A., Andryushkova O.A. Preparation of ultrafine particles by mechanical processing. *Inorg. Mater.*, 2001, **37**, 496–499.
5. Sachuk O., Zazhigalov V., Kuznetsova L., Shcherbakov C. The influence of mechanochemical activation on the Zn–Ce–O composition properties. *Ads. Sci. and Techn.*, 2017, **35**(9–10), 845–852.
6. Szczeńniak B., Borysiuk S., Choma J., Jaroniec M. Mechanochemical synthesis of highly porous materials. *Mater. Horiz.*, 2020, **7**, 1457–1473.
7. 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 methods of preparation of $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ composites on photocatalytic performance in prometryne decomposition. *Theor. Exp. Chem.*, 2022, **58**(3), 190–197.
8. Bellis J., Felderhoff M., Schüth F. Mechanochemical Synthesis of Supported Bimetallic Catalysts. *Chem. Mater.*, 2021, **33**, 2037–2045.
9. Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Envir. Intern.*, 2009, **35**(2), 402–417.
10. Mounir B., Pons M.N., Zahraa O., Yaacoubi A., Benhammou A. Discoloration of a red cationic dye by supported TiO_2 photocatalysis. *J. Hazard. Mater.*, 2007, **148**(3), 513–520.
11. Derikvandi H., Nezamzadeh-Ejhieh A. Increased photocatalytic activity of NiO and ZnO in photodegradation of a model drug aqueous solution: Effect of coupling, supporting, particles size and calcination temperature. *J. Hazard. Mater.*, 2017, **321**, 629–638.
12. Kaneko M., Okura I. Photocatalysis: science and technology. Springer, Heidelberg, 2002, 356.
13. Farzadkia M., Bazrafshan E., Estrafil A., Yang J.K., Shirzad-Siboni M. Photocatalytic degradation of methronidazole with illuminated TiO_2 nanoparticles. *J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 2015, **12**(35), 1–8.
14. Stando K., Kasprzyk P., Felis E., Bajkacz S. Heterogeneous photocatalysis of metronidazole in aquatic samples. *Molecules.*, 2021, **26**, 1–16.
15. Shokri M., Jodat A., Modirshahla N., Behnajady M.A. Photocatalytic degradation of chloramphenicol in an aqueous suspension of silver-doped TiO_2 nanoparticles. *Environ. Technol.*, 2012, **34**(9), 1161–1166.
16. Рябов С.В., Сінельников С.І., Опанасенко О.А. Фотокаталітична фотодеградація органічних сполук з використанням діоксиду титану та циклодекстринів. *Полімерний журнал.*, 2013, **35**(2), 126–133.
17. Palma T.L., Vieira B., Nunes J., Lourenço J.P., Monteiro O.C., Costa M.C. Photodegradation of chloramphenicol and paracetamol using PbS/TiO_2 nanocomposites produced by green synthesis. *J. Iranian Chem. Soc.*, 2020, **17**, 2013–2031.
18. Kumar A., Khan M., He J., Lo I. M. C. Recent developments and challenges in practical application of visible light et driven TiO_2 -based heterojunctions for PPCP degradation: A critical review. *Water Research.*, 2020, **170**, 115356–115374.
19. Khalyavka T.A., Kapinus E.I., Viktorova T.I., Tsyba N.N. Adsorption and photocatalytic properties of nanodimensional titanium–zinc oxide composites. *Theor. Exp. Chem.*, 2009, **45**, 234–238.
20. Shawky M.H., Awad I.A., Mohammed A.M. Preparation and characterization of SnO_2 doped TiO_2 nanoparticles: Effect of phase changes on the photocatalytic and catalytic activity. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices.*, 2019, **4**, 400–412.

21. Silva A.L., Muche D.N.F., Dey S., Hotza D., Castro R.H.R. Photocatalytic Nb₂O₅-doped TiO₂ nanoparticles for glazed ceramic tiles. *Ceram. Intern.*, 2016, **42**, 5113–5122.
22. Sydorhuk V., Khalameida S., Zazhigalov V., Skubiszewska-Zięba J., Lebeda R., Wieczorek-Ciurowa K. Influence of mechanochemical activation in various media on structure of porous and non-porous silicas. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **257**, 446–450.
23. Khalameida S., Sydorhuk V., Zazhigalov V., Wieczorek-Ciurowa K., Skubiszewska-Zięba J., Charmas B. The Interaction Between Barium and Titanium Oxides Under Mechanochemical, Hydrothermal and Microwave Treatments and Properties of Prepared Products. *Adv. Sci. Engin. Med.*, 2017, **9**(3), 235–246.
24. Zazhigalov V.A., Sachuk E.V., Kopachevskaya N.S., Bacherikova I.V., Wieczorek-Ciurowa K., Shcherbakov S.N. Mechanochemical synthesis of nanodispersed compounds in the ZnO-MoO₃ system. *Theor. Exp. Chem.*, 2016, **52**(2), 97–103.
25. Buyanov R.A., Molchanov V.V., Boldyrev V.V. Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity. *Catal. Tod.*, 2009, **144** (3–4), 212–218.
26. Šepelák V., Bégin-Colin S., Caër G.L. Transformations in oxides induced by high-energy ball-milling. *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 11927–11948.
27. Asgharzadeh F., Gholami M., Jafari A.J., Kermani M., Asgharnia H., Kalantary R.R. Heterogeneous photocatalytic degradation of methronidazole from aqueous solutions using Fe₂O₃/TiO₂ supported on biochar. *Desal. Water Treatm.*, 2020, **175**, 304–315.
28. Zazhigalov V.O., Brazhnyk D.V., Sachuk O.V., Kiziun O.V., Bacherikova I.V., Alessandri I., Depero L.E. Photocatalytic properties of zinc oxide prepared by combustion of jellied precursor. *Theor. Exp. Chem.*, 2023, **59**(1), 25–31.
29. Yoo H.I., Song C.R., Lee D.K. Electronic carrier mobilities of BaTiO₃. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 1259–1263.
30. Giocondi J.L., Rohrer G.S. The influence of the dipolar field effect on the photochemical reactivity of Sr₂Nb₂O₇ and BaTiO₃ microcrystals. *Top. Catal.*, 2008, **49**(1), 18–23.

References

1. Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001, 216.
2. Baláz P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. Springer, Berlin, 2008, 413.
3. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. Marcel Dekker, New York, 2004, 482.
4. Poluboyarov V.A., Korotaeva Z.A., Andryushkova O.A. Preparation of ultrafine particles by mechanical processing. *Inorg. Mater.*, 2001, **37**, 496–499.
5. Sachuk O., Zazhigalov V., Kuznetsova L., Shcherbakov C. The influence of mechanochemical activation on the Zn–Ce–O composition properties. *Ads. Sci. Techn.*, 2017, **35**(9–10), 845–852.
6. Szczeńniak B., Borysiuk S., Choma J., Jaroniec M. Mechanochemical synthesis of highly porous materials. *Mater. Horiz.*, 2020, **7**, 1457–1473.
7. 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 methods of preparation of TiO₂/ZrO₂ composites on photocatalytic performance in prometryne decomposition. *Theor. Exp. Chem.*, 2022, **58**(3), 190–197.
8. Bellis J., Felderhoff M., Schüth F. Mechanochemical Synthesis of Supported Bimetallic Catalysts. *Chem. Mater.*, 2021, **33**, 2037–2045.
9. Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Envir. Intern.*, 2009, **35**(2), 402–417.
10. Mounir B., Pons M.N., Zahraa O., Yaacoubi A., Benhammou A. Discoloration of a red cationic dye by supported TiO₂ photocatalysis. *J. Hazard. Mater.*, 2007, **148**(3), 513–520.

11. Derikvandi H., Nezamzadeh-Ejhi A. Increased photocatalytic activity of NiO and ZnO in photodegradation of a model drug aqueous solution: Effect of coupling, supporting, particles size and calcination temperature. *J. Hazard. Mater.*, 2017, **321**, 629–638.
12. Kaneko M., Okura I. Photocatalysis: science and technology. Springer, Heidelberg, 2002, 356.
13. Farzadkia M., Bazrafshan E., Estrafili A., Yang J.K., Shirzad-Siboni M. Photocatalytic degradation of methronidazole with illuminated TiO₂ nanoparticles. *J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 2015, **12**(35), 1–8.
14. Stando K., Kasprzyk P., Felis E., Bajkacz S. Heterogeneous photocatalysis of metronidazole in aquatic samples. *Molecules.*, 2021, **26**, 1–16.
15. Shokri M., Jodat A., Modirshahla N., Behnajady M.A. Photocatalytic degradation of chloramphenicol in an aqueous suspension of silver-doped TiO₂ nanoparticles. *Environ. Technol.*, 2012, **34**(9), 1161–1166.
16. Riabov S.V., Sinelnikov S.I., Opanasenko O.A. Fotokatalitychna fotodehradatsiia orhanichnykh spoluk z vykorystanniam dioksydu tytanu ta tsyklodekstryniv. *Polimernyi zhurnal*, 2013, **35**(2), 126–133.
17. Palma T.L., Vieira B., Nunes J., Lourenço J.P., Monteiro O.C., Costa M.C. Photodegradation of chloramphenicol and paracetamol using PbS/TiO₂ nanocomposites produced by green synthesis. *J. Iranian Chem. Soc.*, 2020, **17**, 2013–2031.
18. Kumar A., Khan M., He J., Lo I.M.C. Recent developments and challenges in practical application of visible light et driven TiO₂-based heterojunctions for PPCP degradation: A critical review. *Water Research.*, 2020, **170**, 115356–115374.
19. Khalyavka T.A., Kapinus E.I., Viktorova T.I., Tsyba N.N. Adsorption and photocatalytic properties of nanodimensional titanium–zinc oxide composites. *Theor. Exp. Chem.*, 2009, **45**, 234–238.
20. Shawky M.H., Awad I.A., Mohammed A.M. Preparation and characterization of SnO₂ doped TiO₂ nanoparticles: Effect of phase changes on the photocatalytic and catalytic activity. *J. Sci. Adv. Mater. Devices.*, 2019, **4**, 400–412.
21. Silva A.L., Muche D.N.F., Dey S., Hotza D., Castro R.H.R. Photocatalytic Nb₂O₅-doped TiO₂ nanoparticles for glazed ceramic tiles. *Ceram. Intern.*, 2016, **42**, 5113–5122.
22. Sydorhuk V., Khalameida S., Zazhigalov V., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Wieczorek-Ciurowa K. Influence of mechanochemical activation in various media on structure of porous and non-porous silicas. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **257**, 446–450.
23. Khalameida S., Sydorhuk V., Zazhigalov V., Wieczorek-Ciurowa K., Skubiszewska-Zięba J., Charnas B. The Interaction Between Barium and Titanium Oxides Under Mechanochemical, Hydrothermal and Microwave Treatments and Properties of Prepared Products. *Adv. Sci. Engin. Med.*, 2017, **9**(3), 235–246.
24. Zazhigalov V.A., Sachuk E.V., Kopachevskaya N.S., Bacherikova I.V., Wieczorek-Ciurowa K., Shcherbakov S.N. Mechanochemical synthesis of nanodispersed compounds in the ZnO-MoO₃ system. *Theor. Exp. Chem.*, 2016, **52**(2), 97–103.
25. Buyanov R.A., Molchanov V.V., Boldyrev V.V. Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity. *Catal. Tod.*, 2009, **144** (3–4), 212–218.
26. Šepelák V., Bégin-Colin S., Caër G.L. Transformations in oxides induced by high-energy ball-milling. *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 11927–11948.
27. Asgharzadeh F., Gholami M., Jafari A.J., Kermani M., Asgharnia H., Kalantary R.R. Heterogeneous photocatalytic degradation of methronidazole from aqueous solutions using Fe₂O₃/TiO₂ supported on biochar. *Desal. Water Treatm.*, 2020, **175**, 304–315.
28. Zazhigalov V.O., Brazhnyk D.V., Sachuk O.V., Kiziun O.V., Bacherikova I.V., Alessandri I., Depero L.E. Photocatalytic properties of zinc oxide prepared by combustion of jellied precursor. *Theor. Exp. Chem.*, 2023, **59**(1), 25–31.
29. Yoo H.I., Song C.R., Lee D.K. Electronic carrier mobilities of BaTiO₃. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 1259–1263.
30. Giocondi J.L., Rohrer G.S. The influence of the dipolar field effect on the photochemical reactivity of Sr₂Nb₂O₇ and BaTiO₃ microcrystals. *Top. Catal.*, 2008, **49**(1), 18–23.

Надійшла до редакції 23.06.2023

Influence of mechanochemical treatment of a mixture of two oxides based on TiO₂ on the physico-chemical and photocatalytic properties of the obtained composites in the degradation of metronidazole

Olena V. Kiziun¹, Olena V. Sachuk², Valery O. Zazhigalov¹, Liudmyla Yo. Kotynska¹

¹*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, kiz68@i.ua*

²*State Research Expert Forensic Center of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine
10 Bogomolets Str., Kyiv, 01601, Ukraine*

The effect of mechanochemical treatment of oxide composites based on TiO₂ (TiO₂/ZnO, TiO₂/ZrO₂, TiO₂/MgO, TiO₂/SnO₂, TiO₂/Nb₂O₅ with a molar ratio of 1:1) on their physical and chemical properties was investigated. It is shown that this treatment leads to a change in the crystal structure of the initial oxides without the formation of new phases, a significant grinding of particles, which is sometimes accompanied by amorphization of both or one of the oxides. As a result of mechanochemical treatment, the specific surface of the composites increases, except for the TiO₂/Nb₂O₅ sample for which grinding is accompanied by agglomeration, which leads to a some decrease in the specific surface. It was established that as a result of the treatment, the morphology of the surface of the compositions changes, and in some cases the elements are redistributed in the near-surface layer. A significant decrease in the size of oxide particles leads to the formation of zones of dense contact between oxides in the composite. The photocatalytic properties of the original compositions and samples after their mechanochemical treatment in the reaction of degradation of metronidazole under ultraviolet radiation were established. It is shown that the photoreaction rate constant and the degree of metronidazole degradation do not depend on the band gap width, which is explained by the greater influence of local activation on the photoprocess than the collective properties of the solid body. It was established that a mixture of titania with another oxide leads to the formation of an effective catalyst for the photodegradation of metronidazole with a transformation degree of 95-98% (after 5 hours of reaction), which is 4-7% higher than that of the original titanium oxide.

Keywords: mechanochemical treatment, titania-metal oxide compositions, photocatalysis, metronidazole

UDC 544.72

<https://doi.org/10.15407/kataliz2023.34.073>

The influence of mechanochemical and microwave modification on the properties of SnO₂ as photocatalyst

Mariia M. Samsonenko, Svitlana V. Khalameida

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: mashuna.08@gmail.com*

Samples of precipitated SnO₂ were modified by means of mechanochemical and microwave treatment. Physicochemical properties of all samples were investigated using DTA, XRD, FTIR spectroscopy, nitrogen adsorption-desorption and UV-Vis spectroscopy. Photocatalytic activity was evaluated using the degradation of rhodamine B and safranin T under Vis-irradiation. It was found that the initial precipitated and modified samples correspond to the composition of tin oxyhydroxide - SnO(OH)_x. It has been established that as a result of mechanochemical and microwave treatment of tin oxyhydroxide in the wet gel stage, it is possible to obtain photocatalytically active materials with a uniform mesoporous structure and high specific surface area and a band gap of about 3.5-3.6 eV. A peculiarity of the mechanochemical treatment of xerogels in water is the formation of a meso-macroporous structure. Relationship between physicochemical and photocatalytic properties of prepared samples has been discussed. The dependence of the efficiency of photocatalytic degradation of dyes on changes in the porous structure, the presence of defects on the surface of the catalyst, and its electronic characteristics was established.

Keywords: SnO₂, mechanochemical and microwave treatment, porous structure, photocatalytic activity, dyes, Vis-irradiation

Introduction

Tin dioxide is one of the wide-gap semiconductor materials with a complex of physicochemical and functional properties [1-3]. Its characteristics determine the possibility of using SnO₂ in adsorption and catalytic processes aimed at monitoring the condition and protecting the environment. For example, extraction of ions from wastewater and natural waters, photocatalytic degradation of pollutants in the aquatic environment and determination of the content of harmful substances in the air, etc. [1-5].

The efficiency of SnO₂ in these processes is determined by a set of physical and chemical properties, namely its crystalline and porous structure, specific surface area, morphology, surface condition, thermal and mechanical stability, and the possibility of granulation. The complex of specified characteristics should have optimal values for the effective use of tin dioxide in adsorption and catalytic processes.

Regulation of the physicochemical characteristics and, as a result, the functional properties of precipitated tin dioxide can be carried out both at the synthesis stage (traditional deposition, sol-gel method and template synthesis), and through its following treatment – “post-synthetic modification” [6] (thermal and hydrothermal treatment). It is known that SnO₂ precipitated from aqueous solutions is, as a rule, an amorphous hydrated oxide with a high specific surface area and a microporous structure, with a band gap in the range of 4.2-3.6 eV. The use of various methods of synthesizing tin dioxide from aqueous solutions allows to vary the physicochemical parameters of the obtained samples only to a certain extent. In particular, it is difficult to obtain a developed mesoporous structure using the sol-gel method and deposition, but it is possible when using the template method. Also, only the template method of synthesis allows forming the perfect crystalline structure of cassiterite. In addition, these methods of synthesis have a number of difficulties and disadvantages in their practical application: the use

of a significant amount of water for washing samples makes them eco-insensitive, and the use of expensive templates and precursors, the need for high temperatures for annealing the templates - expensive and energy-consuming. In turn, thermal and hydrothermal treatments are widely used as methods of modifying oxide materials, in particular for tin dioxide. These types of processing make it possible to widely vary the physicochemical parameters of tin dioxide samples processed in the form of gels and xerogels, in particular textural characteristics [7]. But the use of thermal treatment doesn't allow reducing the absorption edge and the width of the band gap of tin dioxide to the dimensions that condition activity in visible light. At the same time, hydrothermal treatment requires fairly harsh conditions and the use of special equipment that operates at high temperatures and pressures. Therefore, there is a need to develop cheaper, environmentally friendly and simple methods of synthesis and modification.

There is a group of simpler and more effective methods of "green chemistry" for the synthesis and modification of catalysts and sorbents, which use non-convective energy supply to the system [8-11]. They allow to obtain results close to those for hydrothermal method, but using simpler equipment and lower temperatures, as well as significantly reduce the duration of the process. In addition, despite a significant number of publications, research in these areas continues to actively develops. Thus, recently, the rapid development of mechanochemistry and its prospects for the chemical synthesis and modification of oxide materials, as well as the conduct of catalytic reactions under MChT, was recently recognized at the level of the International Union of Theoretical and Applied Chemistry (IUPAC) [12]. Despite the large number of publications devoted to mechanochemical treatment (MChT) of oxide materials, their number is insignificant for tin dioxide. The existing works describe only the mechanochemical synthesis of tin (II) oxide followed by its transformation into tin (IV) oxide during thermal treatment at 350-800 °C. In turn, microwave treatment (MWT) is a promising method that allows to realize hydrothermal conditions in a more economical and ecologically beneficial way and to vary the parameters of the crystalline and porous structure of tin dioxide. However, post-synthetic modification of SnO₂ powders and xerogels and the study of the effect of these treatment methods on the surface structure and parameters of the crystalline, porous, and electronic structures, as well as the functional properties of tin dioxide, remain almost unexplored. Thus, the advantages and efficiency of using these methods to modify other oxides and hydroxides make them interesting and relevant for the search for ways to modify laboratory and commercial samples of tin dioxide.

Experiment

Synthesis of SnO₂ samples. Two series of tin dioxide samples were obtained by heterogeneous and homogeneous precipitation from water solutions (Fig. 1).

Modification of SnO₂ samples. Wet gels and xerogels were subjected to mechanochemical and microwave treatments. Mechanochemical treatment was carried out using a planetary ball mill "Pulverisette-7" ("Fritsch", Germany) in air and water for 0.5 h at 300 and 500 rpm. High-pressure reactor "NANO 2000" ("Plazmotronika", Poland) was used for microwave treatment. It was carried out at temperatures of 165-235 °C for 0.5-1 hours.

Physicochemical studies of modified samples. The physicochemical properties of the modified samples were investigated by the following methods. Differential thermal analysis (DTA-TG) was carried out using the Derivatograph-C device in the temperature range of 20-800 °C and heating rate of 10°C/min. XRD analysis was performed on a Philips PW1830 diffractometer with CuK α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm). The crystallite sizes L were calculated using the Debye-Scherrer equation (1):

$$L = \frac{0.89 * \lambda}{\beta * \cos \theta}, \quad (1)$$

where 0.89 is a constant, $\lambda = 0.154$ nm is the wavelength, nm, β is the width at half height of the peaks, measured from the diffractogram, degrees, θ is the Bragg angle from the diffractogram.

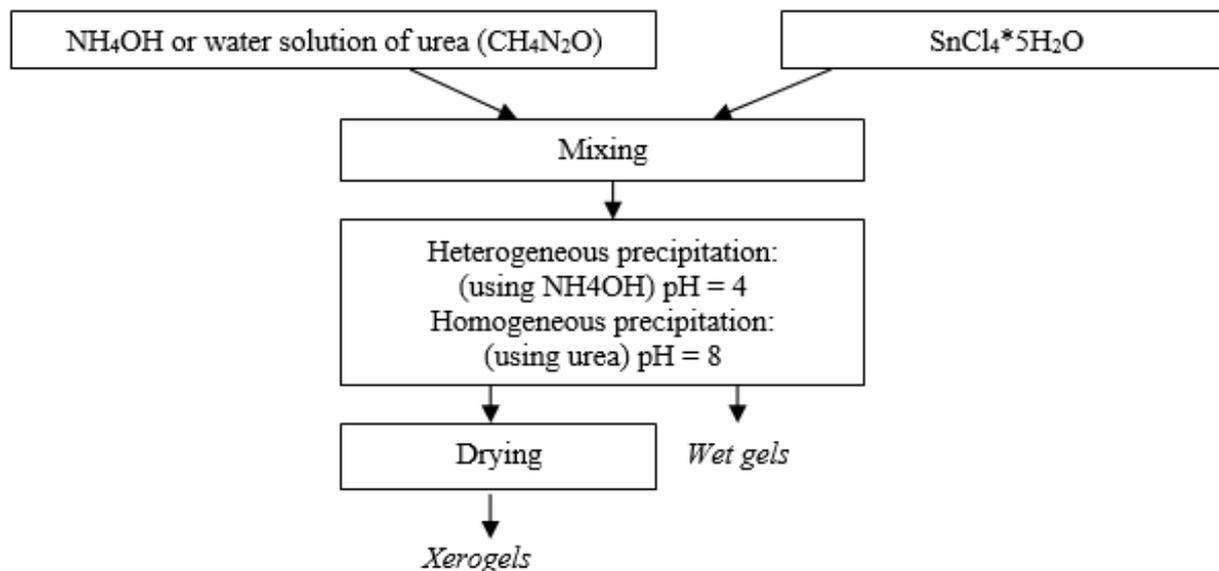


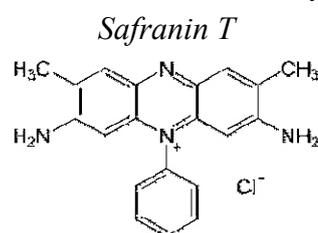
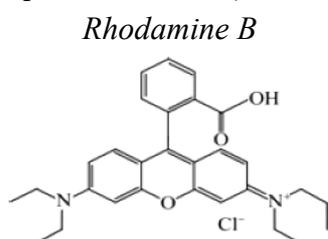
Fig. 1. The scheme for obtaining wet gels and xerogels of SnO₂ by hetero- and homogeneous precipitation

FTIR spectra were recorded using spectrophotometer “Spectrum-One” (Perkin-Elmer Instruments) in the range of 4000-400cm⁻¹ in reflection mode. The adsorption-desorption isotherms of nitrogen were recorded using analyzer ASAP 2405N (Micromeritics Instrument Corp). The specific surface areas S , sorption pore volume V_s , micropores V_{mi} and mesopores volume V_{me} were calculated from isotherms using the BET, t- and the BJH methods. The total pore volume V_{Σ} was determined by ethanol impregnation of the samples granules dried at 150 °C. The volume of macropores V_{ma} was calculated as the difference between V_{Σ} and V_s . The diameter of the mesopores d_{me} was calculated from the pore size distribution curves (PSD) by the BJH method. UV-Vis spectra of the initial and modified samples SnO₂ in the wavelength range of 200-800 nm were obtained using a Lambda 35 UV - Vis spectrophotometer with Labsphere RSA-PE-20 attachment (Perkin-Elmer Instruments). The value of the band gap E_g was calculated according to Planck’s formula (2):

$$E_g = \frac{1239.5}{\lambda}, \quad (2)$$

where λ is the absorption edge, nm.

Photocatalytic studies of modified samples. The study of the photocatalytic activity of all samples was carried out by the degradation of dyes (rhodamine B, safranin T) under the action of visible light in an aqueous medium ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/l). Below are the structural formulas of the dyes used:



At first, to achieve adsorption equilibrium, the dye solution (80 ml) and the catalyst (80 mg) were stirred for 30 minutes in a glass reactor without irradiation. In the future, irradiation was carried out with a Philips LED Cool daylight LED lamp with a power of 100W for 10 hours. Sampling of irradiated solutions was carried out at certain time intervals. Catalysts were separated from the solution by centrifugation. A spectrophotometer UV-2450 (Shimadzu) was used to determine the dye concentration in these solutions. Photodegradation rate constants K_d were obtained by analyzing the change in optical density of the substrates solution at 553 and 520 nm for RhB and ST, respectively using the first-order kinetic equation. The degree of discoloration of solutions as criterium of substrates degradation was determined using spectrophotometric data. The degree of pollutants mineralization was calculated as decrease in the total organic carbon TOC [13, 14] using a TOC analyzer 5050A (Shimadzu).

Results and Discussion

Physicochemical properties. It was found that the initial precipitated and modified samples correspond to the composition of tin oxyhydroxide - $\text{Sn}_3\text{O}_4(\text{OH})_4$. On the DTA-TG curves for the initial sample of the precipitated xerogel of tin oxyhydroxide (Fig. 2 a), it is possible to observe a mass loss of Δm_{exp} of 5.7 wt. % when the temperature is increased to 800 °C, which corresponds to the value of $x = 1.15$. Similar DTA-TG results were obtained when SnO_2 powder forms were obtained from hydroxides [15]. During mechanochemical treatment (MChT), partial removal of OH groups occurs, which is evidenced by a decrease in the value of the calculated coefficient x (Table 1). Microwave treatment (MWT), like MChT, but to a greater extent, helps to reduce the number of OH groups. A ratio of the number of structural OH groups to Sn for the modified sample is 0.53 (Table 1). However, in the latter case, the composition of the sample is closer to SnO_2 . The obtained results are confirmed by IR spectroscopy.

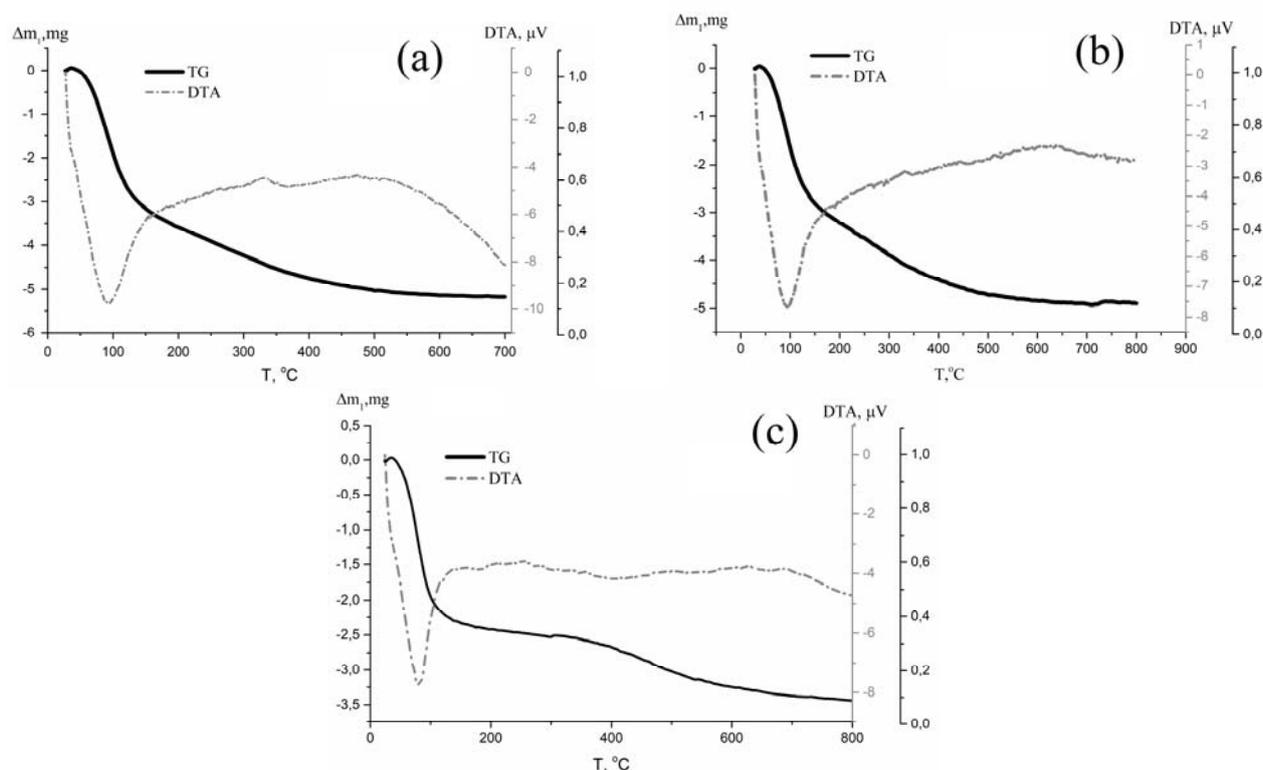
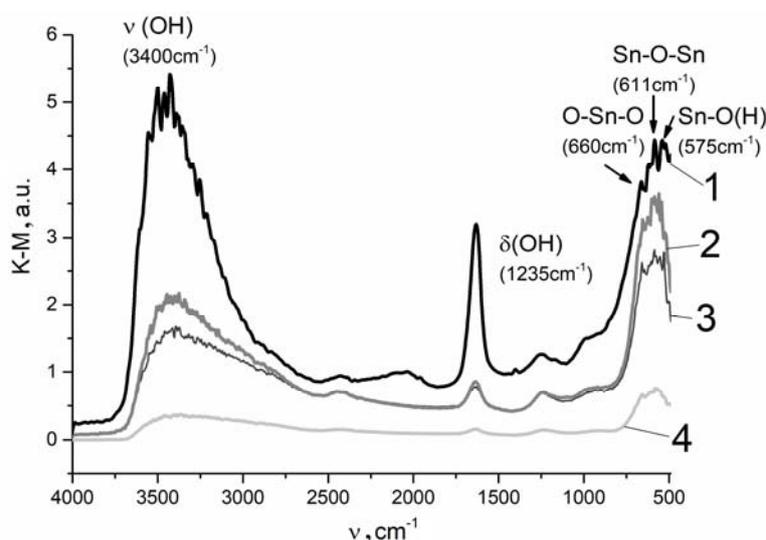


Fig. 2. The DTA–TG curves for tin oxyhydroxide: initial xerogel (a), that after MChT in air (b) and that after MWT gel

Table 1. Mass losses Δm_{exp} and coefficient x for initial and modified samples of $\text{SnO}(\text{OH})_x$

Samples		x	Δm_{exp} , %
$\text{SnO}(\text{OH})_x$	xerogel initial	1.15	5.7
	xerogel MChT air 600 rpm	1.13	5.6
	xerogel MChT H ₂ O 600 rpm	1.12	5.6
	gel MChT 600 rpm.	0.91	4.5
	gel MWT 235 °C 1 h	0.53	2.6

In FTIR spectra (Fig. 3) of the initial and modified samples $\text{SnO}(\text{OH})_2$, absorption bands are observed in the area of vibrations of the frame and vibrations of OH groups. Thus, several absorption bands can be distinguished in the region of vibrations of the tin dioxide framework ($700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$): at 660 and 579 cm^{-1} , which relate to the vibrations of bridging bonds in O-Sn-O and the Sn-O(H) terminal group, respectively [16-19]. Their position after MChT of heterogeneously and homogeneously precipitated samples changes by approximately $5\text{-}10\text{ cm}^{-1}$, which indicates a certain disorganization of the structure of tin dioxide. As a result of the modification, the intensity of the absorption bands at 930 and 1245 cm^{-1} , which are related to the deformation vibrations of different types of OH-groups [20, 21], decreases. Similarly, the intensity of absorption bands decreases in the region of valence vibrations of OH groups ($3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$). Thus, the greatest loss of OH groups occurs during MChT of gels. It should be noted that treatment speed contributes to this process. Similar results were obtained for SnO_2 powders after MChT [22]. Absorption bands at 1635 and 2430 cm^{-1} correspond to oscillation of C=O and residual CO_2 from the atmosphere, respectively [23].

**Fig. 3.** FTIR-spectra of samples of the tin oxyhydroxide samples: initial (1) as well as those after MChT of xerogel in water (2), in air (3) and MChT of gel (4)

XRD analysis indicates that the initial sample has an imperfect crystal structure corresponding to the tetragonal modification of cassiterite (JCPDS (No. 41-1445)) (Fig. 4). During mechanochemical treatment, the phase composition of the samples does not change. Diffraction peaks (110), (101), and (211) at $2\theta = 26.5^\circ$, 33.8° , and 51.9° , respectively, are observed both with dry MChT and with MChT in water. But at the same time, all modified samples are characterized by a slight increase in the intensity of reflexes, compared to the initial $\text{SnO}(\text{OH})_2$ (Fig. 4, Table 2). This is probably related to the dispersion processes and changes in the structure of primary particles that occur during MChT. For example, the intensity of the reflex for the (110) plane ($2\theta = 26.5^\circ$) for sample after dry MChT increases by 1.8 times

compared to the initial $\text{SnO}(\text{OH})_2$, and after MChT in water – by 1.4 times. In turn, the size of the crystallites increases when calculated in the direction of the (110) plane (Table 2).

Table 2. Crystallite sizes L and interplanar distances d for modified $\text{SnO}(\text{OH})_2$ samples calculated by the Debye-Scherrer and Wolff-Bragg equations from XRD data

Samples		hkl	L^* , nm	β^{**} , degree	d^{***} , nm
$\text{SnO}(\text{OH})_2$	initial	(110)	2.02	4.04	0.334
		(101)	3.14	2.64	0.265
		(211)	2.09	4.22	0.176
	MChT air 600 rpm	(110)	2.29	3.56	0.336
		(101)	3.22	2.58	0.265
		(211)	2.08	4.24	0.176
	MChT H ₂ O 600 rpm	(110)	2.05	3.97	0.329
		(101)	3.53	2.35	0.265
		(211)	2.03	4.35	0.176
	MWT xerogel 165 °C 0.5h	(110)	3.07	2.7	0.336
		(101)	2.55	3.2	0.264
		(211)	3.76	2.3	0.177
	MWT gel 185 °C 0.5h	(110)	2.20	3.7	0.333
		(101)	2.06	4.0	0.264
		(211)	2.51	3.5	0.176
MWT gel 235 °C 1h	(110)	1.95	4.2	0.336	
	(101)	1.85	4.5	0.265	
	(211)	2.24	3.9	0.176	
MWT 270 °C	(110)	2.25	3.6	0.336	
	(101)	1.98	4.2	0.265	
	(211)	2.53	3.5	0.177	

* L - crystallite size, nm; ** β - width at half height of the peak, degree; *** d - interplanar distance, nm

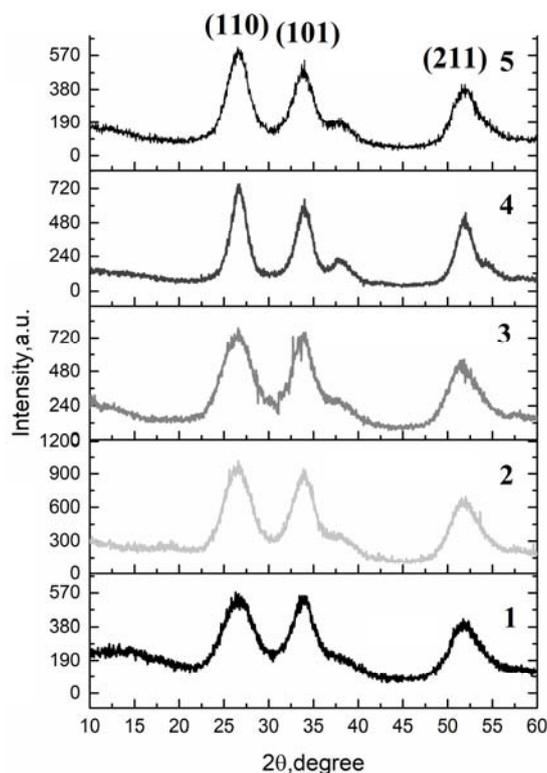


Fig. 4. XRD for samples tin oxyhydroxide: initial (1) and that after MChT in air (2), MChT in water (3), MWT of gel at 185 °C (4) and MWT of xerogel at 165 °C (5)

For samples of tin oxyhydroxide after MWT, with an increase in the treatment time and temperature, an increase in the intensity of reflexes I and the size of crystallites L is observed (Table 2), which correlates with the results of DTA-TG and indicates the processes of transformation of an amorphous crystalline structure into a more crystalline one, close to crystalline SnO_2 . [24]. For example, the intensity of I reflexes for a sample after MWT in the gel stage at 185°C for 0.5 h increases by 1.5 times, and at 235°C and 95 atm for 1 h – by almost 3 times, compared to the initial sample. At the same time, the size of L crystallites increases by 2 times (Table 2). Similar processes occur during hydrothermal treatment, but at higher temperatures and during longer treatment [25].

Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves for the initial and modified samples $\text{SnO}(\text{OH})_2$ are shown in Fig. 5 a, b. The isotherms of the initial tin oxyhydroxide samples belong to type I. For samples after dry MChT and MChT in water, they are close to type I. In turn, the isotherms of samples after MChT gels are similar to the initial ones, but a sharp rise is observed in the region of high values of $P/P_0 > 0.9$. The parameters of the porous structure of initial and modified samples $\text{SnO}(\text{OH})_2$, calculated from the nitrogen adsorption-desorption isotherms, are given in Table 3.

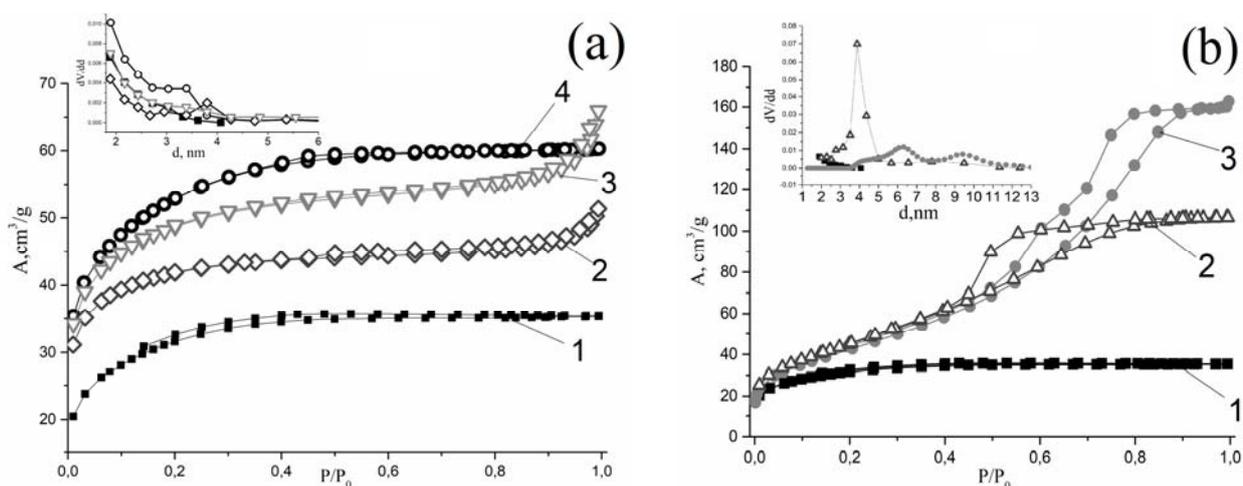


Fig. 5. N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution (BJH method) (inset) for $\text{SnO}(\text{OH})_2$ samples (a): initial (1), after MChT air at 300 rpm (2), after MChT H_2O at 300 rpm (3), after MChT gel at 300 rpm (4); (b): initial (1), after MWT xerogel at 165°C (2), after MWT gel at 235°C (3)

The initial samples have high specific surface area and a high content of micropores [25-27]. Dry MChT leads to a decrease in the specific surface area S and volume of micropores V_{mi} . At the same time, with MChT in water, there is an increase in V_Σ and a slight decrease in S . A feature of MChT of dry xerogel in water is the formation of secondary porosity represented by macropores, which is indicated by the excess of V_Σ values over the values of the sorption volume of V_s pores (Table 3). This effect of MChT on the porous structure corresponds to previously obtained results for other oxides and hydroxides [20, 28]. It should be noted that the parameters of the porous structure of the samples after MChT gels remain almost unchanged compared to the initial samples. A slight increase in the specific surface area and sorption volume is observed, as well as a slight decrease in the volume of mesopores and the size of primary particles.

The isotherms of the samples $\text{SnO}(\text{OH})_2$ after MWT (Fig. 5 b) belong to different types. Thus, the isotherm of the sample after MWT at the wet gel stage at 185°C for 0.5 h is close to type I. At the same time, the isotherms of other modified samples belong to type IV and have clearly defined

hysteresis loops close to types H2 and H3. This indicates that the mesoporous structure of tin dioxide is formed during MWT. Moreover, when $\text{SnO}(\text{OH})_2$ is modified in the form of xerogels, a change in the type of isotherms is observed already after 0.5 h of treatment and at lower temperatures, compared to samples of tin oxyhydroxide modified at the gel stage. Similar trends are characteristic of SnO_2 after hydrothermal treatment [25, 29, 30]. The parameters of the porous structure calculated from the isotherms are given in Table 3. In the case of MWT of tin oxyhydroxide xerogel, the specific surface area S and volume of micropores V_{mi} decrease, the total V_{Σ} and sorption volume V_S of pores, the volume V_{Me} and diameter d_{Me} of mesopores increase. In turn, during the MWT gel of tin oxyhydroxide, a certain increase in the specific surface area S , an increase in the V_{Σ} and sorption volume V_S volume of pores, and the formation of meso- and macropores are observed within 0.5 h. During further processing for 1 hour, the specific surface area S decreases and the volume V_{Me} and diameter d_{Me} of mesopores increase.

Table 3. Influence of mechanochemical and microwave treatment on the parameters of the porous structure of initial and modified $\text{SnO}(\text{OH})_2$ samples

Samples		S , m^2/g	V_{Σ} , cm^3/g	V_S , cm^3/g	V_{mi} , cm^3/g	V_{me} , cm^3/g	V_{ma} , cm^3/g	d_{me} , nm
$\text{SnO}(\text{OH})_2$	initial	178	0.10	0.05	0.08	0.02	-	2.3
	MChT air 300 rpm	138	0.08	0.08	0.04	0.03	-	4.1
	MChT air 600 rpm	135	0.16	0.07	0.04	0.02	0.09	5.4
	MChT H ₂ O 300 rpm	163	0.33	0.10	0.04	0.05	0.23	4.3
	MChT H ₂ O 600 rpm	159	0.27	0.08	0.04	0.03	0.19	3.8
	MChT gel 300 rpm	180	0.17	0.09	0.04	0.04	0.08	2.4
	MChT gel 600 rpm	183	0.13	0.08	0.04	0.03	0.04	3.7
	MWT xerogel 165 °C 0.5 h	166	0.17	0.17	0.00	0.17	-	3.7
	MWT xerogel 175 °C 1 h	92	0.14	0.12	0.00	0.12	0.02	5.8
	MWT gel 185 °C 0.5 h	183	0.31	0.11	0.00	0.11	0.20	2.7
	MWT gel 235 °C 1 h	156	0.25	0.25	0.00	0.25	-	4.3

In the electronic spectra in the Kubelka-Munk coordinates (Fig. 6) for the initial and modified samples $\text{SnO}(\text{OH})_2$, there are absorption bands that are characteristic of tin dioxide (260-290 nm) [20, 31-32]. After MChT $\text{SnO}(\text{OH})_2$, a bathochromic shift of the absorption edge is observed from 302 nm to 312 nm for the initial sample and after MChT in water, respectively (Table 4). This contributes to a decrease in the value of the band gap from 4.1 to 3.9 eV and an increase in light absorption from 14 to 19 % (Table 4).

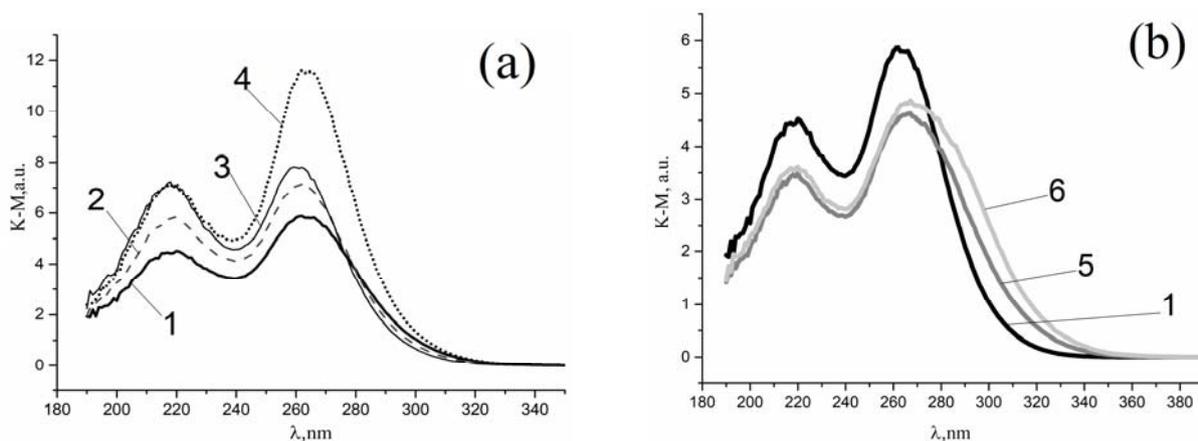


Fig. 6. UV- Vis spectra for SnO_2 samples: initial (1); after MChT in air (2), after MChT in H₂O (3), after MChT of gel (4), after MWT of xerogel (4) and gel (6)

After MWT, as after MChT, there is a shift of the absorption edge λ to the long-wave region from 302 nm to 335 nm for initial sample and the sample after MWT at the xerogel stage at 165 °C for 0.5 h, respectively. Due to this, there is a narrowing of the band gap to 3.56 eV (Table 4), and the absorption of visible light A increases by two times, compared to the initial sample. Such changes in electronic characteristics can be associated with the transformation of oxyhydroxide into tin dioxide, as well as the formation of structural defects [32].

Table 4. The effect of mechanochemical and microwave treatment on the electronic properties of initial and modified tin oxyhydroxide samples

Samples		λ^* , nm	E_g^{**} , eV	A^{***} , %
SnO(OH) ₂	initial	302	4.2	14
	MChT air 300 rpm	311	3.98	18
	MChT H ₂ O 300 rpm	312	3.97	19
	MChT gel 300 rpm	309	4.01	10
	MWT xerogel 165 °C 0.5 h	373	3.32	11
	MWT gel 185 °C 0.5 h	370	3.35	7

* λ - absorption edge, nm; ** E_g - band gap width, eV; ***A - light absorption at 550 nm, %

Photocatalytic activity. The previously described changes in the physicochemical characteristics of modified tin oxyhydroxide samples contributed to changes in their photocatalytic activity. Studies of the photocatalytic activity of the initial and modified samples show that the initial precipitated samples SnO(OH)₂ are inactive in the photodegradation processes of safranin T and methyl orange under the influence of visible light. Also, they have low photocatalytic activity in relation to rhodamine B, only partial deethylation of rhodamine B occurs. The degradation constants of rhodamine B are about $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, and the degree of decolorization in 2 h is 16-22 % (Table 5).

Table 5. Photocatalytic activity of modified tin oxyhydroxide samples

Samples	Rhodamine B		Safranin T	
	$K_d \times 10^5, \text{ s}^{-1}$	Degree of discoloration, %	$K_d \times 10^5, \text{ s}^{-1}$	Degree of discoloration, %
Initial	2.9	16	n.a.	n.a.
MChT air 300 rpm	93.2	96	1.5	78
MChT H ₂ O 300 rpm	101.0	95	3.3	86
MChT gel 300 rpm	49.6	98	1.6	60
MWT xerogel 165 °C 0.5 h	-	-	3.1	76
MWT xerogel 175 °C 1 h	-	-	3.2	71
MWT gel 185 °C 0.5 h	-	-	3.3	85
MWT gel 235 °C 1 h	-	-	3.3	83

* n.a. – non active

Modification of precipitated tin oxyhydroxide by MChT and MWT leads to an increase in photocatalytic activity under Vis-irradiation. This is confirmed by changes in the electronic absorption spectra of the solutions of the dyes used. It can be seen that stepwise deethylation of rhodamine B and degradation of rhodamine 110 at different rates are observed for samples of precipitated SnO(OH)₂ after MChT and MWT (Fig. 7). SnO(OH)₂ modified by MChT and MWT also acquires photocatalytic activity in the process of safranin T degradation under visible light (Fig. 8). Indicators of photocatalytic activity, namely: constants of photocatalytic degradation of rhodamine B and safranin T under visible

light and the degree of discoloration are given in Table 5.1. For example, the degradation rate constant K_d of rhodamine B increases from 0.2 to $10.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Table 5), and the degradation rate constant of safranin T reaches $(1.5-3.4) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Fig. 5). In turn, the degree of decolorization of dye solutions when using modified samples reaches 86-98 %.

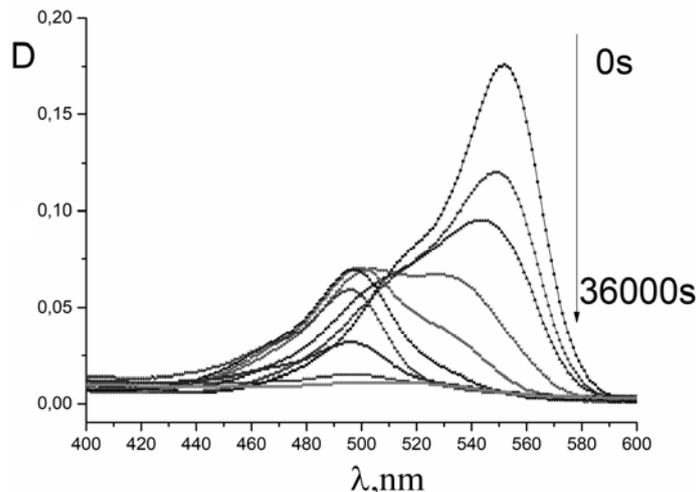


Fig. 7. Temporal spectral changes of RhB in the presence of $\text{SnO}(\text{OH})_2$ sample after MChT of gel at 300 rpm

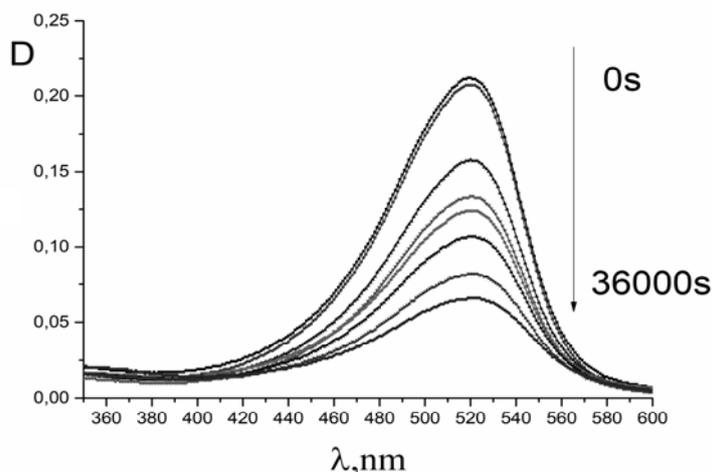


Fig. 8. Temporal spectral changes of safranin T in the presence of $\text{SnO}(\text{OH})_2$ sample after MWT of the xerogel at $165 \text{ }^\circ\text{C}$ for 0.5 h

It was also shown that in the process of photodegradation of dyes, not only discoloration of solutions occurs, but also mineralization. The degree of mineralization is calculated by the decrease in the content of total organic carbon (TOC) and shows the degree of transformation of organic substances into less harmful inorganic ones. For modified samples of tin dioxide, the degree of mineralization of the studied dyes is 60-80 %. Probably, the increase in photocatalytic activity as a result of mechanochemical and microwave modification of the precipitated tin oxyhydroxide can be associated with the preservation of a high specific surface area, the formation and expansion of mesopores (from 2.3 to 5.4 nm), as well as the introduction of defects into the structure of the modified samples $\text{SnO}(\text{OH})_2$ (Urbach tail). The latter causes an additional increase in dye adsorption on the surface of the photocatalyst and absorption of visible light by the photocatalyst. It is worth noting that the amount of adsorption of dyes increases monotonically with increasing intensity of tin oxyhydroxide treatments, and the band gap width E_g

decreases into varying degrees. An increase in the photocatalytic activity of the modified samples may indicate that visible light is absorbed by the dye, as a result of which the dye molecules are excited, followed by electron injection into the conduction zone of the photocatalyst, which is characteristic of the photosensitization process [33].

Conclusions

The work studied the modification of precipitated tin oxyhydroxide using mechanochemical and microwave treatments under various conditions and established the possibility of regulating its physicochemical characteristics. It was found that the application of mechanochemical and microwave treatment of tin oxyhydroxide at the wet gel stage leads to the formation of a homogeneous mesoporous structure with high values of specific surface area (178-183 m²/g), pore volume (0.11-0.25 cm³/g) and mesopore diameter (2.4-5.4 nm). In turn, mechanochemical treatment of xerogels in water allows to form a meso-macroporous structure. At the same time, microwave treatment contributes to the formation of a more perfect structure of the samples. Both types of modification help reduce the band gap of tin dioxide from 4.19 to 3.56 eV and increase the absorption of visible light by 2 times, due to the presence of structural defects (i.e., Urbach energy). As a result, the photocatalytic activity of modified samples of tin oxyhydroxide increases under the action of visible light.

Acknowledgements

The authors are grateful to the junior scientific researcher L. Kotynska (Institute for Sorption and Problems of Endoecology NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine) and doctor hab J. Skubiszewska-Zięba (Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland) for their help and support in the experiment.

References

1. Al-Hamdi A.M., Rinner U., Sillanpää M. Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: A review. *Process Saf. Environ. Prot. Institution of Chemical Engineers*, 2017, **107**, 190–205.
2. Miller T.A. et al. Nanostructured Tin Dioxide Materials for Gas Sensor Applications. *Funct. Mater.*, 2006, **5**, 1–24.
3. Orlandi M.O. Tin oxide materials. *Tin Oxide Materials* Elsevier Inc., 2020, **1**, 1–9.
4. Matushko I.P. et al. Sensitivity to hydrogen of sensor materials based on SnO₂ promoted with 3d metals. *Theor. Exp. Chem.*, 2008, **44**(2), 128–133.
5. Meng X. et al. Tin dioxide ion-gated transistors. *Tin Oxide Materials*. Elsevier Inc., 2020, **16**, 477–488.
6. Qin Y. et al. Post-synthetic modifications (PSM) on metal–organic frameworks (MOFs) for visible-light-initiated photocatalysis. *Dalton Trans.*, 2021, **50**, 13201–13215.
7. Lebeda R., Charmas B., Sidorchuk V.V. Physicochemical and Technological Aspects of the Hydrothermal Modification of Complex Sorbents and Catalysts. Part I. Modification of Porous and Crystalline Structures R. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 1997, **15**(3), 189–214.
8. Taylor P., Varma R.S. Green Chemistry Letters and Reviews “Greener” chemical syntheses using mechanochemical mixing or microwave and ultrasound irradiation. *Green Chem. Lett. Rev.*, 2007, **1**(1), 37–45.
9. Yang G., Park S.J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. *Materials (Basel)*, 2019, **12**, 1177.
10. Hinman J.J., Suslick K.S. Nanostructured Materials Synthesis Using Ultrasound. *Top. Curr. Chem.*, 2017, **375**, 12.
11. Szczesniak B., Choma J., Jaronies M. Recent advances in mechanochemical synthesis of mesoporous metal oxides. *Mater. Adv.*, 2021, **2**, 2510–2523.

12. Hernández J.G. et al. European Research in Focus: Mechanochemistry for Sustainable Industry (COST Action MechSustInd). *Eur. J. Org. Chem.*, 2020, 8–9.
13. Vignesh K. et al. Photocatalytic performance of Ag doped SnO₂ nanoparticles modified with curcumin. *Solid State Sci.*, 2013, **21**, 91–99.
14. Rauf M.A., Ashraf S.S. Fundamental Principles and Application of Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Dyes in Solution. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **151**, 10–18.
15. Ivanov V. et al. Synthesis of SnO₂ powders by decomposition of the thermally unstable compounds. Journal of Siberian Federal University. *Engineering & Technologies*, 2010, **3**(2), 189–213.
16. Sokovykh E.V. et al. Influence of temperature conditions of forming nanosized SnO₂-based materials on hydrogen sensor properties. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015, **121**(3), 1159–1165.
17. Zhang G., Liu M. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol. *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**(13), 3213–3219.
18. Orel B. et al. Structural and FTIR spectroscopic studies of gel-xerogel-oxide transitions of SnO₂ and SnO₂:Sb powders and dip-coated films prepared via inorganic sol-gel route. *J. Non. Cryst. Solids.*, 1994, **167**(3), 272–288.
19. Zhu J. et al. Sonochemical Synthesis of SnO₂ Nanoparticles and Their Preliminary Study as Li Insertion Electrodes. *Chem.Mater.*, 2000, **12**, 2557–2566.
20. Sergent N. et al. Preparation and characterisation of high surface area stannic oxides: structural, textural and semiconducting properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2002, **84**, 176.
21. Srivastava D.N. et al. Sonochemical Synthesis of Mesoporous Tin Oxide. *Langmuir*, 2002, **18**, 4160–4164.
22. Khalameida S. et al. Effect of mechanochemical modification on properties of powder tin(IV) oxide and oxohydroxide. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2017, **8**(3), 271–288. [in Ukrainian].
23. Ho S.Y., Wong A.S.W., Ho G.W. Controllable porosity of monodispersed tin oxide nanospheres via an additive-free chemical route. *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**(2), 732–736.
24. Akram M. et al. Continuous microwave flow synthesis and characterization of nanosized tin oxide. *Mater. Lett. Elsevier*, 2015, **160**, 146–149.
25. Gavrilo V. Adsorption research of microporous structure of tin dioxide. *Kinetics and Catalysis*, 2000, **41**(2), 304. [in Russian].
26. Gavrilo V., Zenkovets G. Influence of conditions of deposition of tin dioxide to form a porous structure of the xerogel. *Kinetics and Catalysis*, 1992, **33**(1), 183–189.
27. Acarbaş O., Suvaci E., Doğan A. Preparation of nanosized tin oxide (SnO₂) powder by homogeneous precipitation. *Ceramics International*, 2007, **33**, 537–542.
28. Buyanov R., Molchanov V., Boldyrev V. Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity. *Catalysis Today*, 2009, **144**(3–4), 212–218.
29. Skwarek E. et al. Influence of mechanochemical activation on structure and some properties of mixed vanadium–molybdenum oxides. *J Therm Anal Calorim.*, 2011, **106**, 881–894.
30. He Z., Zhou J. Synthesis, Characterization, and Activity of Tin Oxide Nanoparticles: Influence of Solvothermal Time on Photocatalytic Degradation of Rhodamine B. *Mod. Res. Catal.*, 2013, **02**(03), 13–18.
31. Yuan H., Xu J. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanometer SnO₂. *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, 2010, **1**(3), 241–246.
32. Kryukov A. et al. Nanophotocatalysis. *Akademperiodyka*, Kiev, 2013, 618. [in Russian].
33. Wu T. et al. Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of Rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**(30), 5845–5851.

Надійшла до редакції 31.07.2023

Вплив механохімічного та мікрохвильового модифікування на властивості SnO₂ як фотокаталізатора

Марія М. Самсоненко, Світлана В. Халамейда

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, mashuna.08@gmail.com*

Зразки осажденного SnO₂ модифікували за допомогою механохімічної та мікрохвильової обробки. Фізико-хімічні властивості всіх зразків були досліджені за допомогою ДТА, РФА, FTIR-спектроскопії, адсорбції-десорбції азоту та UV-Vis спектроскопії. Фотокаталітичну активність під дією видимого світла оцінювали за допомогою розкладу родаміну Б і сафраніну Т у водному середовищі. Показано, що вихідні осажені та модифіковані зразки відповідають складу оксигідроксиду олова – SnO(OH)_x. Встановлено, що в результаті механохімічної та мікрохвильової обробки оксигідроксиду олова на стадії вологого гелю можна отримати фотокаталітично активні матеріали з однорідною мезопоруватою структурою та високими значеннями питомої поверхні та шириною забороненої зони близько 3.5-3.6 eV. Особливістю механохімічної обробки ксерогелів у воді є утворення мезо-макропоруватої структури. Обговорено зв'язок між фізико-хімічними та фотокаталітичними властивостями модифікованих зразків. Встановлено залежність ефективності фотокаталітичної деградації барвників від зміни поруватої структури, наявності дефектів на поверхні фотокаталізатора та його електронних характеристик.

Ключові слова: SnO₂, механохімічна та мікрохвильова обробка, порувата структура, фотокаталітична активність, барвники, видиме світло

УДК 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2023.34.086>

Парофазне окиснення пропіленгліколь-метанольної суміші до метиллактату на $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі

Михайло Є. Шаранда¹, Артур М. Милін¹, Олексій Ю. Зінченко², Володимир В. Брей¹

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

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

Досліджено парофазне окиснення сумішей пропіленгліколю з метанолом та етанолом до відповідно метил- та етиллактату на нанесеному $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі при 210-250 °С. Застосовували кисень повітря та проточний реактор з фіксованим шаром каталізатора. На вхід реактора подавали 20 % розчин пропіленгліколю в спирті. Окиснення пропіленгліколю в присутності метанолу відбувається за сумарною реакцією $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH} + \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{CHOHCOOCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Спочатку утворюється гідроксиацетон, який далі окислюється до пірвіноградного альдегіду, котрий приєднує спирт з утворенням напівацеталі. Далі, напівацеталь півуралю перегрупується по Канніццаро в метиллактат. При 220 °С та навантаженні на каталізатор < 2 ммоль ПГ/г_{кат}/год селективність за метиллактатом сягала 70 мас. % при 100 % конверсії пропіленгліколю. В присутності етанолу спостерігалось утворення значної кількості ацетальдегіду та продуктів його альдольної конденсації, а також утворення діетоксиетану. Тому, селективність за етиллактатом за 100 % конверсії пропіленгліколю не перевищувала 45 %.

Ключові слова: метиллактат, лактид, пропіленгліколь, діоксид церію, нанесений каталізатор

Вступ

Зараз метиллактат можна розглядати як вихідний реагент, замість молочної кислоти, для синтезу мономерного лактиду [1]. Одержаний на його основі полілактид піддається біодеструкції, тому його застосовують для виробництва пакувальних матеріалів [2]. В літературі описано одержання етиллактату через окиснення гліцерину в присутності етанолу [3]. Мета цієї роботи полягала в одержанні етил- та метиллактатів через окиснення пропіленгліколю киснем повітря в присутності парів спирту для порівняння з окисненням гліцерину. Як і в [3], в ролі каталізатора застосовували діоксид церію, нанесений на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Експеримент

В роботі було застосовано пропіленгліколь (ПГ) (чда), метанол (LabscanLtd, 99.8 %), етанол (99.9 %), гліцерин (Г) (фарм), гідроксиацетон (ABCR GmbH & Co., Karlsruhe, 95 %) та стиснуте повітря. Каталізатори $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, та $10\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ з вмістом нанесеної фази CeO_2 у 10 мас. % було одержано за методикою, описаною в [3]. За даними РФА, на поверхні одержаних зразків спостерігається утворення тетрагональної фази CeO_2 . При зміні носія з оксиду алюмінію на діоксид кремнію питома поверхня зменшується від 240 до 120 м²/г відповідно. Всі зразки характеризуються наявністю мезопор із середнім діаметром 5.2-8.9 нм.

Результати СЕМ вказують на рівномірний розподіл оксиду церію по поверхні частинок фази носія без утворення відокремленої кристалічної фази. Аналіз знімків $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, проведений при розширенні 100 мкм, показав, що середній вміст діоксиду церію на поверхні носія близько 12 мас. % (рис. 1).

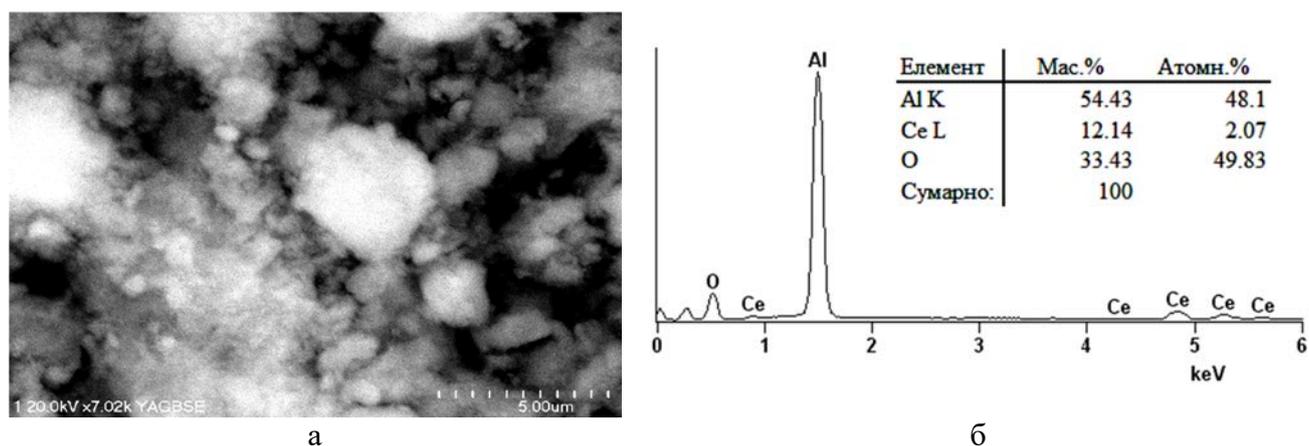


Рис. 1. СЕМ-знімок $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в режимі відбитих електронів (а) та його елементний аналіз по точках (б)

Реакцію проводили в сталевому проточному реакторі з фіксованим шаром каталізатора (4 см^3) за температури $190\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ та тиску $1.3\text{--}1.8\text{ атм}$. Розчини 20 мас. \% пропіленгліколю в метанолі та в етанолі подавали в реактор за допомогою помпи Waters model 950 з об'ємною швидкістю $0.5\text{--}0.8\text{ год}^{-1}$, що відповідало навантаженню на каталізатор за пропіленгліколем $L = 1.4\text{--}2.1\text{ ммоль/Г}_{\text{кат}}/\text{год}$. Стиснуте повітря з балона подавали в реактор із такого розрахунку, щоб забезпечити мольне співвідношення поліол/ O_2 близьке до стехіометричного, а саме 1.0 для пропіленгліколю та 0.5 для гліцерину та гідроксиацетону.

Продукти реакції, перетворення пропіленгліколевих сумішей аналізували методами газової хроматографії (Agilent 7820A) з 25 м капілярною колонкою (HP-5) та ^{13}C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400), з використанням бази даних органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp). Конверсію (X) пропіленгліколю та селективність (S) за метиллактатом (МЛ) в мас. $\%$ розраховували з хроматограм по відповідним відношенням площин сигналів пропіленгліколю, метиллактату, гідроксиацетону, та інших продуктів. Селективність за метиллактатом розраховувалась як відношення площі сигналу МЛ до суми площин сигналів усіх продуктів. Попередньо реєструвався калібрувальний спектр суміші метанол : пропіленгліколь : метиллактат з заданим масовим співвідношенням компонентів $8 : 1 : 1$.

Результати та обговорення

Окиснення пропіленгліколю до етиллактату, в присутності етанолу, описується наступною брутто-реакцією: $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH} + \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{CHOHCOOC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$. Тобто, на 1 моль пропіленгліколю витрачається 1 моль кисню. Згідно прийнятих уявлень [4], реакція перебігає в три стадії. Спочатку утворюється гідроксиацетон, котрий далі окислюється до пірвіноградного альдегіду. Вважається [5], що окисником виступає кисень кристалічної ґратки діоксиду церію за механізмом Марса-ван-Кревелена. Спирт з альдегідом утворюють напівацеталь, який за внутрішньомолекулярною реакцією Канніцаро перегрупується в етиллактат. Зважаючи на три стадійність процесу, продуктивність $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатора за метиллактатом є невисокою, до $1\text{ ммоль МЛ/Г}_{\text{кат}}/\text{год}$ при невисокій, до 45% , селективності за етиллактатом (табл. 1). Це приблизно вдійчі менше, ніж при окисненні гліцерин-етанольної суміші на тому ж каталізаторі при $T_p = 230\text{ }^\circ\text{C}$, коли досягалась 93% селективність за етиллактатом при навантаженні на каталізатор у $3\text{ ммоль Гл/Г}_{\text{кат}}/\text{год}$ [3]. Однією з причин є те, що окиснення пропіленгліколю до півуралу вимагає вдвічі більше кисню, ніж окиснення гліцерину. При більшому вмісту кисню в реакційній суміші

стає можливим також побічне окиснення етанолу до ацетальдегіду [6] з подальшою його альдольною конденсацією, а також утворенням ацеталів ацетальдегіду. Крім цього, пропіленгліколь утворює з етанолом два етери (1-етокси-2-пропанол та 2-етокси-1-пропанол), а з ацетальдегідом циклічний ацеталь – 2,4 диметил-1,3-діоксолан. Діоксид церію, нанесений на глинозем, забезпечує кращу селективність за етил лактатом у порівнянні з кремнеземом (табл. 1).

Таблиця 1. Синтез етиллактату з пропіленгліколю (20 %) та етанолу

Каталізатор	T _p , °C	L, ммольПГ/ Г _{кат} /ГОД	ПГ/O ₂ , моль	X, %	S _{ЕЛ} , мас. %
10CeO ₂ /Al ₂ O ₃	220	1.6	0.9	100	45
10CeO ₂ /Al ₂ O ₃	220	2.0	1	85	41
10CeO ₂ /Al ₂ O ₃	230	1.6	0.9	100	33
10CeO ₂ /Al ₂ O ₃	240	1.6	0.9	100	29
10CeO ₂ /Al ₂ O ₃	250	1.6	0.9	100	31
10CeO ₂ /Al ₂ O ₃	220	2.1	0.9	95	34
10CeO ₂ /SiO ₂	240	1.6	1.4	100	10
10CeO ₂ /SiO ₂	240	1.6	0.9	100	25

Відомо, що метанол окислюється значно важче на CeO₂, ніж етанол, за температур вище 250 °C [7]. Для перевірки, ми пропустили пар метанолу в потоці повітря над 10CeO₂/Al₂O₃ при 230 °C і не виявили продуктів окиснення метанолу. Окиснення пропіленгліколю в присутності метанолу на 10CeO₂/Al₂O₃ дозволяє підвищити вихід метиллактату до 70 % за рахунок підвищення селективності утворення цього цільового продукту (табл. 2). Оптимальна температура реакції знаходиться в межах 220±5 °C, мольне співвідношення ПГ/O₂ = 1. Навантаження на каталізатор не повинно перевищувати 1.6 ммоль ПГ/Г_{кат}/год. За таких умов досягається 100 % конверсія пропіленгліколю та 70 % селективність за метиллактатом.

Таблиця 2. Синтез метиллактату з 20 мас. % розчину пропіленгліколю в метанолі на 10CeO₂/Al₂O₃ каталізаторі

T _{p2} , °C	L, ммольПГ/ Г _{кат} /ГОД	X, %	S, мас. %	Вихід МЛ, %
190	1.6	80	55	44
200	2	50	65	33
220	2	72	62	45
220	1.9	90	63	58
220	1.7	100	68	68
220	1.5	100	71	71
220	1.6	90	70	63
220*	1.6	100	40	40

*) 10CeO₂/SiO₂

Як приклад, на рис. 2 та 3 представлено ¹³C ЯМР спектр та хроматограма продуктів окиснення 20 % пропіленгліколь-метанольної суміші на 10CeO₂/Al₂O₃ каталізаторі після 2 годин його роботи.

Очікувалось, що в продуктах окиснення метанол-пропіленової суміші не буде побічних сполук перетворення ацетальдегіду. Проте, в побічних продуктах виявлено ацетоїн та діацетил, утворення яких відбувається за участі ацетальдегіду. Ацетоїн (3-гідрокси-2-бутанон) може утворюватись із двох молекул ацетальдегіду, а діацетил – при окиснювальному дегідруванні ацетоїну. Очевидно, побічне утворення ацетальдегіду відбувається внаслідок альдольної деконденсації гідроксиацетону на

ацетальдегід і формальдегід, а також деструкції метиллактату з виділення метилформиату, який спостерігається в продуктах реакції.

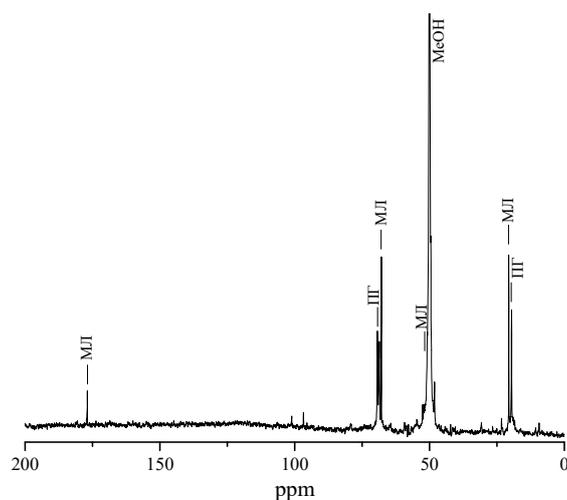


Рис. 2. ^{13}C ЯМР спектр продуктів окиснення 20 % пропіленгліколь-метанольної суміші на $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ після двох годин роботи ($220\text{ }^\circ\text{C}$, $1.6\text{ ммоль ПГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{ГОД}$)

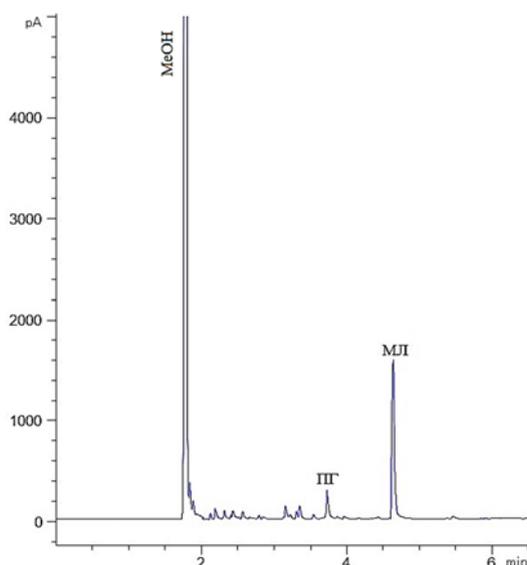


Рис. 3. Хроматограма продуктів окиснення 2 % пропіленгліколь-метанольної суміші на $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ після двох годин роботи ($220\text{ }^\circ\text{C}$, $1.6\text{ ммоль ПГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{ГОД}$)

Для $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатора характерним є досить тривалий період активації, до 3 годин (рис. 4). Далі, спостерігається період 5-6 годин стабільної роботи. Після цього відбувається повільне зменшення конверсії гліколю, а також селективності за метиллактатом. Це можна пов'язати з полімеризацією утвореного метиллактату на поверхні каталізатора.

Для регенерації, каталізатор нагрівали в потоці повітря ($20\text{ см}^3/\text{хв}$) при підйомі температури від $220\text{ }^\circ\text{C}$ до $350\text{ }^\circ\text{C}$ та витримували при $350\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 2 годин. Після регенерації селективність за метиллактатом становила 65 % при навантаженні у $1.6\text{ ммоль ПГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{ГОД}$. Порівняння окиснення гліцерину, гідроксиацетону і пропіленгліколю в 20 % суміші з етанолом до етиллактату на $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі представлено в табл. 3.

Одержані результати по окисненню гліцерину практично співпадають з даними [3]. Окиснення за тих самих умов пропіленгліколю та гідроксиацетону є менш селективним по відношенню до етиллактату. Проте, у всіх випадках утворюються близькі за природою побічні

продукти. Перевага застосування пропіленгліколю, замість гліцерину, полягає в спрощенні утворення реакційної газо-парової суміші, що важливо для використання в промисловості.

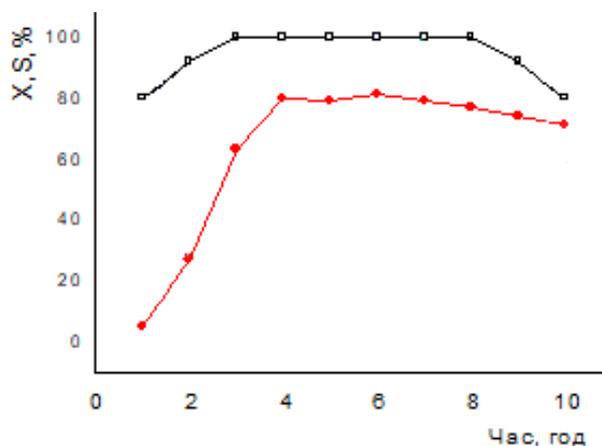


Рис. 4. Зміни конверсії пропіленгліколю (□) та селективності за метиллактатом (●) від часу роботи $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатора ($220\text{ }^\circ\text{C}$, $1.6\text{ ммоль ПГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{ГОД}$)

Таблиця 3. Порівняння окиснення гліцерину, гідроксиацетону і пропіленгліколю до етиллактату на $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($220\text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{ ммоль}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{ГОД}$)

Вихідна речовина	Час контакту, с	Основні побічні продукти	X, %	S _{ЕЛ} , %
Гліцерин	3	гідроксиацетон, етоксietанол, етилформіат	80	87
Гідроксиацетон	4	етоксietанол, етил форміат, ацетоїн	85	53
Пропіленгліколь	3	гідроксиацетон, етоксietанол, етилформіат, ацетоїн	85	41

Висновки

За однакових умов проведення каталітичного синтезу метиллактат утворюється з вищою селективністю, ніж етиллактат.

Метиллактат з виходом до 70 мас. % можна одержати парофазним окисненням 20 % суміші пропіленгліколю з метанолом киснем повітря на нанесеному $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі при $210\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$ з часом контакту 3-4 сек.

Література

1. Патент 145097 Україна CO7C 69/75 Брей В.В., Щуцький І.В., Шаранда М.Є., Варварін А.М., Левицька С.І., Милін А.М., Прудіус С.В., Зінченко О.Ю. Спосіб одержання лактиду з C_3 поліолів. Україна. 26.11.2020.
2. Namad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Polymer Letters*, 2015, **9**(5), 435–455.
3. Милін А.М., Брей В.В. Селективна конверсія етанольного розчину гліцерину в етиллактат на $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі. *Укр. Хім. Журн.*, 2016, **82**(2), 79.
4. Purushothaman R., Haveren J., Es D. et al. An efficient one pot conversion of glycerol to lactic acid using bimetallic gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO_2 support. *Appl. Catal. B.*, 2014, **147**, 92–100.

5. Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials. *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 5987.
6. Романова И.В. Каталитическая активность оксидов меди и церия в реакции окисления этанола. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2010, **1(4)**, 436–440.
7. Брей В.В., Милін А.М. Окиснення спиртів на церій-оксидному каталізаторі: кореляція між енергією активації реакції і хімічним зсувом δ (R¹³COH). *Укр. Хім. Журн.*, 2019, **85(5)**, 117.

References

1. Ukrainian Patent 145097 CO7C 69/75; 26.11.2020.
2. Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Polymer Letters*, 2015, **9(5)**, 435–455.
3. Mylin A.M., Brei V.V. Selective conversion of an ethanolic solution of glycerol into ethyl lactate on CeO₂/Al₂O₃ catalyst. *Ukrainian chem. J.*, 2016, **82(2)**, 79–83. [in Ukrainian].
4. Purushothaman R., Haveren J., Es D. et al. An efficient one pot conversion of glycerol to lactic acid using bimetallic gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO₂ support. *Appl. Catal. B.*, 2014, **147**, 92–100.
5. Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials. *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 5987.
6. Romanova I.V. Catalytic activity of copper and cerium oxides in the reaction of ethanol oxidation. *Chem. Phys. Techn. Surface*, 2010. **1(4)**, 436–440. [in Russian].
7. Brei V.V., Mylin A.M. Oxidation of alcohols on a cerium oxide catalyst: correlation between the activation energy of the reaction and δ (R¹³COH) chemical shift. *Ukrainian Chem. J.*, 2019, **85(8)**, 66–72. [in Ukrainian].

Надійшла до редакції 19.07.2023

Vapor-phase oxidation of propylene glycol-methanol mixture to methyl lactate on CeO₂/Al₂O₃ catalyst

Mykhailo E. Sharanda¹, Artur M. Mylin¹, Oleksii Yu. Zinchenko², Volodymyr V. Brei¹

¹ Institute of Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, brei@ukr.net

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

The vapor-phase oxidation of mixtures of propylene glycol with methanol and ethanol to methyl and ethyl lactate, respectively, on supported CeO₂/Al₂O₃ catalyst at 210–250 °C was investigated. Air oxygen and a flow reactor with a fixed catalyst bed were used. A 20 % solution of propylene glycol in alcohol was supplied to the reactor inlet. Oxidation of propylene glycol in the presence of methanol occurs according to the overall reaction CH₃CHOHCH₂OH + O₂ + CH₃OH = CH₃CHOHCOOCH₃ + 2H₂O. First, hydroxyacetone is formed, which is further oxidized to pyruvic aldehyde, which adds alcohol to form a hemiacetal. Next, hemiacetal of semiural is rearranged according to Cannizzaro into methyl lactate. At 220 °C and catalyst load < 2 mmol PG/g_{cat}/h, the selectivity for methyl lactate reached 70 wt. % at 100 % propylene glycol conversion. In the presence of ethanol, the formation of a significant amount of acetaldehyde and its aldol condensation products, as well as the formation of diethoxyethane, was observed. Therefore, the selectivity for ethyl lactate at 100 % propylene glycol conversion did not exceed 45 %.

Keywords: methyl lactate, lactide, propylene glycol, cerium dioxide, supported catalyst

УДК 628.16.087

<https://doi.org/10.15407/kataliz2023.34.092>

Розробка новітніх ресурсоефективних підходів до вирішення проблеми очистки нафтовмістних стічних вод

Олександр П. Хохотва, Олена І. Іваненко *, Оксана М. Терещенко

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
проспект Перемоги, 37/4, Київ, 03056, Україна, e-mail: olenka.vasaynovich@gmail.com

В статті відзначено, що забруднення поверхневих водних об'єктів нафтопродуктами у складі стічних вод в Україні у 2020 році сягнуло 246.6 т. Для водних організмів нафта і нафтопродукти є високотоксичними речовинами та відносяться до групи нервово-паралітичних отрут. Більшість стічних вод, що утворюються сьогодні в промисловості, повинні бути очищені від нафтопродуктів перед скидом в довкілля, проте існуючі технології очистки не повністю відповідають сучасним вимогам. Електрохімічні методи очистки мають ряд суттєвих переваг перед реагентними методами: не підвищується вміст солей у воді, що відіграє важливу роль при організації оборотних систем водопостачання; утворюється менша кількість осаду; спрощується технологічна схема очистки; відпадає необхідність в організації реагентного господарства; для розміщення електрохімічних очисних установок потрібні незначні виробничі площі. Експлуатація електричних очисних установок проста з огляду на їх високу технологічність і можливість автоматизації.

В результаті досліджень визначено оптимальні умови електрофлотаційної очистки води від нафтопродуктів. Досліджено залежність ступеня очистки від матеріалу аноду, рН вихідного розчину та густини струму. Встановлено, що найкращий ефект досягається в діапазоні рН 5-7 при густинах струму 0.25-0.3 А/дм². В присутності сульфатів очистка протікає краще, ніж в присутності хлоридів, оскільки іони СГ інтенсифікують точкове викришування матеріалу аноду. З досліджених матеріалів, як анод, можна рекомендувати сталь 08кп. Вивчено характер електрохімічного розчинення сталі 08кп в залежності від її попередньої обробки та вплив такої обробки на ступінь очистки води від нафтопродуктів. Показано, що при додаванні в нафтовмісну воду сульфонолу НП-3 з флокулянтом ВПК-402 утворюється нерозчинний у воді комплекс, який сприяє більш повному очищенню води від нафти і нафтопродуктів.

Ключові слова: нафтопродукти, стічні води, очистка, електрофлотація

Вступ

Широке і різноманітне застосування у народному господарстві нафтопродуктів таких як палив, індустріальних масел, мастил, емульсій, розчинників призводить до того, що стічні води майже всіх промислових і транспортних підприємств у різних кількостях містять нафтові забруднення. Джерелами стічних вод є дощові і талі води, які забруднюються нафтою, нафтопродуктами, реагентами, механічними домішками, протікаючи по майданчиках технологічних установок і резервуарних парків. Забруднення поверхневих водних об'єктів нафтопродуктами у складі стічних вод в Україні у 2020 році сягнуло 246.6 т [1]. Якщо врахувати, що маса нафти на поверхні води у вигляді плівки, що не розриваються хвилями, складає 1.2 г/м² [2], то можна припустити, що забруднена поверхня водних джерел тонким шаром нафти та нафтопродуктів у 2020 році становила 205.5 млн м². Відомо, що поверхнева масляниста плівка нафти та нафтопродуктів, порушуючи газообмін водоймища, створює дефіцит кисню та призводить до асфіксії риб. Окрім того, водорозчинні сполуки легко проникають в організм риб та при концентрації нафти 0.1 мг/дм³ м'ясо риби набуває неусувного «нафтового» запаху і присмаку [3]. Для ікри, молоді риб і ракоподібних згубною виявляється концентрація нафти всього лише в 0.01-0.1 мг/дм³, тоді як на дорослі організми така концентрація не має токсичної

дії. Негативний вплив плівкових нафтопродуктів в концентраціях 0.001-10 мг/дм³ позначається також на розвитку вищої водної рослинності. Токсична дія нафти і нафтопродуктів на зоопланктон починається при концентрації 0.001 мг/дм³, а при концентрації нафтовмісного забруднювача 0.1 мг/дм³ зоопланктон гине [3]. Для водних організмів нафта і нафтопродукти є високотоксичними речовинами та відносяться до групи нервово-паралітичних отрут.

Згідно сучасних вимог нормативних документів вміст нафтопродуктів у стічних водах, що скидаються в міські каналізаційні системи, не повинен перевищувати 10 мг/дм³ [4], в поверхневій воді - 0.3 мг/дм³ [5]. Тому більшість стічних вод, що утворюються сьогодні в промисловості, повинні бути очищені від нафтопродуктів перед скидом в довкілля. Існуючі технології очистки води від нафтопродуктів не повністю відповідають сучасним вимогам. Процеси відділення органічних домішок в нафтовловлювачах характеризуються невисокою продуктивністю та ефективністю. Фізико-хімічні методи вимагають застосування дорогих матеріалів та реагентів, значних енергетичних витрат. Застосування сорбентів в значній мірі обмежується складністю процесів відновлення їх ємності. Тому існує необхідність у вдосконаленні існуючих методів очищення води від нафтопродуктів, створенні нових підходів до вирішення проблеми.

Економічно і технологічно доцільніше очищати окремі специфічні цехові стічні води в локальних спорудах. Одним з таких засобів є метод електрофлотації, який створює сприятливі умови для утилізації цінних компонентів і здешевлення процесу утворення концентратів. Використання електричного поля дозволяє проводити безреагентну очистку вод. При цьому відпадає необхідність доставки реагентів, ємкостей для зберігання і приготування, системи їх вводу, розбавлювачів, коагуляторів, насосу. Крім того, для розміщення вказаних очисних пристроїв потрібні великі виробничі площі, і, що найголовніше, ці споруди не мають стабільної очищувальної здатності в процесі роботи. Експлуатація електричних очисних установок проста з огляду на їх високу технологічність і можливість автоматизації.

Особливість методу електрофлотації полягає у тому, що під дією постійного електричного струму при середніх (100-500 А/м²) і високих (500-1000 А/м²) значеннях густини струму на електродах, в рідині, що містить частинки забруднень, одночасно протікають два основних процеси:

- 1) коагуляція забруднень під дією електричного поля;
- 2) формування і закріплення бульбашок електролітичного газу на поверхні скоагульованих часточок, що забезпечує їх наступну флотацію [6].

Процес електрофлотації може протікати при використанні як розчинних (залізо, алюміній), так і нерозчинних (платина, графіт, титан) анодів. Встановлено, що ефективність очистки нафтовмісних стічних вод при використанні розчинних (алюмінієвих) електродів вище, ніж при використанні нерозчинних (графітових) електродів. Це пов'язано з електрохімічним розчиненням алюмінієвих анодів і утворенням в очищуваній рідині активних оксигідратів алюмінію, які мають сорбційну та адгезійну здатність відносно високодиспергованих і розчинених нафтопродуктів.

Метою даної роботи є дослідження процесу очистки води від нафтопродуктів методом електрофлотації з використанням анодів з різних металів.

Експеримент

Процес очистки води від нафтопродуктів методом електрофлотації досліджували з використанням алюмінієвого, титанового і сталевих анодів. Досліди проводили на лабораторній

електрофлотацийній установці (рис. 1). Установа працювала в такому режимі. Вода з резервуара 2 подавалась у флотацийну колону 1 через патрубок 3, опускалась повільно вниз по міжтрубному простору, піднімалася вгору по внутрішній трубі. Очищена вода опускалася по міжтрубному простору 4 до вихідного патрубку 5, проходила через пристрій для підтримування постійного рівня води в установці 6 і збиралася в резервуарі чистої води. При цьому на електроди 8 подавався постійний струм з випрямляча, що забезпечував електроліз води та виділення бульбашок газу. Піна збиралася у верхній частині колони і відводилася через лоток 7. Швидкість подачі води в колону встановлювалася регулятором 9. Після закінчення роботи установку спорожнювали, відкривши кран 10.

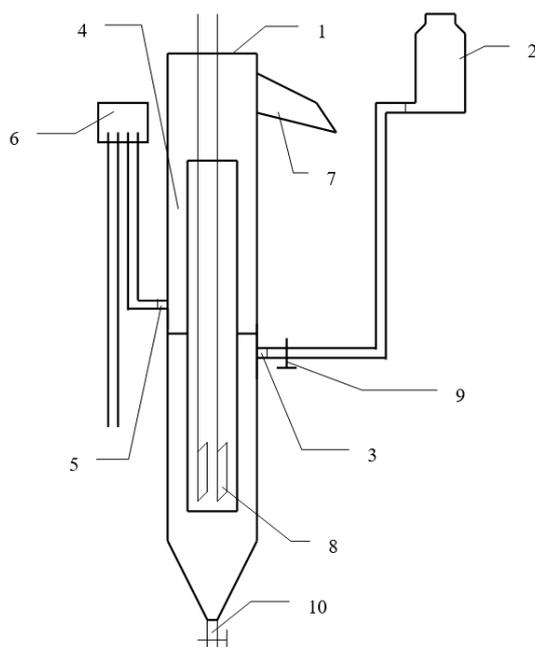


Рис. 1. Схема лабораторної електрофлотацийної установки неперервної дії: 1 – електро-флотатор; 2 – резервуар з нафтовмісною водою; 3 – патрубок подачі нафтовмісної води; 4 – частина установки з очищеною водою; 5 – патрубок відбору очищеної води; 6 – перелив для підтримання постійного рівня води в установці; 7 – лоток відбору піни; 8 – блок електродів; 9 – регулятор швидкості подачі води; 10 – кран

Для очистки використовувалися модельні емульсії нафти у воді з концентрацією від 17 до 29 мг/дм³. Застосовували: розчинні аноди - алюмінієвий марки АД-31, сталеві сталь 20 і сталь 08кп, нерозчинний - титан. Катод - сталь 12X18H10T. Площа кожного електрода складала 3 дм². Електропровідність розчинів створювали додаванням NaCl або Na₂SO₄ в такій кількості, щоб їх концентрація в робочих розчинах була 200 мг/дм³. Процес очистки води від нафти контролювали екстракційно-спектрофотометричним методом [7]. В очищеній воді контролювали залишкову концентрацію Fe³⁺ фотоколориметричним методом з сульфосаліцилатом натрію [8].

Для даної електрофлотацийної установки встановлювали швидкість пропускання води через установку, при якій отримуються кращі результати. Для цього воду подавали зі швидкістю в діапазоні 10÷70 см³/хв при застосуванні анода АД-31 в нейтральному середовищі. При цьому анодна густина струму становила 0.2 А/дм². В очищеній воді визначали залишкову концентрацію нафтопродуктів.

Ефективність очистки (S) розраховували за формулою:

$$S = \left(1 - \frac{C_k}{C_0}\right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

де C_k - залишкова концентрація нафти у воді, мг/дм^3 , C_0 - початкова концентрація нафти у воді, мг/дм^3 . Досліджували залежність ступеня очистки від рН вихідного розчину в діапазоні 1-11 при витратах води 25-35 $\text{см}^3/\text{хв}$. Для встановлення заданих величин рН користувались розчинами HCl і NaOH з концентрацією 0.1 моль/ дм^3 , інші умови дослідів як у попередньому випадку.

Для порівняння ефективності роботи анодів з різних матеріалів знімали залежності ефекту очистки від анодної густини струму в діапазоні 0.03-0.3 А/дм^2 при оптимальних значеннях рН і швидкості протікання води через установку, які були встановлені у попередніх дослідях.

Для вивчення режиму роботи електрода зі сталі 08кп досліджували залежність інтенсивності електрохімічного розчинення заліза від попередньої обробки електрода та прикладеної напруги. Методика проведення експерименту така. Застосовували 4 види попередньої обробки електродів:

- 1) без обробки;
- 2) пасивація в розчині HNO_3 з концентрацією 3 моль/ дм^3 протягом 15 хв;
- 3) анодування в такому ж розчині HNO_3 з пропусканням струму 0.6 А протягом 10 хв;
- 4) протравлювання електрода в розчині NaCl з концентрацією 2 г/дм^3 з пропусканням струму 0.5 А протягом 10 хв.

В останніх двох дослідях анодом був електрод зі сталі 08кп. Перед обробкою електроди зачищали шліфувальною шкіркою. Для кожного дослідів брали новий електрод. Експеримент проводили у склянці, куди вносили 0.5 дм^3 розчину Na_2SO_4 з концентрацією 400 мг/дм^3 . Струм пропускали протягом 15 хв. Після закінчення кожного дослідів фотометричним методом визначали кількість заліза, яка перейшла в розчин внаслідок електрохімічного розчинення аноду.

Аноди, оброблені описаними вище способами, встановлювали в електродні блоки для порівняння їх роботи при електрофлотаційній очистці.

Для покращення видалення нафтопродуктів з води в процесах флотації застосовували поверхнево-активні речовини (ПАР) і катіоноактивні флокулянти. Проводили серію дослідів, в яких в окремі проби забрудненої нафтою води вносили ПАР сульфенол НП-3 в дозах 0-5 мг/дм^3 , а в інших до проб води з вмістом сульфенолу НП-3 1 та 2 мг/дм^3 додавали флокулянт ВПК-402 дозами від 0 до 10 мг/дм^3 і витримували 30 хв. Воду з внесеними реагентами подавали в електрофлотатор при рН = 6, витраті води 30 $\text{см}^3/\text{хв}$, густині струму $i = 0.3 \text{ А/дм}^2$, використовуючи алюмінієвий анод.

Результати та їх обговорення

Попереднє вивчення залежності ефективності очистки від складу фонового електроліту показало, що в присутності хлоридів очистка менш ефективна. З підвищенням прикладеної напруги поряд з електрохімічним розчиненням матеріалу аноду спостерігається точкове викришування електрода. Причому у випадку аноду зі сталі 20 в присутності іонів Cl^- викришування починається при нижчих значеннях напруги, ніж в присутності SO_4^{2-} . Вода після очистки набуває чорного кольору через дрібнодисперсне металічне залізо. Тому надалі як фоновий електроліт використовували розчин Na_2SO_4 .

При дослідженні залежності ефективності очистки від рН вихідного розчину в діапазоні рН = 1-11 для встановлення заданих значень рН користувались 0.1 М розчини HCl і NaOH . Для

алюмінієвого аноду кращі результати досягалися в діапазоні значень рН = 5-7, при яких спостерігається максимальне утворення пластівців коагулянту (рис. 2), що узгоджується з літературними даними [9]. Слід зауважити, що цей інтервал рН сприяє більш повному протіканню гідролізу алюмінійвмісних коагулянтів при реагентній очистці [10]. Тому в подальших дослідженнях використовували модельні розчини з рН = 6.

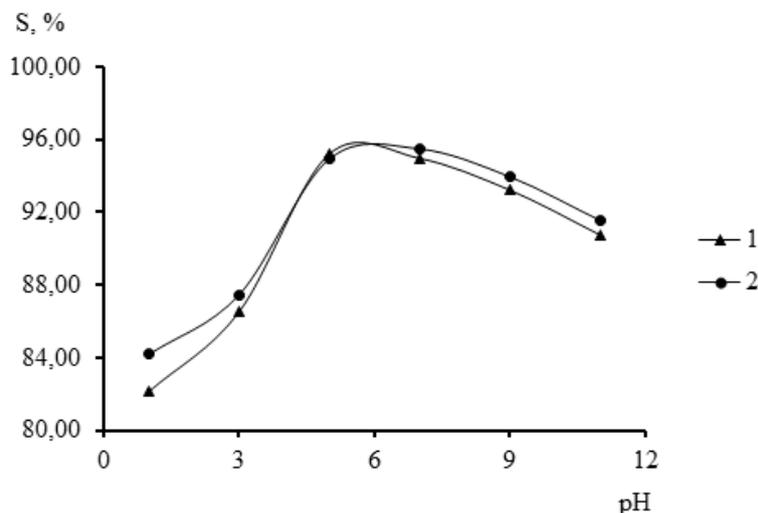


Рис. 2. Вплив рН на ефективність очистки води від нафтопродуктів при використанні алюмінієвого АД-31 (1) та сталевих анодів (2)

При порівнянні ефективності роботи анодів з різних матеріалів було встановлено, що очистка найбільш ефективна при анодній густині струму вище $0,08 \text{ А/дм}^2$ (рис. 3). Для анодів АД-31 і сталь 20 графік прямує до певної асимптоти. Очистка найбільш ефективна в діапазоні $0,25\text{-}0,3 \text{ А/дм}^2$. Для сталі 08кп така залежність носить лінійний характер, причому, точкового викришування матеріалу аноду не спостерігається. У випадку використання алюмінієвого анода на початковому етапі ступінь очистки дещо вищий, ніж у сталевих. Однак в процесі експлуатації алюміній пасивується, покривається оксидною діелектричною плівкою і перестає працювати. При використанні титанового аноду, за інших рівних умов, отримали найгірші результати, при цьому споживалося приблизно в 1,5 рази більше електроенергії, ніж на інших електродах. Титан розчинявся дуже мало, при гідролізі електророзчинених іонів Ti^{4+} утворювалися дрібні пластівці гідроксиду, які погано затримувалися в піні і проскакували в очищену воду. Також, внаслідок високої твердості титану, його механічна обробка, необхідна для надання електроду потрібного розміру, дуже утруднена. Тому найбільш перспективним у використанні виявився анод зі сталі 08кп. Додатковою його перевагою є те, що ця сталь дешева у виготовленні і є продуктом багатотоннажного виробництва. В усіх випадках використання сталевих анодів залишкова концентрація іонів заліза в очищеній воді після коагуляції та відстоювання не перевищувала $0,3 \text{ мг/дм}^3$.

Результати досліджень з вивчення режиму роботи електроду зі сталі 08кп представлено на рис. 4. Як видно, попередня обробка електрода зі сталі 08кп має значний вплив на інтенсивність електрохімічного розчинення заліза. При перших трьох видах попередньої обробки електрода (без обробки; обробка у розчинах HNO_3) з підвищенням прикладеної напруги на початковій ділянці кількість електрохімічно розчиненого заліза зростає. При напрузі вище 4 В на аноді спостерігається протікання конкуруючого процесу – виділення кисню, починається пасивація електрода, вміст розчиненого заліза падає. Очевидно, що при електрохімічному протравлюванні сталі 08кп в розчині HNO_3 відбувається глибока пасивація поверхні заліза, тому з підвищенням напруги вміст розчиненого заліза зростає мало.

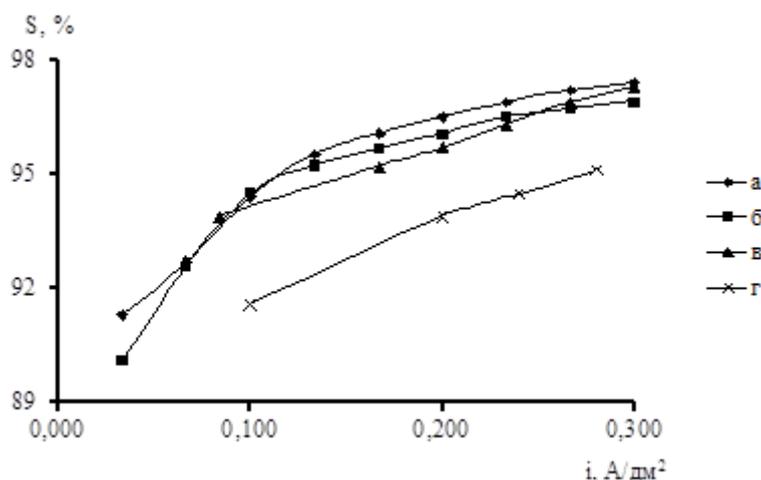


Рис. 3. Вплив густини струму на ефективність очистки води від нафтопродуктів в залежності від матеріалу аноду: а - алюміній АД-31; б - сталь 08кп; в - сталь 20; г - титан

У випадку попередньої обробки електрода в розчині NaCl характер залежності вмісту заліза від напруги зберігається, але спостерігається зсув напруги пасивації з 4 до 10 В. Крім того, хлориди, можливо, змінюють структуру поверхні електрода і завдяки своїй високій корозійній активності значно інтенсифікують процес електрохімічного розчинення заліза.

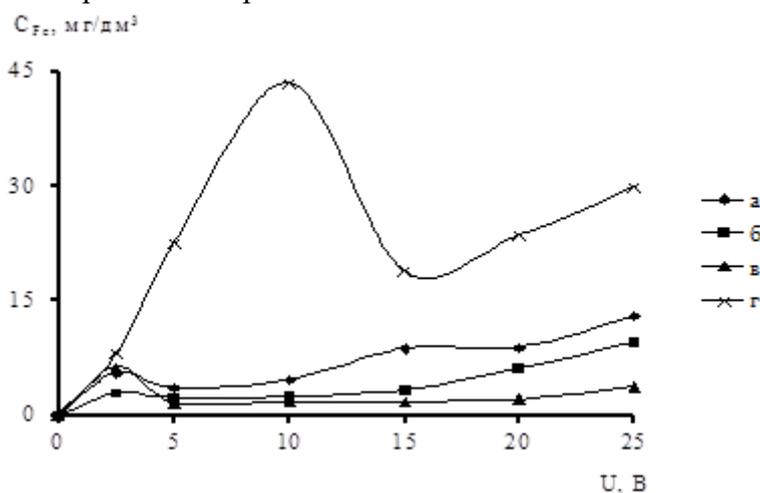


Рис. 4. Залежність вмісту розчиненого заліза від прикладеної напруги та попередньої обробки електрода: а - без обробки; б - обробка HNO₃; в - обробка HNO₃ з пропусканням струму; г - обробка NaCl

Подальші дослідження показали, що характер попередньої обробки аноду не впливає на ефект очистки води від нафтопродуктів. Це можна пояснити тим, що домінуючу роль у розділенні емульгованої фази і води відіграє процес флотації, а не сорбції на електрогенерованому коагулянті. Таким чином, попередня електрохімічна обробка електрода зі сталі 08кп у розчині HNO₃ сприяє збільшенню його строку служби.

Основну роль у процесі флотації диспергованих домішок відіграють поверхневі сили, ван-дер-ваальсовські сили притягання, електричні сили, що виникають при перекритті подвійних електричних шарів, які утворюються навколо часточки у водному розчині, і сили гідратації гідрофільних груп на поверхні часточки [11]. Дії цих сил визначають змочуваність чи незмочуваність часточки.

Змочуваність часточки водою, як відомо, визначається ступенем її гідрофобності. Чим більш гідрофобна речовина, тим менше вона змочується і краще флотується. Зміна змочуваності флотованих часточок досягається адсорбцією на їх поверхні поверхнево-активних речовин, в результаті якої полярні групи ПАВ закріплюються на часточці, а гідрофобні ланцюги повертаються у бік розчину. Таким чином,

при введенні невеликих кількостей поверхнево-активних речовин ефективність флотації збільшується. Це підтвердили проведені досліді (рис. 5).

Навіть при незначних концентраціях сульфонолу НП-3 ступінь очистки помітно зростала, що відповідає зниженню залишкових концентрацій нафти від 1.8 мг/дм^3 (без ПАР) до 1 мг/дм^3 (5 мг/дм^3 сульфонолу НП-3). Очевидно, що найбільш помітний ефект наявності ПАР спостерігається в області концентрацій $1 \div 2 \text{ мг/дм}^3$, тому вносити вищі його дози не доцільно.

Ефект флотації дрібнодисперсних часточок в значній мірі залежить від електростатичної взаємодії подвійних електричних шарів часточок і бульбашок. Сульфонол НП-3 є аніоноактивною речовиною і концентрується на поверхні розділу фаз. Як відомо з літературних даних [10], краплі емульгованої нафти і нафтопродуктів є негативно зарядженими часточками, ξ -потенціал яких може досягати -60 мВ . Якщо бульбашка і часточка заряджені однойменно і мають досить високий ξ -потенціал, ефективність флотації знижується.

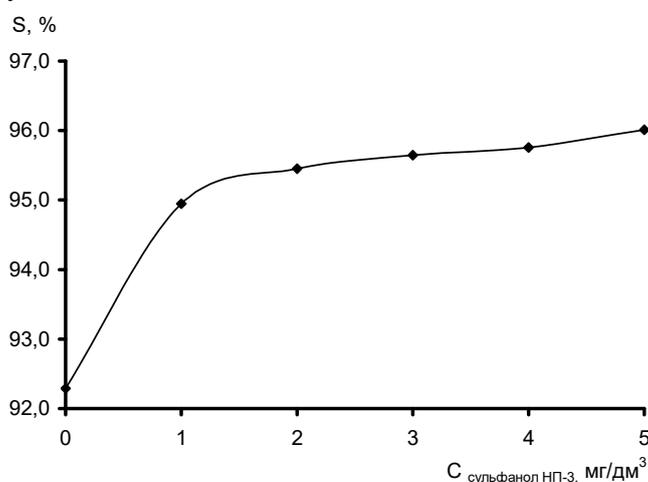


Рис. 5. Ефективність видалення нафти ($C_{\text{поч.}} = 24 \text{ мг/дм}^3$) в присутності ПАР сульфонолу НП-3

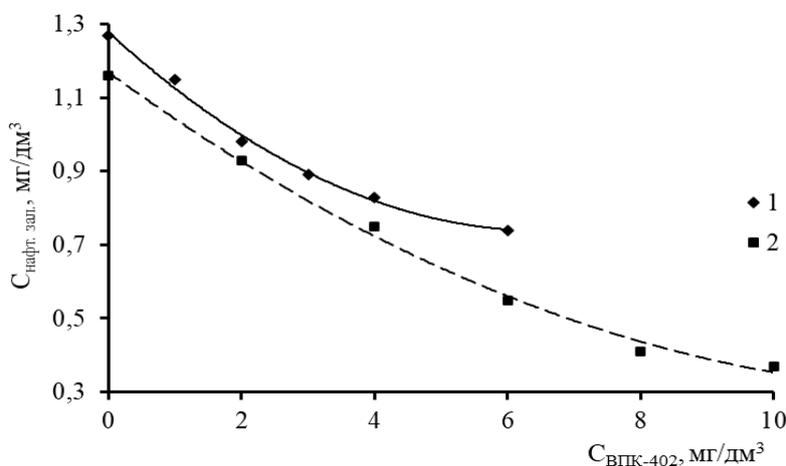


Рис. 6. Залежність вмісту нафти ($C_{\text{поч.}} = 27 \text{ мг/дм}^3$) в очищеній воді від дози ВПК-402 при різних концентраціях сульфонолу НП-3: 1 - 1 мг/дм^3 ; 2 - 2 мг/дм^3

Зниження електрокінетичного потенціалу часточок призводить до зменшення енергетичного бар'єра і покращення їх флотованості. При цьому немає необхідності в повній нейтралізації заряду. Достатньо, щоб значення електрокінетичного потенціалу знаходилося в межах від -15 до $+15 \text{ мВ}$ [10]. Із зменшенням абсолютного значення ξ -потенціалу ефективність флотації зростає як при позитивному, так

і при негативному знаку заряду. Цього можна досягнути введенням полікатіонічних флокулянтів. При взаємодії сульфону НП-3 з флокулянтом ВПК-402 утворюється нерозчинний у воді комплекс, який сприяє більш повному очищенню води від нафти (рис. 6). При зростанні концентрацій НП-3 і ВПК-402 залишкова концентрація нафти зменшувалася, однак значень нижче 0.3 мг/дм^3 досягти не вдалось. Це може бути пов'язано з тим, що додавання ПАР і флокулянту сприяє видаленню нафти в емульгованому стані, але практично не впливає на її розчинену фракцію. Для глибшого очищення води, очевидно, потрібно використовувати деструктивні або адсорбційні методи обробки води.

Важливою задачею є переробка утворених відходів очищення нафтовмісних стічних вод. Тверда фаза, що переходить у піну при електрофлотації, є сумішшю оксидів, гідроксидів заліза, алюмінію із значними кількостями нафтопродуктів. Осад після процесу електрофлотації доцільно використовувати в металургійній промисловості.

Висновки

Визначено умови електрофлотаційної очистки води від нафтопродуктів. Досліджено залежність ступеню очистки від матеріалу анода, рН вихідного розчину та густини струму. Встановлено, що найкращий ефект досягається в діапазоні рН 5-7 при густинах струму $0.25\text{-}0.3 \text{ А/дм}^2$. З досліджених матеріалів для анода рекомендовано сталь 08кп.

Вивчено характер електрохімічного розчинення сталі 08кп в залежності від її попередньої обробки та вплив такої обробки на ступінь очистки води від нафтопродуктів. Показано, що характер попередньої обробки аноду не впливає на ефект очистки води від нафтопродуктів. Це можна пояснити тим, що домінуючу роль у розділенні емульгованої фази і води відіграє процес флотації, а не сорбції на електрогенерованому коагулянті. Таким чином, попередня електрохімічна обробка електроду зі сталі 08кп у розчині HNO_3 сприяє збільшенню його строку служби.

Досліджено, що при додаванні в нафтовмісну воду сульфону НП-3 з флокулянтом ВПК-402 утворюється нерозчинний у воді комплекс, який сприяє більш повному очищенню води від нафти і нафтопродуктів.

Література

1. Статистичний збірник «Довкілля України 2020». Київ: Державна служба статистики України, 2021. 189 с. <https://ukrstat.gov.ua>
2. Максимюк М.Р., Міцкевич Д.І., Міцкевич А.І. Нафтове забруднення поверхневих вод та шляхи подолання його наслідків. *Наукові праці. Техногенна безпека*, 2014, **221**(233), 37–40.
3. Шапорев В.П., Шестопапов О.В., Мамедова О.О., Бахарева Г.Ю., Кобилянський Б.Б., Пушкова О.П. Біологічні методи охорони навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами: монографія. – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – 216 с.
4. Правила приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення. Наказ Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України 01.12.2017 № 316.
5. Методичні рекомендації з розроблення нормативів гранично допустимого скидання забруднюючих речовин у водні об'єкти із зворотними водами. Наказ Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України 05 березня 2021 року № 173.
6. Айрапетян Т.С. Водопостачання та очистка стічних вод промислових підприємств: конспект лекцій для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти спеціальності 194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології. – Харків: ХНУМГ ім. О.М. Бекетова, 2021. – 138 с.

7. Гомеля Н.Д., Калабина Л.В., Хохотва А.П. Экстракционно-спектрофотометрический метод определения суммарного содержания нефтепродуктов в воде. *Химия и технология воды*, 1999, **21**(6), 611–616.
8. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод: монографія – Київ: Наукова думка, 2007. – 455 с.
9. Березуцкий В.В. Обеспечение безопасности при применении водных технологических эмульсий и растворов на производствах в металлообрабатывающих технологиях: монография. – Харьков, НТУ «ХПИ»: Факт, 2009. – 400 с.
10. Кульский Л.А. Основы химии и технологии. – Киев: Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского, 1991. – 568 с.
11. Астрелін І.М., Обушенко Т.І., Толстопалова Н.М., Таргонська О.О. Теоретичні засади та практичне застосування флотоекстракції: огляд. *Вода і водоочисні технології*, 2013, **3**, 3–23.

References

1. Statistical publication “Environment of Ukraine 2020”. Kyiv: State Statistics Service of Ukraine, 2021. 189. [in Ukrainian]. <https://ukrstat.gov.ua>
2. Maksimyuk M.R., Mickevich D.I., Mickevich A.I. Oil pollution of surface waters and ways to overcome its consequences. *Scientific works. Man-made safety*, 2014, **221**(233), 37–40. [in Ukrainian].
3. Shaporev V.P., Shestopalov O.V., Mamedova O.O., Bakhareva G.Yu., Kobylanskyi B.B., Pushkovata O.P. Biological methods of environmental protection from oil pollution: monograph. – Kharkiv: NTU “KhPI”, 2015. – 216 p. [in Ukrainian].
4. Rules for receiving wastewater into centralized drainage systems. Order of the Ministry of Regional Development, Construction and Housing Services of Ukraine December 1, 2017, N 316. [in Ukrainian].
5. Methodological recommendations for the development of standards for the maximum allowable discharge of pollutants into water bodies with return waters. Order of the Ministry of Environmental Protection and Natural Resources of Ukraine, March 5, 2021, N 173. [in Ukrainian].
6. Hayrapetyan T.S. Water supply and wastewater treatment of industrial enterprises: a summary of lectures for applicants of the second (master’s) level of higher education, specialty 194 – Hydrotechnical construction, water engineering and water technologies. – Kharkiv: O.M. Beketov NUUEKh, 2021. – 138 p. [in Ukrainian].
7. Gomelya N.D., Kalabina L.V., Khokhotva A.P. Extraction-spectrophotometric method for determining the total content of oil products in water. *Chemistry and technology of water*, 1999, **21**(6), 611–616. [in Russian].
8. Nabyvanets B.Y., Osadchiy V.I., Osadcha N.M., Nabyvanets Yu.B. Analytical chemistry of surface waters: monograph. – Kyiv: Naukova dumka, 2007. – 455 p. [in Ukrainian].
9. Berezutsky V.V. Ensuring safety in the application of aqueous technological emulsions and solutions in production in metalworking technologies: monograph. – Kharkiv, NTU “KhPI”: Fact, 2009. – 400 p. [in Russian].
10. Kulsky L.A. Fundamentals of chemistry and technology. – Kyiv: A.V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Chemistry of Water, 1991. – 568 p. [in Russian].
11. Astrelin I.M., Obushenko T.I., Tolstopalova N.M., Targonska O.O. Theoretical principles and practical application of float extraction: an overview. *Water and water purification technologies*, 2013, **3**, 3–23. [in Ukrainian].

Надійшла до редакції 04.04.2023 р.

Development of new resource-efficient approaches to the solution of the problem of purification of naphtha local wastewater

Oleksandr P. Khokhotva, Olena I. Ivanenko *, Oksana M. Tereshchenko

*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"
37/4 Peremogi Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine, olenka.vasaynovich@gmail.com*

The article noted that the pollution of surface water bodies by oil products as part of wastewater in Ukraine in 2020 reached 246.6 tons. For aquatic organisms, oil and oil products are highly toxic substances and belong to the group of nerve poisons. Most of the wastewater generated today in industry is subject to purification from petroleum products before discharge into the environment, however, existing purification technologies do not fully meet modern requirements. Electrochemical cleaning methods have a number of significant advantages over reagent methods: the salt content in water does not increase, which plays an important role in the organization of circulating water supply systems; less sediment is formed; the technological scheme of cleaning is simplified; there is no need to organize a reagent farm; small production areas are required for the placement of electrochemical treatment plants. The operation of electric cleaning plants is simple due to their high manufacturability and the possibility of automation.

As a result of research, the optimal conditions for electroflotation water purification from oil products have been determined. The dependence of the degree of purification on the material of the anode, the pH of the initial solution and the current density was studied. It was established that the best effect is achieved in the pH range of 5-7 at current densities of 0.25-0.3 A/dm². In the presence of sulfates, cleaning proceeds better than in the presence of chlorides, since Cl⁻ ions intensify the point breakdown of the anode material. Among the studied materials, 08kp steel can be recommended as an anode. The nature of the electrochemical dissolution of 08kp steel depending on its preliminary treatment and the effect of such treatment on the degree of purification of water from petroleum products was studied. It is shown that when adding sulfanol НП-3 with flocculant БІК-402 to oil-containing water, a water-insoluble complex is formed, which contributes to a more complete purification of water from oil and oil products.

Keywords: oil products, wastewater, purification, electroflotation

УДК 665.37; 665.765

<https://doi.org/10.15407/kataliz2023.34.102>

Одержання високоякісного антифрикційного мастила на базі модифікованої жирнокислотної сировини

Олексій О. Папейкін, Ірина О. Венгер, Лариса Ю. Бодачівська

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря Національної академії наук України
вул. Мурманська, 1, Київ, 02094, Україна, e-mail: papaykin@hotmail.com*

Зараз найякісніші мастила виготовляються на основі миль 12-гідроксистеаринової кислоти. Але понад 80 % світового сировинного джерела цієї жирної кислоти – рицинової олії сконцентровано в Південній Азії. Це спонукає виробників мастил до пошуку альтернативної сировини для виготовлення мастил з високими тиксотропними властивостями. В роботі продемонстрована можливість застосування фосфатидних концентратів як компонентів високотемпературних мастил. Активні в їх складі групи – -ОН, -NH₂, -CONH, -COOH, -PO(OH)₂ забезпечують покращені захисні й трибохімічні властивості мастильним композиціям, але наявні подвійні зв'язки погіршують їх антиокислювальну стійкість. Тому розроблено технологію проведення хімічної модифікації фосфатидного концентрату гідроксилюванням за ненасиченими зв'язками з наступним омиленням та комплексоутворенням мастильної композиції *in situ*. Досліджено фізико-хімічні властивості розробленого комплексного кальційового мастила та проведено порівняльний аналіз їх показників якості з мастилами на 12-гідроксистеаринової, стеаринової кислотах та немодифікованому фосфатидному концентраті. Синтезоване мастило характеризується високою механічною, колоїдною стабільністю та високотемпературними властивостями, його верхня температурна межа застосування, яка встановлена методом дериватографічного аналізу, сягає 180-200 °С. Крім того, ця тиксотропна система стійка до окиснення, не викликає корозію кольорових металів та здатна працювати в контакт з водою. Фосфоровмісні залишки покращують змащувальні властивості синтезованої композиції без додаткового введення трибологічних модифікаторів та перевершують функціональні добавки, які містяться у складі товарного мастила Уніол-2. Проведені випробування доводять перспективність застосування гідроксилюваних фосфатидних концентратів як компонентів високотемпературних дисперсних фаз мильних композицій.

Ключові слова: фосфатидний концентрат, гідроксилювання, олеохімічний загусник, комплексне кальційове мастило

Вступ

Специфіка роботи сучасних машин і механізмів висуває суворі вимоги до якості мастильних матеріалів, які розглядаються як конструктивний елементвузлів тертя. Їх головне призначення зменшити втрати енергії при експлуатації трибосистем. Також вони застосовуються для захисту від корозії, зовнішніх впливів, таких як волога, бруд тощо, що суттєво впливає на ресурс працездатності рухомих з'єднань деталей машин і механізмів.

Національний інститут мастил США (NLGI) визначає мастило як «від твердої до напіврідкої дисперсії загущувального агента (загусника) в рідині. Можуть також включати добавки, які надають особливі властивості, такі як стійкість до окиснення, протизношувальні тощо.

Типове мастило складається з 65-95 % базової оливи, 3-30 % загусника й 0-10 % додатків [1]. І хоча концентрація загусника в мастилах відносно невелика, саме загусник, в першу чергу, визначає їх експлуатаційні характеристики. Загусник формує структуру, яка надає мастилу пластичність, міцність, колоїдну стабільність та інші об'ємно-механічні властивості. Дисперсною фазою можуть слугувати солі високомолекулярних карбонових кислот – мила, тверді вуглеводні, неорганічні й органічні матеріали [2]. Мила найбільш поширені загусники та вони складають

приблизно 90 % від загального обсягу виробництва мастил [3]. Загалом, максимальний загущуючий ефект досягається карбоновими кислотами C₁₈, тому мильні дисперсні фази зазвичай одержують взаємодією 12-гідроксистеаринової (12-НoSt) кислоти рослинного походження або стеаринової (HSt) кислоти тваринного або рослинного походження з гідроксидами лужних або лужноземельних металів [4]. Мастила на мильних загусниках HSt кислоти не відповідають сучасним вимогам через низьку механічну стабільність. Впродовж останніх 70 років 12-НoSt кислота залишається домінуючою у складі загусників мастил найвищої якості. Мастила виготовлені на 12-НoSt кислоті характеризуються високими тиксотропними властивостями.

12-НoSt кислоту одержують гідруванням рицинової олії з наступним її виділенням [5, 6]. Зараз найбільший виробник рицини Індія, на яку припадає 80-85 % загального світового обсягу, за нею йде Китай, Бразилія та Мозамбік [7]. У 2020-21 рр. пандемія COVID-19 порушила крихкі глобальні ланцюжки постачання. Зокрема проблеми, що виникли з морськими перевезеннями й закриттям портів, призвели до порушення логістичних ланцюжків постачання 12-НoSt кислоти, які зосереджені на одному регіоні, Південної Азії [8]. Окрім того, з початку російського вторгнення 24 лютого 2022 р. українські порти лишаються заблокованими, а частина їх окупована, що призвело до мільярдних втрат для економіки України.

Все це спонукає виробників мастил до пошуку ефективних альтернатив 12-НoSt кислоті для застосування як дисперсних фаз, які б зменшили їх залежність від імпорту та ймовірність збоїв у виробництві, спричинених зривами ланцюга постачання. Водночас Україна є потужним виробником олійної сировини, експорт якої складає 90 % від вирощеного і зібраного урожаю. Тому метою нашої роботи є модифікування жирнокислотної сировини для використання як складової загусників мастил та дослідження властивостей одержаних антифрикційних тиксотропних систем.

Експеримент

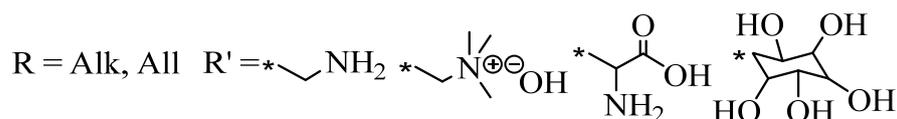
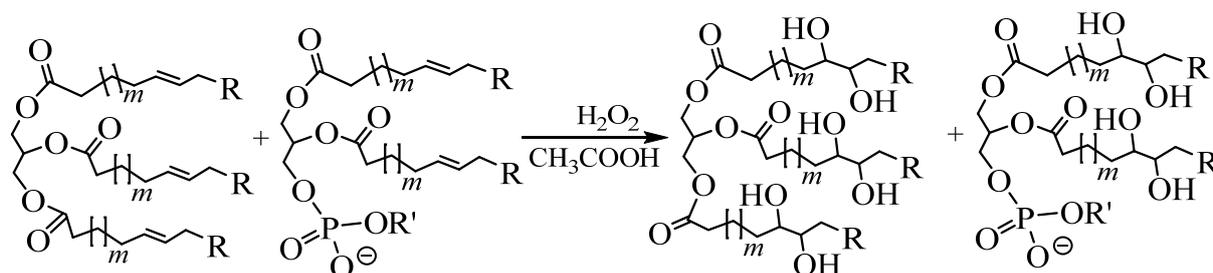
Застосування жирнокислотної сировини, як компонентів високотемпературних мастильних композицій, обмежена через низьку термоокиснювальну стабільність [9]. Це обумовлено наявністю в їх складі тригліцеридних груп і подвійних зв'язків в ацильних залишках ненасичених вищих жирних кислот. Тому використання цих продуктів у високоякісних мастильних матеріалів вимагає додаткового проведення їх хімічної модифікації.

Як альтернативне джерело жирової сировини використано побічний продукт від очищення олій – фосфатидний концентрат (ФК) від очищення ріпакової олії за ДСТУ 4526. Це коричнева плинна маса із суміші фосфатидів – 55.4 %, олії – 42.6 %, естеронерозчинних речовин – 1.4 % та залишкової вологості – 0.6 %, з масовою часткою активних елементів нітрогену 2.12 % й фосфору 1.46 %. До складу фосфатидів входять гліцеролфосфати, фосфатидилетаноламіни або кефаліни, фосфатидилхоліни або лецитини, амінокислоти, інозитфосфати тощо. В наслідок чого, додавання його до мастильних матеріалів покращує антикорозійні характеристики та підвищує трибологічні властивості [10, 11].

Для усунення активних центрів проведено хімічну модифікацію ФК гідроксилуванням за подвійними зв'язками ненасичених жирних кислот. Цей процес полягає у введенні гідроксильних груп до подвійних зв'язків ненасичених жирних кислот ФК за допомогою пероксиду водню під каталітичною дією водорозчинних аліфатичних карбонових кислот, таких як молочна, оцтова, винна, лимонна [12]. Молочна кислота в основному використовується для продуктів, які надалі застосовуються в харчових цілях. Потім реакційну суміш нейтралізують гідроксидом натрію та

сушать під вакуумом до досягнення вмісту вологи менше ніж 1 % [12, 13]. Нейтралізація надлишку цих кислот гідроксидом натрію призводить до утворення натрійових солей, які не можливо видалити з гідроксильованого ФК, надалі через погану їх водостійкість. Це унеможливило застосування цього модифікованого продукту як сировинного компонента дисперсних фаз тиксотропних систем. З іншого боку відомо, що в синтезі дисперсних фаз комплексних кальційових мастил (кСа-мастил) як комплексоутворюючий агент застосовується оцтова кислота, тому нами запропонована технологія гідроксильовання ФК та синтез олеозагущувача високотемпературної мастильної композиції *in situ*.

Проведення хімічної модифікації ФК гідроксильованням за подвійними зв'язками ненасичених жирних кислот, що входять до його складу за схемою:



з наступним омиленням жирних компонентів та нейтралізацією оцтової кислоти гідроксидом кальцію.

Одержання пероксикислот в процесі епоксидування проходить за відсутності води. Одночасно розкриття епоксидних кілець з утворенням гідрокси-груп проходить за наявності води, як одного з реагентів. Тому синтез проводили в емульсійному середовищі водного розчину ФК, додаючи готові пероксикислоти, одержані змішуванням оцтової кислоти та пероксиду водню.

Гідроксильовання ФК проводили за наступною методикою. Масова частка загусника складала 15 % за мольного співвідношення ФК: оцтова кислота 1:5. В трьохгорлий реактор додавали ФК і H_2O у співвідношенні 1:3 мас. та створювали емульсію за перемішування 2000 об/хв впродовж 1 год за температури 25 °С. Після цього до реакційної суміші по краплях впродовж 30 хв додавали пероксикислоту, окремо приготовлену з 0.3 см³ 99 % оцтової кислоти та 1.5 г 35 % H_2O_2 . Після додавання пероксикислоти суміш витримували ще 30 хв за постійного перемішування для остаточного проходження реакції. Потім додавали оливу і решту оцтової кислоти та проводили одержання кСа-мастила за традиційною технологією з наступними стадіями:

- омилення гідроксильованих жирних кислот й нейтралізація оцтової кислоти гідроксидом кальцію у середовищі базової оливи;
- зневоднення одержаної оливно-мильної суміші;
- термомеханічне структурування мастила з наступним його охолодженням;
- гомогенізація мастила.

За цією технологією одержано наступні комплексні кальційові мастильні композиції: на стеараті (кСаSt), 12-гідроксистеараті (кСаoSt), жирних кислотах ФК (кСаФК) та гідроксокислотах

ФК (кСаФК-ОН). Мольне співвідношення індивідуальних жирних кислот до оцтової кислоти складало 1:2, а жирних кислот ФК – 1:5. Для об'єктивного порівняння властивостей зразки синтезованих кальційових мастильних композицій виготовлено за консистенцією 2 класу NLGI (National Lubricating Grease Institute). В основу системи NLGI класифікації мастил покладена їх консистенція, яка визначається за величиною «робочої» пенетрації (з перемішуванням 60 подвійних тактів). Другий клас NLGI найбільш поширений серед мастил, що промислово виготовляються, а значення їх робочої пенетрації знаходиться в межах від $265 \text{ м} \cdot 10^{-4}$ до $295 \text{ м} \cdot 10^{-4}$.

Зразки мастил досліджено лабораторними методами згідно з діючими стандартами. Об'ємно-механічні характеристики синтезованих мастил оцінювали за показниками пенетрація, механічна стабільність та температура крапання. Число пенетрації визначали за ISO 2137, яке виражається глибиною занурення в перемішане мастило конуса вагою 150 г впродовж 5 с за температури 25 °С. Оцінку механічної стабільності проводили за різницею величин пенетрації після 60 (P_1) та 100 000 (P_2) циклів перемішування $\Delta P = P_2 - P_1$. Механічну стабільність синтезованих мастил оцінювали за різницею наступним чином: за $\Delta P < 30$ – відмінна; за $\Delta P = 30-60$ – добра; за $\Delta P = 61-100$ – задовільна; за $\Delta P > 100$ – незадовільна [14]. Температуру крапання встановлювали за ISO 2176, це максимальна температура, за якої з капсуля термометра Уббелодє падає крапля мастила.

Стабільність зразків мастил характеризували за показниками колоїдна стабільність та стійкість до окиснення. Колоїдну стабільність визначали за ГОСТ 7142, суть цього методу полягає у визначенні кількості оливи, яка відпресувалася з мастила, на апараті КСА за навантаження 1000 ± 10 г. Стійкість до окиснення мастил аналізували за зміною кислотного числа після обробки на мідній пластині за ГОСТ 5734.

Антикорозійні властивості мастил оцінювали за ASTM D 4048. Суть методу полягає у витримуванні мідної пластинки у зразках мастил протягом 24 год за температури 100 °С і візуальному фіксуванні зміни кольору пластинки з еталонами корозії.

Трибологічні характеристики мастил визначали на чотирикульковій машині тертя за постійної температури, з частотою обертів 1390-1530 хв^{-1} впродовж 10 с та ступеневому підвищенні навантаження за показниками навантаження критичне (P_k) та навантаження зварювання (P_z) за ГОСТ 9490.

Результати та їх обговорення

Підвищені температури, високі швидкості та навантаження - це чинники, які одночасно впливають на мастила у процесі експлуатації та спричиняють руйнування їх структурного каркаса. В статичних умовах мастило являє собою тверду речовину. Одночасно під дією навантаження виникає пластичне деформування, під впливом якого тиксотропна система переходить у рідкий стан, а після зняття зусилля знову повертається у вихідну твердоподібну структуру. Механічна стабільність визначає характеристику загусника мастил протидіяти руйнуванню під час навантаження. Механічна стабільність – це здатність тиксотропних систем практично миттєво відновлювати свою структуру після тривалої дії деформації зсуву. Завдяки цій унікальній властивості мастило відновлює свій структурний каркас після припинення прикладання навантаження у вузлах тертя. Механічно стабільні мастила легко утримуються в вузлах тертя, що подовжує ресурс їх експлуатації. Натомість механічно нестабільні мастила достатньо швидко руйнуються, розріджуються і витікають з вузлів тертя або сильно затвердівають й перестають

потрапляти до робочих зон. Таким чином, повноцінне мастило повинно істотно не змінювати свою консистенцію, як в процесі деформації, так й за подальшого відпочинку.

Окрім того, мастила під час експлуатації зазнають впливу високих температур. Розплавлення загусника розріджує мастило з втратою межі міцності або, навпаки, його термозміцнює. Водночас це ініціює термоокиснювальну деструкцію дисперсійного середовища.

Основні характеристики синтезованих зразків кСа-мастильних композицій та результати їх випробувань зведено у табл. 1.

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості синтезованих комплексних кальційових мастил на різних жирних кислотах

Найменування показника, одиниця виміру	Метод випробування	Значення показників:			
		кСаSt	кСаoSt	кСаФК	кСаФК _{ОН}
Зовнішній вигляд	ГСТУ 38.001	Одно- рідна мазь жовтого кольору	Одно- рідна мазь жовтого кольору	Одно- рідна мазь темно- корич- невого кольору	Одно- рідна мазь жовтого кольору
Температура крапання, °С	ISO 2176	> 250	> 250	> 250	> 250
Колоїдна стабільність, % виділеної оливи	ГОСТ 7142 метод А	6.5	5.77	6.43	5.34
Пенетрація за 25 °С з перемішуванням 60 подвійних тактів (P ₁), м·10 ⁻⁴	ISO 2137	283	285	278	282
Механічна стабільність, м·10 ⁻⁴ : - пенетрація за 25 °С з перемішуванням 100000 подв. тактів (P ₂) - зміна показника пенетрації ΔР	ISO 2137	380	313	350	305
		97	28	72	23
Приріст кислотного числа (150 °С, 10 год), мг КОН/г	ГОСТ 5734	2.89	2.24	9.6	2.20
Корозійна дія на мідь	ASTM D 4048	1a	1a	1b	1a
Змашувальні властивості на чотирикульовій машині тертя за (20±5)°С, Н: - навантаження зварювання (P _з) - навантаження критичне (P _к)	ГОСТ 9490	2323	2323	3283	3479
		980	980	1098	1098

Основними показниками термічної стабільності мастил є температура крапання та максимальна робоча температура. Як впливає з результатів досліджень (табл. 1), температура крапання мастил, за якої воно із пластичного твердого переходить у рідкий стан, перевищує 250 °С.

Для визначення верхньої температурної межі застосування синтезованих мастил використано, як і в роботі [15], метод дериватографічного аналізу. Цей метод базується на одночасному вимірюванні маси та ентальпії досліджуваного матеріалу під час його рівномірного нагрівання у порівнянні з температурою еталона – речовини, температура якої практично збігається з температурою пічного простору. При цьому температура в печі не буде відрізнятися від температури зразка лише в тому випадку, коли в зразку не відбувається ніяких фізичних або хімічних перетворень. Відхилення температури зразка від температури нагріву свідчить про проходження фізико-хімічних перетворень в дисперсному середовищі та дисперсійній фазі мастильних композицій. На рис. 1 наведено дериватографічний аналіз комплексного кальційового

(кСаФК-ОН) мастила, криві втрати маси – термогравіметрії (ТГ) та диференціального термічного аналізу (ДТА).

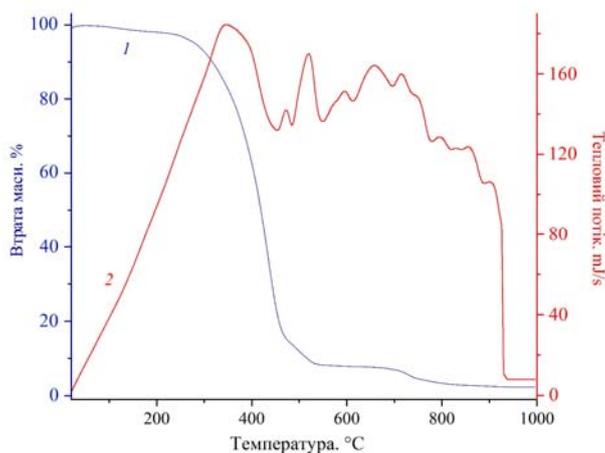


Рис. 1. Дериватограма зразка комплексного кальційового мастила на гідроксильованому фосфатидному концентраті (кСаФК-ОН): 1 – крива термогравіметрії, 2 – диференціального термічного аналізу

Як видно з кривої термогравіметрії (рис. 1, крива 1) синтезованого комплексного кальційового мастила на гідроксильованому фосфатидному концентраті, до 180-200 °С воно залишається термічно стійким, втрати маси практично відсутні. Лише за досягнення 250-300 °С починається інтенсивна втрата маси, очевидно, з хімічним розкладом в інтервалі 350-450 °С як самого загусника, так і дисперсійного середовища мастила. Водночас синтезовано мастило кСаФК-ОН з гліцеролфосфатидами кальцію, як й інші мастила на мильних загусниках, утворюють осад, який залишається сталим в інтервалі температур 650-1000 °С.

На кривій диференціального термічного аналізу (рис. 1, крива 2), починаючи з температури 350 °С, спостерігається низка екзотермічних ефектів, які характеризують термоокиснювальну деструкцію дисперсійного середовища та дисперсної фази мастила.

Таким чином, верхня температурна межа використання розроблених мастил, за дериватографічних досліджень та розрахунково за температурами крапання, знаходиться на рівні 180-200 °С.

Відомо, що кСа-мастила на нафтових дисперсійних середовищах працездатні за температур 180-200 °С та характеризуються добрими змащувальними властивостями.

Як свідчать дані табл. 1, застосування як загусника мастил кальційових миль гідрокси кислот ФК дозволяє одержати продукт, який характеризується покращеними захисними та трибологічними характеристиками, підвищеною стабільністю до окиснення та механічної дії, не викликають корозію кольорових металів.

Хімічні перетворення дозволили усунути нестабільні центри та додатково ввести функціональні ОН-групи за подвійними зв'язками, вирішивши проблему низької термоокиснювальної стабільності ФК, в наслідок чого синтезоване мастило кСаФК-ОН на його основі характеризується термостабільністю та стійкістю до руйнування. Разом з тим наявність одночасно двох активних елементів (P, N) [10, 11] підвищує трибологічні властивості мастил зразків кСаФК так СаФК-ОН.

Таким чином, мастило на кальційових милах гідроксильованого ФК за механічною стабільністю, температурою крапання і стійкістю до окиснення знаходиться на рівні зі зразком

кСаоStна 12-гідроксистеараті кальцію, одночасно з тим характеризується добрими протизадирними властивостями (EP – extreme pressure) без додаткового введення модифікаторів тертя.

Проведено порівняльні випробування синтезованого зразка мастила кСаФК-ОН з комерційним антифрикційним мастилом Уніол-2 (ГОСТ 23510-79), що призначено для змащування вузлів тертя промислового обладнання в діапазоні температур від – 10 до + 160 °С. Мастило являє собою нафтову оливу загущену кальційовими милами жирних кислот, стабілізовану ацетатом кальцію з додаванням антиокислювального й протизношувального додатків. Результати порівняльних досліджень їх властивостей наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Властивості синтезованого СаФК-ОН мастила у порівнянні з товарним мастилом Уніол-2

Найменування показника, одиниця виміру	Метод випробування	Значення показників для мастил	
		кСаФК-ОН	Уніол-2
Пенетрація при 25 °С, мм·10 ⁻¹ , з перемішуванням: - 60 подвійних тактів - 100000 подв. тактів - ΔР	ASTM D 217	282	336
		305	428
		23	92
		> 250	233
Температура крапання, °С	ISO 2176	> 250	233
Колоїдна стабільність, % виділеної оливи	ГОСТ 7142 метод А	5.34	10.92
Приріст кислотного числа (150 °С, 10 год.), мг КОН/г	ГОСТ 5734	2.20	2.89
Корозійна дія на мідь	ASTM D 4048	1а	1а
Границя міцності на зсув, Па: - при 50 °С - при 80 °С	ГОСТ 7143 метод Б	405	320
		295	250
Змащувальні властивості на чотирикульковій машині тертя за (20±5) °С, Н: - навантаження зварювання (Р _з) - навантаження критичне (Р _к)	ГОСТ 9490	3479	2323
		1098	980
Захисні властивості в динамічних умовах: - швидкість корозії, мм/рік	«Динакоротест»	2.0·10 ⁻⁴	4.3·10 ⁻⁴

Крім лабораторних методів зразки мастил випробувано на спеціальному стенді «Динакоротест», який оцінює захисні властивості мастил у динамічних умовах [16] за величиною швидкості корозії підшипників кочення. В основі методики використано прямий метод вимірювання поляризаційного опору.

Наведені у табл. 2 дані свідчать про те, що застосування як компонента загусника мастил гідроксильованих жирних кислот модифікованого ФК, дозволило одержати нову мастильну композицію, яка характеризується покращеними захисними та трибологічними характеристиками, підвищеною стійкістю до окиснення та механічної дії. Наявність фосфор– і нітроген вмісних сполук, які входять до складу ФК, дозволили покращити протизношувальні властивості кСаФК-ОН за показником Р_к на дві ступені навантажувального ряду та підвищити протизадирні властивості (Р_з) більш ніж на 1000 Н у порівнянні з мастилом Уніол-2, яке має у своєму складі антиокислювальний і протизношувальний додатки.

За результатами досліджень механічної стабільності запропонованого мастила за зміною показника пенетрації після тривалого механічного руйнування (табл. 2), застосування у складі загусника кальційових мил гідрокси кислот модифікованого ФК призводить до покращення

механічної стабільності мастил - різниця (ΔP) розробленого мастила у порівнянні з товарним значно зменшилася. Це дає змогу прогнозувати тривалу експлуатацію у вузлах тертя нового мастила без руйнування та витікання.

Підсумовуючи отримані результати порівняльних досліджень, можна констатувати, що антифрикційне мастило на базі гідроксильованих побічних продуктів від олієжирового виробництва показало високі експлуатаційні характеристики. Його трибологічні властивості забезпечуються наявними фосфоровмісними залишками. А утворений комплексний мильний загусник мастила характеризується високими об'ємно-механічними властивостями, стійкістю до окиснення та працездатністю за високих температур.

Висновки

1. Проведено хімічну модифікацію побічних продуктів від олієжирового виробництва з метою надання їм термостійких властивостей. Направленим синтезом проведено гідроксильовання за подвійними зв'язками фосфатидних концентратів й одержані продукти, які є перспективними компонентами високотемпературних дисперсних фаз мильних мастил.
2. Запропонована безвідходна технологія гідроксильовання фосфатидного концентрату та синтезу олеозагущувача комплексної кальційової мастильної композиції *in situ*.
3. З використанням гідроксильованого олеозагущувача розроблено комплексне кальційове мастило, яке характеризується високою механічною стабільністю та верхньою температурною межею застосування 180-200 °C. Встановлено, що наявність гліцеролфос-фатидів кальцію покращують змащувальні властивості без додаткового введення модифікаторів тертя та знаходяться на рівні з товарними мастилами з додатками.

Література

1. Jopen M., Degen P., Henzler S., Grabe B., Hiller W., Weberskirch R. Polyurea thickened lubricating grease – the effect of degree of polymerization on rheological and tribological properties. *Polymers*, 2022, **14**(4), 795.
2. Ishchuk Yu. Lubricating grease manufacturing technology. – New Age International (P) Ltd., Publishers, New Delhi, 2006. – 224 p.
3. 2021 NLGI lubricating grease production survey. – Liberty, Missouri, 2022. – 30 p.
4. Lubricants and lubrication. Third, completely revised and enlarged edition. (T. Mang, W. Dresel – Eds.). – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2017. – 1262 p.
5. Hurd P.W. The chemistry of castor oil and its derivatives. *NLGI Spokesman*, 1996, **60**(1), 14–23.
6. Alwaseem H., Donahue C.J., Marincean S. Catalytic transfer hydrogenation of castor oil. *J. Chem. Educ.*, 2014, **91**(4), 575–578.
7. Jayant M., Sahu N.P., Deo A.D. et al. Effective valorization of agro-waste of castor oil extraction industry as feed stock for sustainable fish production. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 2021, **15**(4), 1126–1140.
8. Granger D., Maghrabi Sh. Modified fatty acids as alternative soap thickeners for lubricating greases. *NLGI Spokesman*, 2022, **85**(6), 28–37.
9. Papeikin O., Safronov O., Bodachivska L., Venger I. Synthesis and properties of urea greases based on aminoamides of plant oil phosphatides. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.*, 2020, **4**(6(106)), 54–60.
10. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Железний Л.В. Трансформація тригліцеридів і фосфатидів олій амінами: синтез, властивості, застосування. *Каталіз та нафтохімія*, 2012, **21**, 104–109.
11. Li W., Wu Y., Wang X., Liu W. Study of soy bean lecithin as multifunctional lubricating additives. *Ind. Lubr. Tribol.*, 2013, **65**(6), 466–471.

12. Joshi A., Paratkar S.G., Thorat B.N. Modification of lecithin by physical, chemical and enzymatic methods. *Eur. J. LipidSci. Technol.*, 2006, **108**(4), 363–373.
13. Nyankson E., Demir M., Gonen M., Gupta R.B. Interfacially–active hydroxylated soybean lecithin dispersant for grude oil spill remediation. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, **4**(4), 2056–2067.
14. Klamann D. Lubricants and related products. Synthesis, properties, applications, international standards. – Verlag Chemie, Weinheim, 1984. – 489 p.
15. Zheleznyi L., Pop G., Papeikin O., Venger I., Bodachivska L. Development of compositions of urea greases on aminoamides of fatty acids. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.*, 2017, **3**(6(87)), 9–14.
16. Papeykin O.O., Kobylansky E.V., Zhelyezny L.V., Kravchenko O.R., Ishchuk Yu.L. Resisting corrosion. *Lubes 'n' Greases*, 2006, **12**(11), 44–50.

References

1. Jopen M., Degen P., Henzler S., Grabe B., Hiller W., Weberskirch R. Polyurea thickened lubricating grease – the effect of degree of polymerization on rheological and tribological properties. *Polymers*, 2022, **14**(4), 795.
2. Ishchuk Yu. Lubricating grease manufacturing technology. – New Age International (P) Ltd., Publishers, New Delhi, 2006. – 224 p.
3. 2021 NLGI lubricating grease production survey. – Liberty, Missouri, 2022. – 30 p.
4. Lubricants and lubrication. Third, completely revised and enlarged edition. (T. Mang, W. Dresel – Eds.). – Wiley-VCH VerlagGmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2017. – 1262.
5. Hurd P.W. The chemistry of castor oil and its derivatives. *NLGI Spokesman*, 1996, **60**(1), 14–23.
6. Alwaseem H., Donahue C.J., Marincean S. Catalytic transfer hydrogenation of castor oil. *J. Chem. Educ.*, 2014, **91**(4), 575–578.
7. Jayant M., Sahu N.P., Deo A.D. et al. Effective valorization of agro-waste of castor oil extraction industry as feed stock for sustainable fish production. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 2021, **15**(4), 1126–1140.
8. Granger D., Maghrabi Sh. Modified fatty acids as alternative soap thickeners for lubricating greases. *NLGI Spokesman*, 2022, **85**(6), 28–37.
9. Papeikin O., Safronov O., Bodachivska L., Venger I. Synthesis and properties of urea greases based on aminoamides of plantoil phosphatides. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.*, 2020, **4**(6(106)), 54–60.
10. Pop G.S., Bodachivska L.Ju., Zhelezny L.V. Transformation of triglycerides and phosphatides of oils by amines: synthesis, properties, applications. *Catalysis and Petrochemistry*, 2012, **21**, 104–109. [in Ukrainian].
11. Li W., Wu Y., Wang X., Liu W. Study of soy bean lecithin as multifunctional lubricating additives. *Ind. Lubr. Tribol.*, 2013, **65**(6), 466–471.
12. Joshi A., Paratkar S.G., Thorat B.N. Modification of lecithin by physical, chemical and enzymatic methods. *Eur. J. LipidSci. Technol.*, 2006, **108**(4), 363–373.
13. Nyankson E., Demir M., Gonen M., Gupta R.B. Interfacially–active hydroxylated soybean lecithin dispersant for grude oil spill remediation. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, **4**(4), 2056–2067.
14. Klamann D. Lubricants and related products. Synthesis, properties, applications, international standards. – Verlag Chemie, Weinheim, 1984. – 489 p.
15. Zheleznyi L., Pop G., Papeikin O., Venger I., Bodachivska L. Development of compositions of urea greases on aminoamides of fatty acids. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.*, 2017, **3**(6(87)), 9–14.
16. Papeykin O.O., Kobylansky E.V., Zhelyezny L.V., Kravchenko O.R., Ishchuk Yu.L. Resisting corrosion. *Lubes 'n' Greases*, 2006, **12**(11), 44–50.

Надійшла до редакції 19.09.2022 р.

Obtaining high-quality antifriction grease based on modified fatty acid raw materials

Oleksii O. Papeikin, Irina O. Venger, Larysa Yu. Bodachivska

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
1 Murmanska Str, Kyiv, 02094, Ukraine, papeikin@hotmail.com*

Currently, the highest quality greases are made on the basis of 12-hydroxystearic acid soaps. But over 80 % of the world's raw material source of this fatty acid - castor oil - is concentrated in South Asia. This prompts grease manufacturers to search for alternative raw materials for the production of greases with high thixotropic properties. The paper demonstrates the possibility of using phosphatide concentrates as components of high-temperature greases. Active groups in their composition— -OH, -NH₂, -CONH, -COOH, -PO(OH)₂ provide improved protective and tribochemical properties to lubricating compositions, but the existing double bonds impair their antioxidant resistance. Therefore, a technology for chemical modification of phosphatide concentrate by hydroxylation of unsaturated bonds with subsequent saponification and insitu complexation of the lubricating composition has been developed. The physico-chemical properties of the developed complex calcium grease were studied and a comparative analysis of their quality indicators with greases based on 12-hydroxystearic, stearic acids and unmodified phosphatide concentrate was carried out. The synthesized grease is characterized by high mechanical, colloidal stability and high-temperature properties, its upper temperature limit of application, which is established by the method of derivatographic analysis, reaches 180-200 °C. In addition, this thixotropic system is resistant to oxidation, does not cause corrosion of non-ferrous metals and is able to work in contact with water. Phosphorus-containing residues improve the lubricating properties of the synthesized composition without the addition of tribological modifiers and surpass the functional additives contained in the commercial grease Uniol-2. The conducted tests prove the promising application of hydroxylated phosphatide concentrates as components of high-temperature dispersed phases of soap compositions.

Keywords: phosphatide concentrate, hydroxylation, oleochemical thickener, complex calcium grease

UDC 544.6.018.462

<https://doi.org/10.15407/kataliz2023.34.112>

Fabrication of proton exchange membrane for non-humidified fuel cells based on polyimide Matrimid[®] and hydrophobic protic ionic liquid

Sergiy P. Rogalsky^{1*}, Oksana P. Tarasyuk¹, Tetiana V. Cherniavska², Natalia V. Babkina³,
Oleg V. Dzhuzha¹, Olena V. Shybyryn¹, Stanislav M. Makhno²

¹ V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
50 Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine, e-mail: sergey.rogalsky@gmail.com

² Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

³ Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
48 Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

New proton exchange membrane based on polyimide Matrimid[®] (PI) and hydrophobic protic ionic liquid, 1-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (MIM-TFSI), has been prepared by casting from methylene chloride/dimethylformamide solution. Infrared analysis revealed physicochemical interactions between 1-methylimidazolium cations and imide groups of PI. The results of mechanical testing indicate significantly reduced tensile strength of PI/MIM-TFSI composite membrane compared to neat polymer. Moreover, the dynamical mechanical analysis results revealed sharp drop in storage modulus (E') of the polymer film above 60 °C.

To improve the elastic properties of the membrane, PI was successively cross-linked with polyetheramine Jeffamine[®] D-2000 (10 mol. %) in methylene chloride/dimethylformamide solution, as well as in solid film at 100 °C. This approach allowed to prepare PI/Jeffamine/MIM-TFSI (70 wt. %) composite film which has an acceptable E' value of 210 MPa at 140 °C. According to thermal gravimetric analysis data, PI/Jeffamine/MIM-TFSI composite has a thermal degradation point (i.e. 5 % weight loss) of 286 °C. The ionic conductivity of PI/Jeffamine/MIM-TFSI composite membrane is around 10^{-4} S/cm at room temperature and reaches the minimal level of 10^{-3} S/cm, required for fuel cell applications, above 100 °C. Overall, the results of this study indicate that the cross-linking of polyimide Matrimid with flexible polyetheramine Jeffamine is an efficient approach for preparing dense composite membrane with high content of the protic ionic liquid. Such polymer-electrolyte membrane has the reasonable combination of good stiffness, thermal stability, and ionic conductivity and therefore is a promising candidate for use in fuel cells operating at elevated temperatures in water-free conditions.

Keywords: polyimide, protic ionic liquid, proton exchange membrane, cross-linking, ionic conductivity

Introduction

Polyimide Matrimid[®] (PI) (Fig. 1) has very unusual and desirable properties combining high thermal stability (above 450 °C), high glass transition temperature (above 330 °C), and good solubility in common organic solvents which make it suitable as a matrix resin for specific technical applications. Thus, Matrimid[®] is originally developed for use in the microelectronics industry, as well as in the gas separation industry [1]. Recently, PI has become a popular material for the design of polymer-electrolyte membranes (PEMs) for high temperature fuel cell applications [2-4]. For such purposes, PEM should combine high stiffness and ionic conductivity of at least 10^{-3} S/cm in the temperature range 120-200 °C [5].

Protic ionic liquids (PILs), which are low temperature molten salts of Brønsted acids and Brønsted bases, has proved to be extremely promising proton conducting electrolytes [6, 7]. PILs have numerous advantages such as high thermal stability, low volatility, non-flammability, electrochemical stability, and high ionic conductivity in a wide temperature range. However, taking into account the dielectric nature of PI matrix, composite PI/PIL membranes must contain at least 60-70 wt. % of ionic liquid in order to reach the level of conductivity required for fuel cells [2-4, 8]. Thus, the microporous support

based on PI Matrimid[®] was impregnated with hydrophilic PIL, triethylammonium trifluoromethanesulfonate (TFSu-TEA), to prepare composite PEM with ionic liquid content up to 76 wt. % [2]. At 130 °C, the membrane exhibits proton conductivity of 20 mS/cm that is very close to that of the pure PIL. At the same time, PI/TFSu-TEA membrane retains a relatively high storage modulus ($E' = 202$ MPa) up to 160 °C [2]. In another study, the composite PI/PILs membranes were prepared by immobilization of hydrophobic PILs, namely 1-alkylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide salts, in the porous PI [3]. Water immiscible PILs are considered especially promising due to their potential resistance to leaching during fuel cell operation. The composite membranes contained 63-72 wt. % of PILs and showed the minimal required level of ionic conductivity of 10^{-3} S/cm at 160 °C [3].

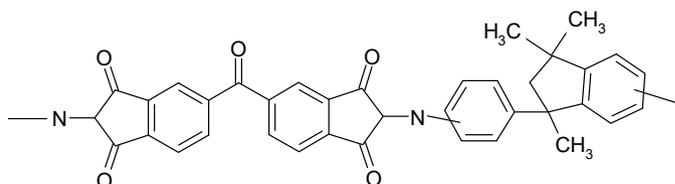


Fig. 1. Chemical structure of polyimide Matrimid[®] 5218

From a practical point of view, the use of dense PI as a matrix for composite PEM seems more economical and convenient compared to porous polymer. However, the main problem of this approach is to prepare PEM with high ionic liquid content while keeping satisfactory mechanical properties at elevated temperatures. Thus, a dense composite membrane based on PI Matrimid[®] containing 50 wt. % of the hydrophobic PIL, 2-butylaminoimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BAIM-TFSI), showed significant decrease of storage modulus from 1780 to 75 MPa upon heating to 120 °C [4]. The cross-linking of the PI with polyetheramine Jeffamine[®] D-400 allowed to prepare PI/Jeffamine/BAIM-TFSI (50 %) membrane with E' value of 300 MPa at 130 °C. The ionic conductivity of this cross-linked composite membrane reached the level of 10^{-2} S/cm at 130 °C suggesting therefore its potential use in medium temperature fuel cells operating in water-free conditions [4]. However, a significant reduction in E' value of PI/Jeffamine/BAIM-TFSI composite occurred at higher temperatures.

In this study, new PEM based on polyimide Matrimid[®] and hydrophobic PIL, namely 1-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (MIM-TFSI), has been obtained. To improve the tensile properties of the composite membrane at elevated temperatures, combined chemical modification of PI was realized both in the solution and in the solid state by using polyetheramine Jeffamine[®] D-2000 as the cross-linking agent. The prepared PI/Jeffamine/MIM-TFSI membrane was characterized in terms of mechanical properties, thermal stability, and proton conductivity in a wide range of temperatures.

Experimental

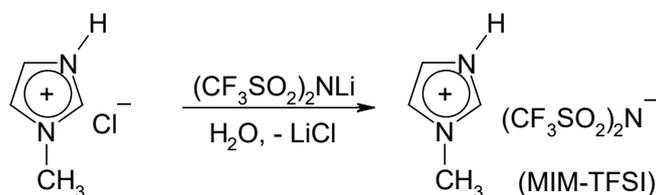
Following chemicals were used for the synthesis of ionic liquid and for the elaboration of PI-based composites: 1-methylimidazole (for synthesis, Sigma-Aldrich), lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (97 %, Acros), N,N-dimethylformamide, hydrochloric acid (37 %), methylene chloride (Uoslab, Ukraine). Polyimide Matrimid[®] 5218 powder and polyetheramine Jeffamine[®] D-2000 were kindly supplied by Huntsman (Switzerland).

The ionic liquid MIM-TFSI was synthesized according to the following procedure (Scheme 1). 1-methylimidazole (5 g, 0.06 mol) was dissolved in 30 ml of water and the solution was neutralized with

hydrochloric acid (10 ml). To the stirred solution of 1-methylimidazolium chloride was added lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (17.2 g, 0.06 mol) dissolved in 60 ml of water. The formed water immiscible layer was separated and dried at 120 °C for 24 h. MIM-TFSI was obtained as an amorphous solid of white color having melting point 49-50 °C.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 3.86$ (s, 3H, CH_3), 7.63 (br s, 2H, $\text{C}_4\text{-H}$, $\text{C}_5\text{-H}$), 9.02 (s, 1H, $\text{C}_2\text{-H}$).

^{19}F NMR (188 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -75.2$ (s, 6F).



Scheme 1. Synthesis of protic ionic liquid MIM-TFSI

PI solution in methylene chloride (1 g/20 ml) was prepared. To this solution was added MIM-TFSI (2.4 g) dissolved in dimethylformamide (5 ml), and the mixture was stirred for 2 h. The solution was poured onto glass support and the solvent evaporated at room temperature for 24 h until a solid film was formed. Residual solvents were removed in vacuum 1 mbar at 60 °C for 12 h. Thus, composite membrane PI/MIM-TFSI containing 70 wt. % of PIL was prepared.

Following method was used to prepare composite membrane based on cross-linked PI. 1 g (0.0018 mol) of PI was dissolved in 20 mL of methylene chloride followed by the addition of 10 molar percent of Jeffamine[®] D-2000 with respect to PI. The solution was stirred for 24 h at room temperature after that the solution of MIM-TFSI (2.4 g) in dimethylformamide (5 ml) was added, and the mixture was further stirred for 2 h. The solution was poured onto glass support and the solvent evaporated at room temperature for 24 h until a solid film was formed. It was then kept for 12 h at 40 °C and 12 h at 100 °C. Residual solvents were removed in vacuum 1 mbar at 60 °C for 12 h. Thus, composite membrane PI/Jeffamine/MIM-TFSI containing 70 wt. % of PIL was prepared. Control samples of cross-linked PI were prepared without the addition of ionic liquid.

The vibrational properties of MIM-TFSI and its composites with PI were studied using a Vertex-70 Bruker (Germany) Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectrometer equipped with a DTGS detector. The spectrum of pure ionic liquid was obtained from a tablet with KBr. PI-based composite films were placed into contact with the single reflection diamond ATR (Attenuated Total Reflection) crystal and the spectra were collected at room temperature over the range 400-4000 cm^{-1} at a resolution of 1 cm^{-1} .

The mechanical testing of the polymer membranes was performed using P-50 universal tensile testing machine (Milaform, Russia) at a deformation rate of 10 mm/min. Polymer films were cut into specimens with the size of 50×10×0.2 mm. An average tensile strength value was calculated from the tensile strength of 3 individual samples. Dynamic mechanical analysis (DMA) investigations were carried out on a dynamic mechanical analyzer Q 800 (TA Instruments) in the tension mode at a frequency of 10 Hz and a heating rate of 2.0 °C/min. The samples for DMA study had a size of 12×4×0.2 mm. The storage modulus (E') was recorded as a function of temperature.

Thermal gravimetric analysis was made using a Q-1500D thermal analyzer. About 100 mg of the sample was heated from 30 °C to 900 °C with a heating rate of 10 °C/min in air.

The ionic conductivity of ionic liquid and PI/Jeffamine/MIM-TFSI composite membrane was measured with the help of impedance spectrometer Solartron SI 1260 in the temperature range from 25 to 160 °C.

Results and Discussion

FTIR-ATR spectra of PI Matrimid, MIM-TFSI, and their composite are presented in Fig. 2. For the ionic liquid, the main cation characteristic bands are the N-H stretching mode at 3288 cm^{-1} , the ring C_{4,5}-H stretching mode at 3168 cm^{-1} , and the ring C₂-H stretching mode at 3116 and 3083 cm^{-1} . The band at 2986 cm^{-1} is assigned to the symmetric stretching vibrations of CH₃ group. The band at 1587 cm^{-1} corresponds to the stretching mode of CH₃N group, and the stretching bands of CH₃NCN groups are observed at 1281 and 1330 cm^{-1} [9]. The bands at 1447 and 1430 cm^{-1} are assigned to asymmetric and symmetric bending vibrations of CH₃ groups, respectively. In the region 1170-400 cm^{-1} , the IR spectrum is dominated by contributions from TFSI anion. The strong bands at 1226, 1240, and 1307 cm^{-1} are attributed to CF₃ symmetric stretching vibrations, whereas the bands at 1200 and 1178 cm^{-1} correspond to CF₃ asymmetric stretching mode [9, 10]. Two SO₂ asymmetric stretching modes are observed at 1330 and 1355 cm^{-1} , and the band at 1333 cm^{-1} is assigned to SO₂ symmetric stretching mode [10]. Further strong band is SNS asymmetric stretching, C-C stretching, and NCH₃ twisting at 1059 cm^{-1} . The band at 658 cm^{-1} corresponds to SNS bending vibrations. In the region between 500 and 750 cm^{-1} a few strong bending modes are observed which are assigned to CF₃ asymmetric bending at 571 cm^{-1} , SO₂ asymmetric bending at 600 and 616 cm^{-1} , and CF₃ symmetric bending at 743 cm^{-1} [9, 10].

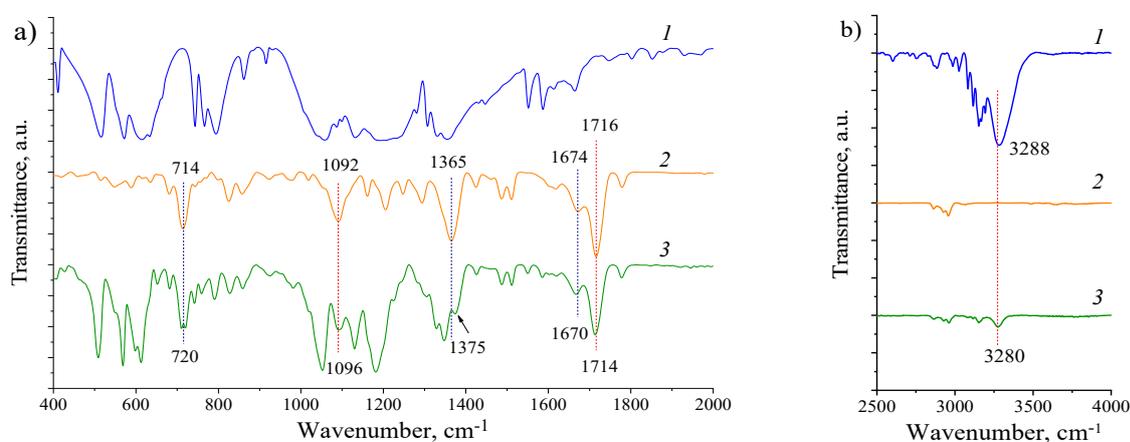
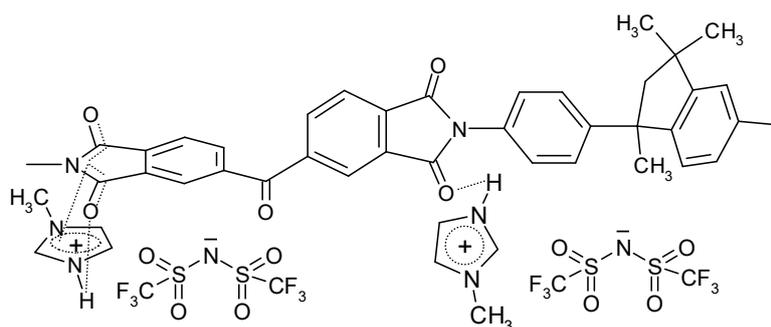


Fig. 2. IR spectra: 1 - MIM-TFSI, 2 - PI Matrimid, 3 - PI/MIM-TFSI (70 %)

The spectrum of PI Matrimid contains characteristic bands at 1779 cm^{-1} and 1716 cm^{-1} assigned to asymmetric and symmetric stretching modes of imide C=O group, respectively, and a small intensity band at 1674 cm^{-1} is attributed to the stretching vibrations of ketone C=O group [11]. The strong band at 1365 and 1092 cm^{-1} are attributed to the C-N-C axial and *trans* stretching modes [12, 13], and the bands at 714 and 1424 cm^{-1} are assigned to the out of plane bending vibrations of NCO and NCC bonds [11]. The small intensity bands at 1487, 1511, and 1620 cm^{-1} are assigned to C-C stretching vibrations of aromatic rings. The weak bands at 2868, 2927, and 2959 cm^{-1} are attributed to aliphatic C-H stretching vibrations of the five-membered cycle of PI. The bands at 859 and 1162 cm^{-1} corresponds to out of plane and in plane bending mode of aromatic CCH groups, respectively [11].

For PI/MIM-TFSI composite films, the peak position of the bands corresponding to vibrations of both imide and ketone C=O groups slightly shifted to lower frequencies, from 1716 to 1714 cm^{-1} and from 1674 to 1670 cm^{-1} , respectively (Fig. 2 a). The peak of N-H stretching mode of MIM-TFSI has also shifted from 3288 to 3280 cm^{-1} (Fig. 2 b). This may indicate the hydrogen bonding between N-H groups of 1-methylimidazolium cation and C=O groups of PI (Scheme 2). Moreover, with the introduction of MIM-TFSI, the C-N-C vibrational modes of the imide cycle shifted to higher frequencies: from 1365 to 1375 cm^{-1} , from 1092 to 1096 cm^{-1} , and from 714 to 720 cm^{-1} (Fig. 2 a). According to these results, it can be suggested that π - π interaction between 1-methylimidazolium cation and imide cycle of PI occurs (Scheme 2). Such physicochemical interactions probably cause good compatibility of MIM-TFSI with the polymer matrix.



Scheme 2. Possible physicochemical interactions between PI and MIM-TFSI

The results of mechanical testing of PI-based composite membranes are summarized in Table 1. The high content of the ionic liquid in PI/MIM-TFSI membrane leads to dramatically reduced tensile strength (by approximately 86 %) compared with neat polymer. However, cross-linking of PI with 10 mol. % of polyetheramine Jeffamine[®] D-2000 significantly improved its mechanical properties. Thus, PI/Jeffamine/MIM-TFSI composite film has a tensile strength which is almost 58 % of that of a neat PI. At the same time, low elongation at break indicates a high rigidity of the polymer membrane.

Table 1. Mechanical properties of composite membranes

Sample	Tensile strength, MPa	Elongation at break, %
PI Matrimid (control)	38±2	7±1
PI/MIM-TFSI (70 %)	5.5±1	15±2
PI/Jeffamine (10 mol. %)	48±2	9±1
PI/Jeffamine/MIM-TFSI (70 %)	22±2	6.5±1

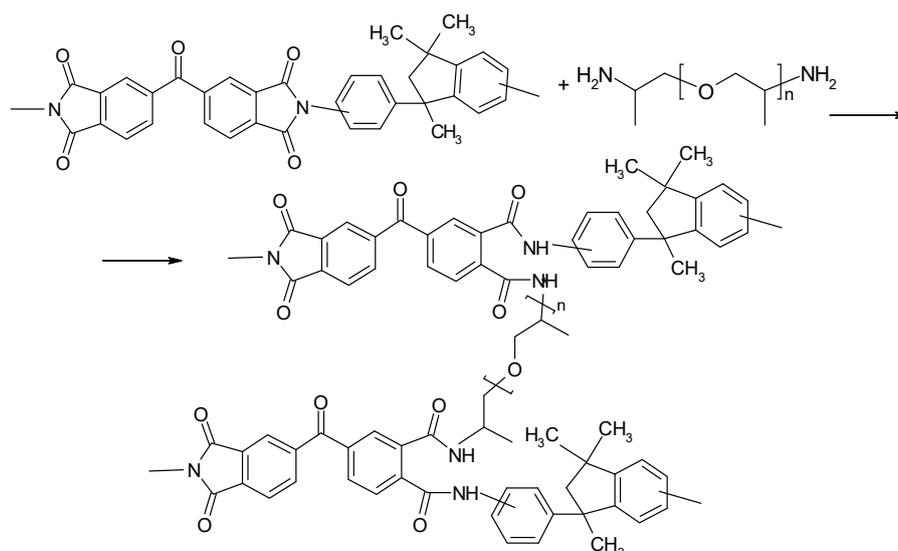
DMA study was further performed to assess the mechanical response of PI/MIM-TFSI membranes to higher temperatures. Polyimide Matrimid has a high storage modulus ($E' = 1340$ -1200 MPa) in the temperature range 20-200 °C (Fig. 3, curve 1), indicating its excellent elastic properties as a polymer matrix for PEM. PI/MIM-TFSI composite film has a significantly narrowed the temperature range of mechanical stiffness from 20 to 60 °C (Fig. 3, curve 2, Table 2). The sharp reduction of E' value is probably caused by the plasticizing effect of ionic liquid on PI leading to soft material.

Recent studies have shown that polyimide Matrimid easily reacts with aliphatic diamines to form cross-linked structures [4, 14] (Scheme 3). As one can see from Fig. 3 and Table 2, cross-linking of PI with 10 mol. % of polyetheramine Jeffamine[®] D-2000 significantly improved its viscoelastic properties. Thus, PI/Jeffamine/MIM-TFSI membrane demonstrated good stiffness similar to common Nafion-based PEMs [15, 16] up to 140 °C (Fig. 3, curve 3). The obtained results agreed with previously reported ones

and indicate that the intermolecular cross-linking increases the resistance of PI/PIL composite membranes to deformation [4].

Table 2. Viscoelastic characteristics of PI/MIM-TFSI membranes

Sample	$E'_{T=25\text{ }^\circ\text{C}}$, MPa	$E'_{T=60\text{ }^\circ\text{C}}$, MPa	$E'_{T=120\text{ }^\circ\text{C}}$, MPa	$E'_{T=130\text{ }^\circ\text{C}}$, MPa	$E'_{T=140\text{ }^\circ\text{C}}$, MPa
PI	1342	1259	1061	1045	1053
PI/MIM-TFSI (70 %)	828	224	-	-	-
PI/Jeffamine (10 %)/ MIM-TFSI (70 %)	1012	805	400	296	210



Scheme 3. Cross-linking of polyimide Matrimid with polyetheramine Jeffamine

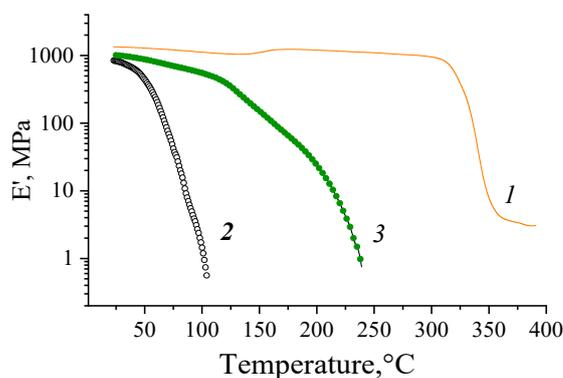


Fig. 3. DMA curves of E' : 1 - polyimide Matrimid, 2 - PI/MIM-TFSI (70 %), 3 - PI/Jeffamine/MIM-TFSI (70 %)

The results of TGA data for PI, MIM-TFSI, and their composites are summarized in Fig. 4 and Table 3. Ionic liquid has a thermal degradation point (i.e. 5 % weight loss) of 381 °C with a maximum rate at 456 °C (Fig. 4, curve 2) that indicates sufficient thermal stability for high temperature fuel cell applications. Polyimide Matrimid has outstanding thermal properties being stable to at least 456 °C with a maximum degradation rate at 595 °C (Fig. 4, curve 1). PI/MIM-TFSI composite also showed excellent thermal stability (Fig. 4, curve 3) with a thermal degradation point at 397 °C. Cross-linking of PI with Jeffamine significantly reduced the thermal degradation point of the polymer, as well as PI/MIM-TFSI

composite (Fig. 3, curve 4, Table 3). This is probably due to the opening of PI rings, as well as the presence of flexible aliphatic chains in the polymer structure (Scheme 3).

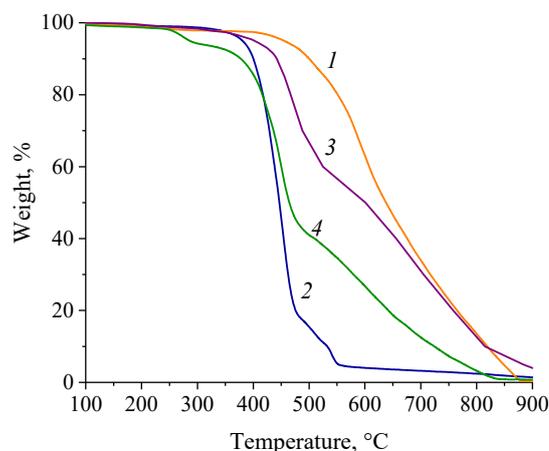


Fig. 4. TGA curves: 1 - PI, 2 - MIM-TFSI, 3 - PI/MIM-TFSI (70 %), 4 - PI/Jeffamine/MIM-TFSI (70 %)

Table 3. TGA data for composite PI membrane

Sample	$T_{\Delta m=5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\Delta m=10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\Delta m=20\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\Delta m=50\%}, ^\circ\text{C}$
PI	456	500	551	638
MIM-TFSI	381	400	417	447
PI/MIM-TFSI (70 %)	397	440	471	601
PI/Jeffamine	316	344	373	600
PI/Jeffamine/MIM-TFSI (70%)	286	377	416	464

The ionic conductivity of MIM-TFSI ionic liquid is $1.9 \cdot 10^{-3}$ S/cm at its melting point. This value increases by almost one order of magnitude above 100°C (Fig. 5, Table 4). PI/Jeffamine/MIM-TFSI composite membrane has poor conductivity of $3.3 \cdot 10^{-4}$ - $8.7 \cdot 10^{-4}$ S/cm in the temperature range from 25 to 80°C . This is probably caused by low free volume of the system which creates barriers for efficient proton transfer in the dielectric PI matrix. With a further increase in temperature, the conductivity of the membrane significantly increases reaching the minimal level of 10^{-3} S/cm required for PEM above 100°C (Fig. 5, Table 4). This can be explained by enhanced free ionic mobility of MIM-TFSI in the polymer membrane [4, 8]. It is worth noting that the similar results were obtained for PEM based on microporous polyimide Matrimid impregnated with MIM-TFSI [3].

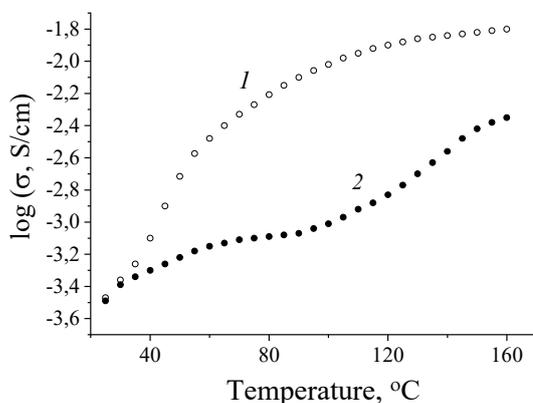


Fig. 5. Ionic conductivity as a function of temperature for MIM-TFSI ionic liquid - 1 and PI/Jeffamine/MIM-TFSI membrane - 2 at 1 kHz

Table 4. Electrical conductivities of PI/Jeffamine/MIM-TFSI composite membranes as a function of temperature

Sample	σ , S/cm				
	25 °C	80 °C	120 °C	140 °C	160 °C
MIM-TFSI	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$
PI/Jeffamine/ MIM-TFSI (70%)	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$8.7 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$

Conclusions

In this study, dense polymer-electrolyte membrane (PEM) based on polyimide Matrimid® (PI) and hydrophobic protic ionic liquid 1-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (MIM-TFSI) has been prepared by casting from methylene chloride/dimethylformamide solution. IR analysis revealed hydrogen bonding between 1-methylimidazolium cations of the ionic liquid and carbonyl groups of PI, as well as π - π interaction between 1-methylimidazolium cations and imide heterocycles. Such physicochemical interactions probably cause good compatibility of PI with MIM-TFSI. The results of mechanical testing indicated significantly reduced tensile strength (by approximately 86 %) of PI/MIM-TFSI (70 wt. %) composite film compared to neat polymer. Moreover, DMA analysis revealed a narrow temperature range of mechanical stiffness of this composite from 20 to 60 °C. It can be explained by the plasticizing effect of ionic liquid on PI at elevated temperatures.

To improve the elastic properties of the PI/MIM-TFSI membrane, PI was cross-linked with polyetheramine Jeffamine® D-2000 (10 mol. %) in two successive stages: in methylene chloride/dimethylformamide solution at room temperature, as well as in solid film at 100 °C. The prepared PI/Jeffamine/MIM-TFSI (70 %) composite membrane demonstrated an acceptable storage modulus E' (400-210 MPa) in the temperature range 120-140 °C. According to TGA results, cross-linking of PI significantly reduces the thermal stability of the polymer. However, PI/Jeffamine/MIM-TFSI composite has a thermal decomposition point of 286 °C which allows its use in high temperature fuel cells. The results of electrochemical impedance spectroscopy suggested that PI/Jeffamine/MIM-TFSI membrane has poor ionic conductivity (of the order of 10^{-4} S/cm) in the temperature range from 25 to 100 °C. Above 100 °C, the conductivity of the membrane reaches the minimal level of 10^{-3} S/cm required for fuel cell applications. Thus, the cross-linking of polyimide Matrimid with flexible polyetheramine Jeffamine allows to prepare a dense composite membrane with high content of the protic ionic liquid. The new PEM demonstrated acceptable mechanical stiffness up to 140 °C, as well as good thermal stability and ionic conductivity that indicates its availability for use in fuel cells operating at elevated temperatures under anhydrous conditions.

Acknowledgement

The authors are grateful to the Huntsman society (Switzerland) for free giving of Matrimid® 5218 powder.

References

1. Sridhar S., Veerapur R.S., Patil M.B., Gudasi K.B., Aminabhavi T.M. Matrimid polyimide membranes for the separation of carbon dioxide from methane. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **106**, 1585–1594.
2. Langevin D., Trong Nguyen Q., Marais S., Karademir S., Sanchez J.-Y., Iojoiu C., Martinez M., Mercier R., Judeinstein P., Chappey C. High-temperature ionic-conducting material: advanced structure and improved performance. *J. Phys. Chem. C.*, 2013, **117**, 15552–15561.
3. Fatyeyeva K., Rogalsky S., Makhno S., Tarasyuk O., Soto Puente J.A., Marais S. Polyimide/ionic liquid composite membranes for middle and high temperature fuel cell applications: water sorption behavior and proton conductivity. *Membranes*, 2020, **10**, 82.

- Rogalsky S., Bardeau J.-F., Makhno S., Tarasyuk O., Babkina N., Cherniavska T., Filonenko M., Fatyeyeva K. New polymer electrolyte membrane for medium-temperature fuel cell applications based on cross-linked polyimide Matrimid and hydrophobic protic ionic liquid. *Mater. Today Chem.*, 2021, **20**, 100453.
- Diaz M., Ortiz A., Ortiz I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *J. Membrane Sci.*, 2014, **469**, 379–396.
- Susan M.A.B.H., Noda A., Mitsushima S., Watanabe M. Brønsted acid-base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors. *Chem. Commun.*, 2003, **8**, 938–939.
- Wong C.Y., Wong W.Y., Loh K.S., Lim K.L. Protic ionic liquids as next-generation proton exchange membrane materials: current status & future perspectives. *React. Funct. Polym.*, 2022, **171**, 105160.
- Lee S.-Y., Ogawa A., Kanno M., Nakamoto H., Yasuda T., Watanabe M. Nonhumidified intermediate temperature fuel cells using protic ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9764–9773.
- Moschovi A.M., Ntais S., Dracopoulos V., Nikolakis V. Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *Vib. Spectrosc.*, 2012, **63**, 350–359.
- Kiffer J., Fries J., Leipertz A. Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. *Appl. Spectrosc.*, 2007, **61**, 1306–1311.
- Kharitonov A.P., Moskvina Yu.L., Syrtsova D.A., Starov V.M., Teplyakov V.V. Direct fluorination of the polyimide Matrimid® 5218: the formation kinetics and physicochemical properties of the fluorinated layers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **92**, 6–17.
- Lee T.H., Lee B.K., Park J.S., Park J., Kang J.H., Yoo S.Y., Park I., Kim Y.-H., Park H.B. Surface modification of Matrimid® 5218 polyimide membrane with fluorine-containing diamines for efficient gas separation. *Membranes*, 2022, **12**, 256.
- Yuriar-Arredondo K., Armstrong M.R., Shan B., Zeng W., Xu W., Jiang H., Mu B. Nanofiber-based Matrimid organogel membranes for battery separator. *J. Membrane Sci.*, 2018, **546**, 158–164.
- Nistor C., Shishatskiy S., Popa M., Nunes S.P. Composite membranes with cross-linked Matrimid selective layer for gas separation, *Environ. Eng. Manag. J.*, 2008, **7**(6), 653–659.
- Mondal S., Soam S., Kundu P.P. Reduction of methanol crossover and improved electrical efficiency in direct methanol fuel cell by the formation of a thin layer of Nafion 117 membrane: effect of dip-coating of a blend of sulphonated PVdF-co-HFP and PBI. *J. Membrane Sci.*, 2015, **474**, 140–147.
- Lufrano E., Simari C., Di Vona M.L., Nicotera I., Narducci R. How the morphology of Nafion-based membranes affects proton transport. *Polymers*, 2021, **13**, 359.

Надійшла до редакції 04.10.2023 р.

Одержання протонообмінної мембрани для безводних паливних елементів на основі полііміду Matrimid® та гідрофобної протонної іонної рідини

Сергій П. Рогальський^{1*}, Оксана П. Тарасюк¹, Тетяна В. Чернявська²,
Наталія В. Бабкіна³, Олег В. Джу́жа¹, Олена В. Шиби́рин¹, Станіслав М. Махно²

¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря Національної академії наук України
Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна, sergey.rogalsky@gmail.com

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

³ Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна

Одержано нову протонообмінну мембрану на основі полііміду Matrimid® (PI) і гідрофобної протонної іонної рідини біс(трифторметилсульфоніл)іміду 1-метилімідазолію (MIM-TFSCl) поливом з розчину в суміші метиленхлорид/диметилформамід. Аналіз методом інфрачервоної спектроскопії свідчить

про фізико-хімічну взаємодію між катіонами 1-метилімідазолію та імідними групами ПІ. Згідно з результатами механічних досліджень, композитна плівка ПІ/МІМ-ТФСІ має суттєво знижену міцність на розрив (на 86 %) у порівнянні з чистим полімером. Крім того, методом динамічного механічного аналізу встановлено різке зменшення модуля пружності (E') полімерної мембрани за температури вище 60 °С.

Для покращення віскоеластичних властивостей протонобмінної мембрани проведено хімічне зшивання ПІ за допомогою поліетераміну Jeffamine® D-2000 в суміші метиленхлорид/диметилформамід, а також у твердій фазі за температури 100 °С. Застосування такого методу дало можливість отримати композитну плівку ПІ/Jeffamine/МІМ-ТФСІ із вмістом іонної рідини 70 масових відсотків, яка має задовільну величину E' (210 МПа) за температури 140 °С. Згідно з результатами термогравіметричного аналізу, композит має температуру початку деструкції 286 °С. Іонна провідність композитної мембрани ПІ/Jeffamine/МІМ-ТФСІ має порядок 10^{-4} См/см за кімнатної температури і досягає мінімального рівня 10^{-3} См/см, необхідного для застосування в паливних елементах, за температури вище 100 °С. Таким чином, результати цієї роботи свідчать, що зшивання полііміду Matrimid гнучким поліетером Jeffamine є ефективним методом одержання суцільної композитної мембрани з високим вмістом протонної іонної рідини. Така мембрана має оптимальне поєднання механічної жорсткості, термічної стійкості та іонної провідності і є перспективною для застосування в паливних елементах, які функціонують за підвищеної температури і за відсутності зволоження.

Ключові слова: поліімід, протонна іонна рідина, протонобмінна мембрана, зшивання, іонна провідність

До 70-річчя члена-кореспондента НАН України

Світлани Микитівни Орлик



10 лютого 2023 року виповнилося 70 років члену-кореспонденту НАН України, доктору хімічних наук, професору, завідувачій відділом каталітичних окисно-відновних процесів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України **Світлані Микитівні Орлик**. С.М. Орлик працює в Інституті з 1977 року, після закінчення хіміко-технологічного факультету Київського політехнічного інституту.

С.М. Орлик – відомий вчений в галузі гетерогенного каталізу. Її роботи визнані науковою спільнотою в Україні та за її межами, зробили вагомий внесок у розвиток наукових засад створення нових каталізаторів та процесів за їх участю для екологічного та продукуючого каталізу. Ряд розробок, спрямованих на знешкодження газових викидів, знайшли застосування на практиці.

С.М. Орлик – автор понад 360 наукових праць, опублікованих у провідних вітчизняних та зарубіжних фахових виданнях, оригінальність її науково-технічних розробок захищена 23 патентами. Наукову діяльність С.М. Орлик успішно поєднує з науково-організаційною, експертною та викладацькою діяльністю; була членом наукових комітетів ряду міжнародних симпозіумів з каталізу, активно працює у складі редакційних колегій журналів «Теоретична та експериментальна хімія» і «Каталіз та нафтохімія».

Наукові здобутки С.М. Орлик відзначено орденом княгині Ольги III ступеня, Державною премією України в галузі науки і техніки, Почесною Грамотою Верховної Ради України, премією ім. Л.В. Писаржевського НАН України, відзнакою НАН України «За професійні здобутки».

Редколегія «Каталіз та нафтохімія» та колеги щиро вітають Світлану Микитівну з ювілеєм і бажають здоров'я, творчої наснаги, сили та енергії для нових досягнень.

До 60-річчя члена-кореспондента НАН України

Петра Євгеновича Стрижака



16 березня 2023 року виповнилося 60 років відомому вченому в галузі фізичної хімії, члену-кореспонденту НАН України, доктору хімічних наук, професору, завідувачу відділом каталітичних синтезів на основі одновуглецевих молекул Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України (ІФХ), **Петру Євгеновичу Стрижаку**.

П.Є. Стрижак у 1986 році закінчив Київське відділення Московського фізико-технічного інституту (МФТІ) і з того часу по теперішній, працює в ІФХ. Становленню П.Є. Стрижака, як високопрофесійного фахівця в галузі фізичної хімії сприяла його робота у провідних наукових центрах США (1995), Канади (1995-1997), Німеччини (2000, 2001).

П.Є. Стрижак зробив вагомий внесок у розвиток хімічної кінетики і каталізу, масопереносу, фізико-хімії наноматеріалів, нерівноважної термодинаміки, квантової хімії, нерівноважних явищ. розмірних і квантово-розмірних ефектів у гетерогенному каталізі, впливу фрактальної структури твердих тіл на їх каталітичні властивості та кінетику гетерогенно-каталітичних реакцій.

П.Є. Стрижак – автор понад 400 наукових праць, зокрема, 7 монографій і підручників, 54 авторських свідоцтв та патентів. П.Є. Стрижак веде активну науково-організаційну, експертну та викладацьку діяльність, працює в складі наукових фахових журналів. Під його керівництвом захищені 3 докторські та 9 кандидатських дисертацій.

П.Є. Стрижак – лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, премії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, нагороджений відзнаками НАН України «За професійні здобутки», «За підготовку наукової зміни», «За сприяння розвитку науки», Почесними Грамотами Міністерства освіти і науки України, Президії НАН України та ЦК профспілки працівників НАН України.

Редколегія «Каталіз та нафтохімія» та колеги щиро вітають Петра Євгеновича з ювілеєм, зичать йому творчої наснаги, міцного здоров'я та втілення нових творчих задумів.

До 70-річчя члена-кореспондента НАН України

Володимира Вікторовича Брея



28 жовтня 2023 року виповнюється 70 років відомому фахівцю в галузі гетерогенного кислотно-основного каталізу, члену-кореспонденту НАН України, доктору хімічних наук, професору, директору Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України, головному редактору збірника «Каталіз та нафтохімія» **Володимиру Вікторовичу Брею**.

Після закінчення хімічного факультету Московського державного університету (1976 р) і аспірантури в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України (1981 р), В.В. Брей працював в Інституті хімії поверхні НАН України (1982-2003рр.), в тому числі 17 років заступником директора з наукової роботи. Після захисту докторської дисертації, в 2003 році перейшов до Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України, де очолив відділ гетерогенного кислотно-основного каталізу. У 2005 році йому присвоєно звання професора, а в 2009 р. – обрано членом кореспондентом НАН України (каталіз). З 2017 року В.В. Брей – директор ІСПЕ НАНУ, з 2020 року – головний редактор нашого збірника.

В останні 20 років дослідження В.В. Брея переважно направлені на розробку нових каталітичних процесів для потреб України. Зокрема, спільно ТОВ «Виробнича група Техінсервіс» розроблено нову НРРОа технологію одержання пропіленоксиду з пропілену та пероксиду водню, яку реалізовано в 2020 році на установці потужністю 2 тис. т ПО/рік на Калуському ТОВ «Карпатнафтохім». На основі поновлювальної сировини розроблено також нові процеси одержання біорозкладного лактиду на основі доступного гліцерину, синтезу етилацетату, 1,1-дітоксидтану та бутанолу з біоетанолу та інші. Серед його «фундаментальних» результатів можна відмітити вимірювання значення функції кислотності Гаммета для ряду твердих оксидів за підвищених до 200 °С температур та кореляції між хімічними зсувами δ ($R^{17}OH$) та δ ($R^{13}COH$) спиртів і їх здатністю до дегідратування та дегідратації. Він є автором понад 170 наукових статей та 30 патентів.

Значну увагу В.В. Брей приділив (спільно з професорами Романом Лебодією та Йолантою Наркевич-Михалек з Люблінського Марії Кюрі-Скłodовської Університету та чл.-кор. НАН України Ю.І. Тарасевичем і академіком НАН України М.Т. Картелем) організації в 1995-2018 роках 16-ти Україно-Польських симпозіумів «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications», більшість з яких було проведено в Любліні, Кракові, Львові та Одесі.

Редколегія «Каталіз та нафтохімія», колеги і друзі щиро вітають Володимира Вікторовича з ювілеєм і бажають доброго здоров'я та нових професійних досягнень.

Пам'яті професора Михайла Миколайовича Братичака



20 серпня 2023 року, на 78 році життя, відійшов у вічність професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка», доктор хімічних наук, заслужений діяч науки та техніки України, багаторічний член редколегії «Каталіз та нафтохімія» **Михайло Миколайович Братичак**.

Вся професійна та наукова діяльність Михайла Миколайовича пов'язана власне з Національним університетом «Львівська політехніка», факультет технології органічних речовин якого він закінчив в 1969 році. В 1980 р. він захистив кандидатську дисертацію, а у 1990 р. - докторську дисертацію. Вчене звання «професор» йому було присуджено у 1993 р. З 1994 р. (по 2021 р.) М.М. Братичак займає посаду завідувача кафедри хімічної технології переробки нафти і газу НУ «Львівська політехніка», а з 2021 р. - професора кафедри хімічної технології переробки нафти і газу. Під керівництвом професора Братичака захищено дві докторські та 20 кандидатських дисертацій.

М.М. Братичак був засновником і головним редактором англomовного журналу *Chemistry and Chemical Technology*, що входить до наукометричних баз Scopus і Web of Science. Започаткована ним науково-технічна міжнародна конференція «Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry» завжди була бажаною і очікуваною подією у стінах Львівської політехніки. Вона організовувалась 11 разів і об'єднувала сотні науковців з різних континентів.

М.М. Братичак відомий фахівець з синтезу моно- й олігоініціаторів та одержання на їх основі нових полімерних матеріалів. Ним розроблені теоретичні основи хімічного модифікування епоксидних смол гідропероксидами та функційними пероксидами у присутності різних за природою каталізаторів. Він написав понад 860 праць, отримав 50 патентів, є співавтором 12 монографій.

За ініціативою Михайла Миколайовича з 2021 року до керівництва кафедрою приступила когорта молодших професорів, а він до останнього моменту свого життя займався науково-педагогічною роботою як професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка».

Він пішов від нас, залишивши по собі добру пам'ять та гідні справи. Михайло Миколайович прожив яскраве та красиве, повне напруженої наукової роботи життя. Завжди був прикладом справедливої та хорошої людини, добрим фахівцем своєї справи, відданим роботі й колективу. Царство небесне і вічна йому пам'ять.

Пам'яті професора Казимира Івановича Патриляка (до 85-річчя з дня народження)



Казимир Іванович Патриляк (1938–2015) – український вчений у галузі каталізу та нафтохімії, доктор хімічних наук, професор, академік Нафто-газової академії наук.

У мальовничому передгір'ї Бескид на Лемківщині мешкали батьки майбутнього професора – Іван Михайлович Патриляк – у с. Нагоряни Сяноцького повіту Ряшівського воєводства (Польща), мати – Марія Михайлівна Патриляк (Леньо) – народилася та виросла у сусідньому селі Воля Сенькова. Казимир Іванович був другим сином у селянській родині. Коли йому було лише кілька років у наслідок нещасного випадку загинув його старший брат, якого вважали кращим учнем місцевої школи. Він покоїться біля руїн старої лемківської церкви, коло якої знайшли своє вічне пристанище й інші предки Казимира Івановича.

У часи Другої світової війни село знаходилося в районі бойових дій, тому родині часто приходилося переховуватися у лісі. Дерев'яна хата згоріла і певний час сім'я Патриляків мешкала в польській родині, що їх прийняла. Після війни батько щойно розпочав відбудовувати помешкання як спіткало нове нещастя – Радянський Союз ініціював так званий «добровільний обмін» населенням між Польською народною республікою та Українською радянською соціалістичною республікою. Почалася сумнозвісна операція «Вісла». Родина Патриляків з двома малими дітьми потрапила в число перших переселенців, що змушені були покинути рідний край, зібрати впродовж доби нехитрий побутовий скарб та опинитися у товарних залізничних вагонах, що навесні 1946 року вирушили зі станції Сянок до містечка Зборова на Тернопільщині. Україна зустріла їх холодним вітром та снігом. Перелякані люди думали, що опинилися у Сибіру... Однак, їх розподілили до села Гаї Розтоцькі Зборівського району. Сільська рада виділила їм недобудований будинок загиблого поляка. Важким був перший рік в Україні: підірвавшись на міні, загинув його молодший брат, померла новонароджена сестра. Він залишився єдиною дитиною у сім'ї.

Саме у селі Гаї Розтоцькі Казимир Іванович пішов до школи. Навчаючись у середній школі він проявив неабиякі здібності. Збереглася книга з дарчим надписом «Відміннику навчання учню 6-а класу Патриляку Казимиру від дирекції школи» та шкільний журнал із одними п'ятірками в рядочку після імені К. Патриляка. Ще в школі Казимир Іванович виявив себе різносторонньо обдарованою особистістю: проявляв живий інтерес до фізики та радіотехніки,

разом з другом робив саморобні радіоприймачі, блискуче декламував поезії та писав чудові творчі роботи. Вчителька літератури була переконана, що він має стати філологом. Однак, закінчивши середню школу зі срібною медаллю у 1956 році, К.І. Патриляк за порадою старшого друга-земляка Деца Мар'яна Михайловича вступає на Нафтовий факультет Львівської політехніки.



Урок військової підготовки. К. Патриляк – п'ятий справа в шерензі

Студент Патриляк К.І. повністю поринув у світ науки. Саме впродовж перших двох років навчання він самостійно поглибив знання з німецької мови, із захопленням читав художню літературу у оригіналі. Не забував і польську мову, вдосконалив закладені в дитинстві початки, розібрався в складній граматиці. Пізніше, він дуже шкодував, що тоді в молоді роки не приділив належної уваги англійській мові, яка незабаром стала панівною у науковому світі, і яку він, знов-таки самостійно, освоював уже будучи доктором наук. Виходячи зі власного досвіду, вважав, що наполегливість та повсякденна робота над собою дозволяє самостійно опанувати будь-які знання.



К.І. Патриляк (перший справа в нижньому ряду) із однокурсниками

Закінчивши кафедру хімічної технології нафти та газу був направлений до м. Києва (фото) до Інституту хімії полімерних матеріалів (ІХПМ) АН УРСР. Казимир Іванович завжди гордився, що закінчив саме Політехнічний інститут, оскільки це давало більше практичних знань та навиків. Ніколи не забував свою alma mater, практично щороку бував у Львові та підтримував тісні зв'язки з рідною кафедрою. Він був постійним активним учасником усіх конференцій Львівської політехніки, приїздив опонувати дисертації.



У колі друзів-науковців (зліва на право М.М. Дец, К.І. Патриляк, В.І. Назарок)



Біля центрального корпусу Львівської політехніки

Усе своє життя Казимир Іванович працював у області нафтохімії. За час своєї наукової кар'єри в академії наук України він обіймав посади від інженера до завідувача відділу, виконував обов'язки замісника директора. При цьому його пам'ятають не просто як керівника, а перш за все як талановитого хіміка-експериментатора, який зробив власними руками не одну установку для реалізації ряду каталітичних реакцій. У молоді роки, будучи захопленим своєю експериментальною роботою, практично жив у лабораторії. Мав «золоті руки» та володів майстерністю складувального мистецтва на високому рівні, що не раз допомагало при реалізації найскладніших задумів. Не любив сухого беземоційного викладення результатів досліджень. Кожну свою роботу розглядав як науково-літературний шедевр, який вимагає значної праці та часу. Був надзвичайно скрупульозним та вимогливим як до звітів, так і до статей у вітчизняних та зарубіжних журналах. Він вважав, що наукові дослідження є найкращою та найцікавішою роботою, якою варто займатися лише з повною віддачею.

Захоплення поезією дозволяло йому по-особливому втілювати свої вітання колегам із ювілеями. Його яскраві вірші та навіть цілі поеми викликали захоплення у слухачів.

Завжди і у всьому старався бути незалежним від сторонніх чинників, що могли б йому заважати у науковій праці. Окрім складувального мистецтва опанував креслярську справу, сам чудово оформлював рисунки, які тиражував завдяки вмінням фотографа-любителя.

Свою кандидатську дисертацію «Дослідження утворення та розкладу комплексу карбамід-октан» Казимир Іванович захистив в Інституті нафтохімічних процесів ім. Ю.Г. Мамедалієва АН Азербайджанської РСР в м. Баку в 1969 році.

При дослідженні рівноваг у системах «*n*-алкан-карбамід-сполука включення» було виявлено коливальний перебіг даного процесу, а також гістерезисні явища у цих системах. К.І. Патриляком запропоновано нову, нерівноважну фізико-хімічну модель сполук включення на основі уявлень про фундаментальну відмінність властивостей карбаміду в масивному стані та у вигляді кластерів. Ці уявлення лягли в основу сформульованої нової закономірності відносної зміни тиску насиченої пари над речовиною як такою в цих двох станах у широкому температурному діапазоні, згідно з якою в певній високотемпературній точці настає інверсія тиску від більшого над кластерами до більшого над масивною фазою. Виявлена закономірність лежить в основі гістерезисних і передперехідних явищ – останні мають місце при наближенні до точки плавлення та критичної точки речовини. Ця серія робіт (20 статей), опублікованих у «Журналі фізичної хімії», що лягла в основу докторської дисертації, була його особливою гордістю, написаною на одному диханні та на великому творчому підйомі. Дані роботи широко цитувалися як у вітчизняній, так і зарубіжній науковій літературі. Докторську дисертацію «Сполуки включення та наукові основи інтенсифікації процесів карбамідної депарафінізації» Казимир Іванович захистив у 1986 р знов-таки в Інституті нафтохімічних процесів ім. Ю.Г. Мамедалієва.

Після Чорнобильської катастрофи у квітні 1986 року, очолював відділ фізико-технічних проблем нафтохімії. Під його керівництвом та за його активної участі було проведено ряд робіт пов'язаних із проблеми ліквідації наслідків аварії. Було запропоновано використання композицій на основі технічних лігносульфонатів – багатотоннажних дешевих відходів целюлозно-паперової промисловості – для пилопригнічення та закріплення курних територій як у зоні відчуження ЧАЕС, так і поза її межами. Спільно з д.б.н. Благоевим розроблено способи пилопригнічення та запобігання пилінню курних територій (ріллі, піщаних пустирів, кар'єрів, доріг та узбіч) шляхом

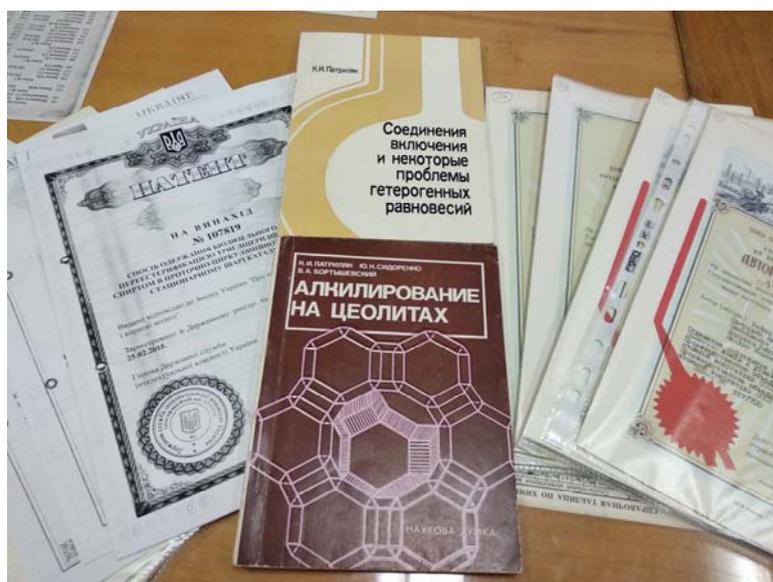
дернування. Працював у зоні відчуження. Результатом роботи стало успішне закріплення понад 5 тис. гектарів курних площ різних типів в т.ч. «Піщаного плато» біля м. Прип'ять. Завдяки наполегливій праці рівень радіації повітряного басейну знизився в десятки разів.

У 1970-1980 рр інтенсивно співпрацював з КБ «Південне» (м. Дніпропетровськ). Здійснено ідентифікацію складу газового фону, який утворювався в пускових шахтах ракет у результаті віддачі залишкових газів і парів полімерно-композитними конструкційними матеріалами, а також запропоновано метод прискореного прогнозування експлуатаційних властивостей полімерних композитів на 20-річний період їх безперервного використання без проведення тривалих і дорогих натурних випробувань. Обидва дослідження дозволили видати підприємству науково обґрунтовані рекомендації щодо мінімізації газового фону та підвищення надійності підбору конструкційних матеріалів. Роботу було впроваджено.

У 1990 р відділ фізико-технічних проблем нафтохімії було злито із відділом каталітичного синтезу, який відтоді Казимир Іванович очолював впродовж 25 років.

Під його керівництвом було виконано великий цикл робіт в області алкілування ізоалканів та бензолу алкенами. Сформульовано нові уявлення щодо природи цеолітних активних центрів алкілування ізобутану бутенами як поєднання кислотних центрів Бренстеда та Льюїса, а також новий механізм алкілування через протонування С-Н-зв'язку третинного вуглецевого атома молекули ізобутану, ґрунтуючись на суперкислотних підходах Дж. Ола про можливість активації алканових молекул протонуванням С-С- та С-Н-зв'язків.

У співпраці з УкрНДІ МАСМА проводилися інтенсивні роботи з дослідження алкілування бензолу альфа-алкенами C_8-C_{24} з метою одержання алкілбензолів як сировини для виробництва миючих речовин і алкілсульфонатних присадок. Показано високу активність і селективність цеолітних каталізаторів за моноалкілбензолами. Видано технологічний регламент виробництва високомолекулярних алкілбензолів для одержання алкілсульфонатних присадок.



Монографії, авторські свідоцтва та патенти К.І. Патриляка

Спостережене у відділі явище коливальної адсорбції радикалу 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипіперидин-1-оксиду завдяки К.І. Патриляку одержало теоретичне трактування на основі положень нерівноважної термодинаміки.

Виявлено коливальну природу карбоній-іонної реакції алкілювання ізоалканів алкенами, деалкілювання ізопропілбензолу й алкілювання бензолу деценом-1. Показано, що реалізація процесів у коливальному режимі дозволяє суттєво подовжити тривалість роботи каталізатора без проведення окиснювальної регенерації.

Казимир Іванович є автором та співавтором понад 200 наукових праць, в тому числі 2 монографій, понад 20 патентів на винаходи.

Свою любов до науки завжди старався передати науковій зміні. Тісно співпрацював з кафедрою Хімічної технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Був професором даної кафедри, викладав курс лекцій та був членом державної екзаменаційної комісії. Підготував 10 кандидатів наук, 1 доктора наук, а також більше 20 інженерів-технологів і магістрів. Був активним членом Спеціалізованих вчених рад ІБОНХ НАН України та Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України із захисту кандидатських і докторських дисертацій. Входив до складу редколегій ряду журналів. Тривалий час був науковим редактором збірника «Каталіз та нафтохімія», якому приділяв значну увагу.



Виступ на вченій раді у Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України



На засіданні вченої ради (зліва на право: В.В. Брей, М.С. Слободяник, К.І. Патриляк)

Щиро переживав за перспективи розвитку нафтохімії на Україні, мріяв про створення нової кафедри, що готувала б нафтохіміків у Києві. Був розробником «Концепції розвитку нафтопереробки та нафтохімії в Україні на 1992-2010 роки».

Упродовж 1993–1996 рр був членом експертної ради з хімії ВАК України.

Завжди був активним учасником українських та міжнародних форумів та конференцій. Його гасло – «Не бійтесь дискусій, у них народжується істина».

Нагороджений трьома медалями, грамотами Урядової комісії з питань ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС, Почесною грамотою Президії НАН України, Грамотою Верховної Ради України.

За роботу «Нові каталізатори та гетерогенно-каталітичні процеси: розвиток наукових основ та використання в хімії, нафтохімії та енергетиці» у складі авторського колективу був удостоєний Державної премії України в галузі науки і техніки 2014 року.

Входив до київського товариства лемків. Підтримував контакти з Тернопільськими земляками. Ніколи не цурався свого коріння та селянського походження.

Поховано Казимира Івановича поруч із батьками в с. Гаї Розтоцькі на Тернопільщині. Односельці пам'ятають і гордяться своїм земляком. У бібліотеці будинку культури створено пам'ятний куточок про життя та наукові досягнення Казимира Івановича. У 2018 році на середній школі в с. Гаї Розтоцькі було встановлено меморіальну дошку Патриляку К.І., а через рік навчально-виховному комплексу «Загальноосвітня школа І-ІІІ ступенів – Дошкільний навчальний заклад» було присвоєно ім'я Казимира Патриляка.

У пам'яті колег та знайомих Казимир Іванович залишається вчителем-наставником, патріотом нафтохімії та науки загалом, висококваліфікованим фахівцем, високоєрудованою та щирою людиною.



Школа ім. Казимира Патриляка (с. Гаї Розтоцькі Тернопільської обл.)

Любов К. Патриляк, Анжела В. Яковенко

In memory of Professor Kazymyr I. Patrylak
(dedicated to 85th anniversary of birth)

Lyubov K. Patrylak, Anzhela V. Yakovenko

Kazymyr I. Patrylak is a Ukrainian scientist in the fields of petrochemistry and catalysis. He was born in a beautiful place in the Beskids (Poland) in a family of plowmen. After World War II, in the framework of the Visla operation, the family was moved to the USSR (vil. Gai Roztotski, Ternopil region). He passed school with good grades and got a place at Lviv Polytechnic Institute, where he got a degree in oil refining.

All his life, Kazymyr Ivanovych worked in the field of petrochemistry at the Academy of Sciences of Ukraine. During his scientific career, he held positions ranging from engineer to Head of Department. At the same time, he is remembered not just as a leader but first of all as a talented experimental chemist who made a range of setups for the implementation of a number of catalytic reactions with his own hands.

K. Patrylak was a Candidate in Chemical Sciences from 1969 and a Doctor of Sciences from 1986. He was a Professor of the National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”.

In 1970–1980, K.I. Patrylak proposed a non-equilibrium physico-chemical urea-inclusion-compounds-formation model that is based on the sign variable differences of the fundamental physico-chemical properties of urea in the bulk state and in the form of clusters in a wide temperature range. In 1986–1989, K.I. Patrylak took an active part in the liquidation of the Chornobyl nuclear power plant catastrophe.

K.I. Patrylak was the author of over 250 scientific works, including two monographs and 25 patents. In the memory of colleagues, Kazymyr Ivanovych remains a teacher-mentor, a patriot of petrochemistry and science in general, a highly qualified specialist, and a highly erudite and sincere person.

Зміст

Розвиток окислювального гетерогенного каталізу в Інституті сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України <i>Валерій О. Зажигалов</i>	1
Дослідження по гетерогенному кислотно-основному каталізу в Інституті сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України <i>Володимир В. Бреї</i>	31
Vapour phase Guerbet condensation of ethanol to 1-butanol on CsX zeolite <i>Lyubov K. Patrylak, Olexandra P. Pertko, Karina V. Valihura, Yulia G. Voloshyna</i>	50
Вплив механохімічної обробки суміші двох оксидів на базі TiO_2 на фізико-хімічні та фотокаталітичні властивості одержаних композитів в деградації метронідазолу <i>Олена В. Кізюн, Олена В. Сачук, Валерій О. Зажигалов, Людмила Й. Котинська</i>	60
The influence of mechanochemical and microwave modification on the properties of SnO_2 as photocatalyst <i>Mariia M. Samsonenko, Svitlana V. Khalameida</i>	73
Парофазне окиснення пропіленгліколь-метанольної суміші до метиллактату на CeO_2/Al_2O_3 каталізаторі <i>Михайло Є. Шаранда, Артур М. Милін, Олексій Ю. Зінченко, Володимир В. Бреї</i>	86
Розробка новітніх ресурсоефективних підходів до вирішення проблеми очистки нафтовмістних стічних вод <i>Олександр П. Хохотва, Олена І. Іваненко, Оксана М. Терещенко</i>	92
Одержання високоякісного антифрикційного мастила на базі модифікованої жирнокислотної сировини <i>Олексій О. Панейкін, Ірина О. Венгер, Лариса Ю. Бодачівська</i>	102
Fabrication of proton exchange membrane for non-humidified fuel cells based on polyimide Matrimid® and hydrophobic protic ionic liquid <i>Sergiy P. Rogalsky, Oksana P. Tarasyuk, Tetiana V. Cherniavska, Natalia V. Babkina, Oleg V. Dzhuzha, Olena V. Shybyryn, Stanislav M. Makhno</i>	112
До 70-річчя члена-кореспондента НАН України Світлани Микитівни Орлик	122
До 60-річчя члена-кореспондента НАН України Петра Євгеновича Стрижака	123
До 70-річчя члена-кореспондента НАН України Володимира Вікторовича Брея	124
Пам'яті професора М.М. Братичака	125
Пам'яті професора К.І. Патриляка (до 85-річчя з дня народження) <i>Любов К. Патриляк, Анжела В. Яковенко</i>	126
Зміст	134

Contents

Development of oxidation heterogeneous catalysis in Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine <i>Valery O. Zazhigalov</i>	1
Researches on heterogeneous acid-base catalysis in Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine <i>Volodymyr V. Brei</i>	31
Vapour phase Guerbet condensation of ethanol to 1-butanol on CsX zeolite <i>Lyubov K. Patrylak, Olexandra P. Pertko, Karina V. Valihura, Yulia G. Voloshyna</i>	50
Influence of mechanochemical treatment of a mixture of two oxides based on TiO ₂ on the physico-chemical and photocatalytic properties of the obtained composites in the degradation of metronidazole <i>Olena V. Kiziun, Olena V. Sachuk, Valery O. Zazhigalov, Liudmyla Yo. Kotynska</i>	60
The influence of mechanochemical and microwave modification on the properties of SnO ₂ as photocatalyst <i>Mariia M. Samsonenko, Svitlana V. Khalameida</i>	73
Vapor-phase oxidation of propylene glycol-methanol mixture to methyl lactate on CeO ₂ /Al ₂ O ₃ catalyst <i>Mykhailo E. Sharanda, Artur M. Mylin, Oleksii Yu. Zinchenko, Volodymyr V. Brei</i>	86
Development of new resource-efficient approaches to the solution of the problem of purification of naphtha local wastewater <i>Oleksandr P. Khokhotva, Olena I. Ivanenko, Oksana M. Tereshchenko</i>	92
Obtaining high-quality antifriction grease based on modified fatty acid raw materials <i>Oleksii O. Papeikin, Irina O. Venger, Larysa Yu. Bodachivska</i>	102
Fabrication of proton exchange membrane for non-humidified fuel cells based on polyimide Matrimid [®] and hydrophobic protic ionic liquid <i>Sergiy P. Rogalsky, Oksana P. Tarasyuk, Tetiana V. Cherniavska, Natalia V. Babkina, Oleg V. Dzhuzha, Olena V. Shybyryn, Stanislav M. Makhno</i>	112
To the 70th birthday of Professor Svitlana .M. Orlyk	122
To the 60th birthday of Professor Peter E. Strizhak	123
To the 70th birthday of Professor Volodymyr V. Brei	124
In memory of Professor Michael M. Bratychak	125
In memory of Professor Kazymyr I. Patrylak (dedicated to 85th anniversary of birth) <i>Lyubov K. Patrylak, Anzhela V. Yakovenko</i>	126
Contents	134

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 25.09.2023 р.
Формат 60×84/8, папір офс.
Друк цифровий.
Ум. друк. арк. . Тираж 100 екз.
Замовлення №