

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна праця
на правах рукопису

ПАВЛЮК АНАСТАСІЯ СЕРГІЇВНА

УДК 541.128.13

ДИСЕРТАЦІЯ

**ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОКИСНЕННЯ АРОМАТИЧНИХ
АЛЬДЕГІДІВ НА МІКРОГЕЛЕВИХ КАТАЛІЗАТОРАХ**

161 – Хімічні технології та інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ /Павлюк А.С./

Науковий керівник

Небесний Роман Володимирович, д.т.н., ст.досл.

Львів – 2025

АНОТАЦІЯ

Павлюк А.С. Основи технології окиснення ароматичних альдегідів на мікрогелевих каталізаторах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 161 «Хімічна технологія та інженерія» – Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів, 2025.

Дисертаційна робота присвячена розробленню основ технології окиснення ароматичних альдегідів в умовах гетерофазного середовища на мікрогелевих Se-вмісних каталізаторах. В роботі розглядаються процеси гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів з метою одержання індивідуальних продуктів або їх сумішей (ароматичні кислоти/фенольні сполуки). У роботі особливу увагу зосереджено на одержанні бензойної кислоти, зважаючи на зростаючий попит на цю сполуку, що цілком відповідає актуальним потребам сучасної промисловості. Основною сировинною базою для запропонованих технологій є бензальдегід та пероксид водню – доступні багатотоннажні продукти. Робота вирішує важливу науково-технічну проблему – створення основ технології гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів, яка ґрунтується на розробленні міжфазних каталізаторів, які підвищують ефективність перебігу реакції в умовах «вода-олія», завдяки стабілізації емульсії та високій каталітичній активності; при цьому каталізатори легко відділяються для повторного використання.

Виконано огляд науково-технічної літератури і наведено критичний аналіз методів та технологій одержання ароматичних кислот та інших фенольних сполук, а також підходів до розроблення каталізаторів гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів, сформульовано основні ідеї роботи. Показано, що проведення технологічного процесу в умовах гетерофазного середовища суттєво підвищує його ефективність завдяки полегшеному розділенню продуктів і реагентів, що, у свою чергу, значно спрощує очищення кінцевих сполук. Однак, основною перешкодою для таких реакцій є низька ефективність міжфазних

каталізаторів, що значно ускладнює впровадження гетерофазних процесів у промисловості. Визначено напрямки розроблення нових міжфазних каталізаторів реакцій гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів. На основі огляду науково-технічної літератури сформульовано мету та завдання роботи.

Описано методики синтезу мікрогелевих каталізаторів, аналіз їх фізико-хімічних характеристик та дослідження в каталітичних процесах. Ефективність синтезованих мікрогелевих каталізаторів одержання ароматичних кислот та фенольних сполук за реакцією гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів досліджували в реакторі періодичної дії. Фізико-хімічні характеристики мікрогелевих каталізаторів визначали за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (TEM), ІЧ-спектроскопії (FTIR), раман-спектроскопії, динамічного розсіювання світла (DLS). Поверхнево-активні властивості каталізаторів оцінювали шляхом вимірювання міжфазного натягу за допомогою методу тензіометрії; здатність модифікованих Se-вмісних мікрогелів стабілізувати емульсії досліджували методом конфокальної мікроскопії. Дослідження каталітичних властивостей розроблених Se-вмісних каталізаторів проводили в реакційному апараті з мішалкою. Аналіз продуктів реакцій здійснювали методом газової хроматографії (GC), хромато-масс-спектрометрії (GC-MS), ЯМР-спектроскопії (NMR) та ІЧ-спектроскопічного аналізу (FTIR).

Розроблено міжфазні каталізатори одержання ароматичних кислот та інших фенольних сполук в м'яких умовах (20 – 50 °C) за реакціями гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів. Розроблені каталітичні системи дозволяють з винятково високою селективністю (96,6 – 98,7 %) та виходом (85 – 97 %) одержувати бензойну кислоту та інші фенольні сполуки за температури реакції 20 – 50 °C в умовах гетерофазного середовища, що робить даний метод перспективним з огляду на економічну переваги.

Висока активність та селективність досягається за рахунок використання Se-вмісних каталізаторів, які іммобілізовані на мікрогель – інтерактивний полімерний матеріал, що може змінювати свої фізико-хімічні властивості

(ступінь набухання, гідродинамічний радіус частинки, розчинність) під дією температури.

Розроблення нових каталітичних систем базувалося на встановленні закономірностей роботи Se-вмісних каталізаторів, впливу морфології та вмісту селену на ефективність та активність мікрогелевих каталізаторів. Встановлено, що, завдяки тривимірній структурі та колоїдним властивостям, мікрогелеві каталізатори мають здатність рівномірно розподілятися на межі поділу фаз та забезпечувати необхідну площу контакту. Це сприяє кращому доступу реагентів до каталітичних центрів, що значно підвищує швидкість реакції, роблячи мікрогелі перспективними для застосувань в процесах, які передбачають гетерофазні умови.

Встановлено вплив технологічних параметрів здійснення процесу (температура, тривалість реакції, співвідношення органічного розчинника до води). Розроблені Se-вмісні мікрогелеві каталізатори є ефективними в широкому діапазоні співвідношень бензол/вода за м'яких умов реакції (низькі температури та атмосферний тиск). Співвідношення 4:1 забезпечує високу ефективність синтезу бензойної кислоти (97 % виходу при селективності її утворення 98,6 %), тоді як співвідношення 1:1 дозволяє одержати бензойну кислоту 85 % виходу при селективності 97,7 %, що є більш економічно вигідним, оскільки мінімізує використання органічного розчинника та спрощує його регенерацію.

Досліджено активність розроблених Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів у процесі окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти в різних органічних розчинниках. Встановлено, що зміна розчинника суттєво впливає на склад продуктів реакції та додатково синтезувати інші цінні сполуки, зокрема октилбензоат з виходом 23,3 %.

1. Досліджено процеси гетерофазного окиснення бензойного, анісового, вератрового та коричневого альдегідів з використанням мікрогелевих Se-вмісних каталізаторів. У результаті окиснення коричневого альдегіду отримано 11,6 % коричневої кислоти та 36,4 % гідрокумарину. Аналогічна реакція з анісовим альдегідом забезпечила вихід 18,0 % анісової кислоти та 42,2 % мехінолу. Для

вератрового альдегіду вдалося досягти 8,6 % вератрової кислоти та високого виходу 3,4-диметоксифенолу – 51,5 %.

2. Результати експериментальних досліджень підтверджують ефективність розроблених Se-вмісних мікрогелів у реакціях окиснення різних ароматичних альдегідів та демонструють їх потенціал у синтезі широкого спектру цінних органічних продуктів. Це відкриває перспективи подальшого використання таких каталітичних систем для створення інноваційних технологій у хімічній промисловості.

Показано, що за рахунок наявності полімерного носія активних центрів каталізатора (Se-груп) Se-вмісні каталізатори легко виділяються з реакційного об'єму. Проведені дослідження підтвердили можливість багаторазового використання Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів. Після трьох циклів окиснення зниження виходу бензойної кислоти не перевищувало 3 %, що свідчить про їхню стабільність і стійкість до дезактивації.

На основі виконаних експериментальних досліджень та теоретичних узагальнень створено основи технології одержання ароматичних кислот та фенольних сполук за реакціями гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів. Розроблено принципові технологічні схеми синтезу бензойної кислоти з виходом 76,6 % і селективністю 97,1 %, а також сумісного отримання анісової кислоти (вихід 33,5 %) та мехінолу (вихід 42,4 %).

Ключові слова: реакції окиснення, каталіз, гетерофазне середовище, бензойна кислота, пероксид водню, ароматичні альдегіди, ароматичні кислоти, фенольні сполуки, мікрогелеві каталізатори, Se-вмісні каталізатори, міжфазні каталізатори, кінетика.

SUMMARY

Pavliuk A.S. Fundamentals of Aromatic Aldehydes Oxidation Technology on Microgel Catalysts. – Qualification scientific work as a manuscript.

Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences in specialty 161 "Chemical Technology and Engineering" – Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2025.

This dissertation is devoted to the development of fundamental principles for the oxidation technology of aromatic aldehydes in a heterogeneous environment using Se-containing microgel catalysts. The study examines the processes of heterogeneous oxidation of aromatic aldehydes to obtain individual products or their mixtures (aromatic acids/phenolic compounds). Special focus is given to the production of benzoic acid due to its increasing demand, which aligns with the current needs of modern industry. The primary raw materials used in the proposed technologies are benzaldehyde and hydrogen peroxide – available and environmentally safe bulk products.

The research addresses a significant scientific and technical problem: the creation of fundamental technologies for the heterogeneous oxidation of aromatic aldehydes, based on the development of interfacial catalysts that enhance reaction efficiency in “water-oil” systems by stabilizing emulsions and ensuring high catalytic activity. These catalysts can also be easily recovered for reuse.

A review of scientific and technical literature is presented, along with a critical analysis of methods and technologies for obtaining aromatic acids and other phenolic compounds, and approaches to the development of catalysts for the heterogeneous oxidation of aromatic aldehydes. The main ideas of the research are formulated. It is shown that carrying out the technological process in a heterogeneous environment significantly improves its efficiency due to the simplified separation of products and reactants, which in turn facilitates the purification of final compounds. However, the main limitation of such reactions is the low efficiency of interfacial catalysts, which hinders the industrial application of heterogeneous processes. Directions for

developing new interfacial catalysts for these reactions are defined. The research goal and objectives were formulated based on a comprehensive literature review.

The methodologies for synthesizing microgel catalysts are described, along with analyses of their physicochemical properties and catalytic performance. The effectiveness of the synthesized microgel catalysts in obtaining aromatic acids and phenolic compounds through the heterogeneous oxidation of aromatic aldehydes was studied in a batch reactor. The physicochemical characteristics of the catalysts were determined using transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, and dynamic light scattering (DLS). Surface-active properties were evaluated by measuring interfacial tension using tensiometry, and the ability of Se-containing microgels to stabilize emulsions was assessed via confocal microscopy. Catalytic properties were examined in a stirred reactor. Reaction products were analyzed using gas chromatography (GC), gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS), nuclear magnetic resonance (NMR), and infrared spectroscopy (FTIR).

Interfacial catalysts were developed for obtaining aromatic acids and other phenolic compounds under mild conditions (20 – 50 °C) via heterogeneous oxidation reactions. The designed catalytic systems enable the production of benzoic acid and other phenolic compounds with exceptionally high selectivity (96.6 – 98.7%) and yield (85 – 97%) at reaction temperatures of 20 – 50 °C in a heterogeneous medium, making the method economically and ecologically advantageous.

High activity and selectivity are achieved through the use of Se-containing catalysts immobilized on a microgel – an interactive polymeric material capable of changing its physicochemical properties (degree of swelling, hydrodynamic radius, solubility) in response to temperature.

The development of new catalytic systems was based on understanding the mechanisms of Se-containing catalyst action, and the influence of morphology and selenium content on microgel catalyst efficiency and activity. Due to their three-dimensional structure and colloidal properties, the microgel catalysts distribute evenly at the phase boundary and provide sufficient contact area, enhancing reactant access to

catalytic centers and significantly accelerating the reaction rate, making microgels promising for heterogeneous processes.

The influence of process parameters (temperature, reaction time, organic solvent to water ratio) was investigated. The developed Se-containing microgel catalysts are effective over a wide range of benzene/water ratios under mild reaction conditions (low temperature and atmospheric pressure). A 4:1 ratio ensured a 97% yield of benzoic acid with 98.6% selectivity, while a 1:1 ratio gave 85% yield with 97.7% selectivity – more economically favorable due to reduced solvent use and easier recovery.

The catalytic activity of the developed catalysts was also studied for the oxidation of benzaldehyde to benzoic acid in different organic solvents. It was found that the solvent significantly affects the product composition, allowing the additional synthesis of valuable compounds, such as octyl benzoate with a 23.3% yield.

The heterogeneous oxidation of benzoic, anisic, veratric, and cinnamic aldehydes using Se-containing microgel catalysts was studied. The oxidation of cinnamic aldehyde resulted in 11.6% cinnamic acid and 36.4% hydroxycoumarin. A similar reaction with anisic aldehyde gave 18.0% anisic acid and 42.2% mequinol. For veratric aldehyde, 8.6% veratric acid and a high 51.5% yield of 3,4-dimethoxyphenol were achieved.

Experimental results confirm the effectiveness of the developed Se-containing microgels in the oxidation of various aromatic aldehydes and demonstrate their potential for synthesizing a broad range of valuable organic products. This opens up prospects for their use in developing innovative technologies in the chemical industry.

It was shown that the Se-containing catalysts, due to their polymeric carrier with active Se-groups, can be easily separated from the reaction medium. Reusability tests confirmed their stability, with less than a 3% decrease in benzoic acid yield after three oxidation cycles.

Based on experimental results and theoretical generalizations, the fundamentals of a technology for producing aromatic acids and phenolic compounds through heterogeneous oxidation of aromatic aldehydes were developed. Process flow diagrams for benzoic acid synthesis with a yield of 76.6% and selectivity of 97.1%,

and for the co-production of anisic acid (33.5% yield) and mequinol (42.4% yield), were proposed.

Keywords: oxidation reactions, catalysis, heterogeneous media, benzoic acid, hydrogen peroxide, aromatic aldehydes, aromatic acids, phenolic compounds, microgel catalysts, selenium-containing catalysts, interfacial catalysts, and reaction kinetics.

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus та Web of Science)

1. **Pavliuk A.**, Fiukowski O., Wagner J., Kharandiuk T., Ivasiv V., Nebesnyi R., Schnakenberg U., Pich A. (2025). Selenium-modified microgels as interfacial catalysts for the heterophase oxidation of aromatic aldehydes. *Reaction Chemistry and Engineering*, 10, 782–789. doi.org/10.1039/D4RE00516C
(Scopus) Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.
2. **Pavliuk A.**, Ivasiv V., Nebesnyi R. (2025). Advances in heterogenization of catalysts for fine organic synthesis via catalytic oxidation in liquid medium: a review. *Chemistry & chemical technology*, 19 (1), 117–130. doi.org/10.23939/chcht19.01.117
(Scopus) Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

Статті у наукових фахових виданнях України

3. **Павлюк А.**, Івасів В., Небесний Р. (2024). Каталітичне окиснення ароматичних альдегідів на Se-модифікованих мікрогелях. *Каталіз та нафтохімія*, 35, 32-40. doi.org/10.15407/kataliz2024.35.032.
Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.
4. **Pavliuk A.**, Kharandiuk T., Maykova S., Ivasiv V., Nebesnyi R. (2024). Study of Se-based microgel catalyst for heterophase benzaldehyde oxidation. *Chemistry, technology and application of substances*, 7 (1), 66-70. doi.org/10.23939/ctas2024.01.066.
Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

Патент

5. Патент України на корисну модель № 159152, Україна МПК C07C63/06 B01J27/02 B01J35/00 B01J37/00 C07B33/00 C08J3/24. Спосіб одержання бензойної кислоти в гетерофазних умовах з використанням Se-вмісного мікрогелевого каталізатора / Павлюк А. С., Небесний Р.В., Івасів В.В; заявник Національний університет «Львівська політехніка». – №u202405132; заявл. 30.10.2024; опубл. 30.04.2025, Бюл. №18.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

Тези доповідей та матеріали конференцій

6. Roman Nebesnyi, **Anastasia Pavliuk**, Kok Hui Tan, Tetiana Kharandiuk, Volodymyr Ivasiv, Andrij Pich. Se-driven microgel catalysts for oxidation processes // 3rd International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering” (Lviv, Ukraine, June 21 – 24, 2021). – 2021. – P. 102 – 104. doi.org/10.23939/cte2021.01

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

7. Roman Nebesnyi, Tetiana Kharandiuk, **Anastasiya Pavliuk**, Volodymyr Ivasiv, Kok-Hui Tan, Andrij Pich. Selenium-modified microgel catalysts for low temperature unsaturated aldehydes oxidation // Zjazd Naukowy PTChem (Lublin, Poland, 11 – 16 wrzesnia, 2022). – 2022. – P. 601.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

8. R. Nebesnyi, T. Kharandiuk, **A. Pavliuk**, V. Ivasiv, K.H. Tan, A. Pich. Selenium-modified Microgels as Bio-inspired Catalysts for Unsaturated Aldehydes Oxidation // 84th Prague Meetings on Macromolecules Frontiers of polymer Colloids from

Synthesis to Macro-Scale and Nano-Scale Applications. Book of Abstracts (Prague, July 24 – 28, 2022). – 2022. – P. 114.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

9. **Anastasia Pavliuk**, Oliver Fiukowski, Tetiana Kharandiuk, Volodymyr Ivasiv, Roman Nebesnyi, Andrij Pich. Se-driven microgel catalysts for oxidation processes // 4th International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering” (Lviv, Ukraine, June 26 – 29, 2023). – 2023. – P. 155–156.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

10. **Pavliuk A.**, Kharandiuk T., Ivasiv V., Nebesnyi R. Se-based microgel as a catalyst for heterophase benzaldehyde oxidation // XII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазовій промисловості та нафтохімії» (APGIP-12) (м. Львів, 20 – 24 травня 2024 р.). – 2024. – С. 112–115.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

11. **Pavliuk A.**, Fiukowski O., Wagner J., Ivasiv V., Nebesnyi R., Schnakenberg U., Pich A. Interfacial Oxidation Reactions Catalyzed by Se-containing Microgels at Mild Conditions // 12th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2024 (Uzgorod, Ukraine, August 21-24, 2024). – 2024. – P. 25.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

12. **A. Pavliuk**, O. Fiukowski, J. Wagner, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, U. Schnakenberg, A. Pich. Interfacial Microgel Catalysts for Fine Control of Oxidation Reactions // 4th International Conference on Innovative Materials and NanoEngineering (IMNE'2024) (Dovgoluka, Ukraine, September 13-16, 2024). – 2024. – P. 1–4.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1.	25
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	25
1.1. Промислові та перспективні методи каталітичного одержання ароматичних карбонових кислот	25
1.2. Перспективи розвитку технологій окиснення ароматичних сполук....	29
1.3. Мікрогелеві каталізатори: специфіка, переваги і перспективи застосування.....	37
РОЗДІЛ 2.	45
МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	45
2.1 Методика синтезу Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів.....	45
2.2. Методика визначення фізико-хімічних характеристик каталізаторів	49
2.3. Методика визначення каталітичної активності	50
2.4. Методики аналізу продуктів реакцій	51
2.5. Розрахунок параметрів реакцій	52
2.6 Об'єкти досліджень	53
РОЗДІЛ 3.	59
РОЗРОБЛЕННЯ МІКРОГЕЛЕВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ГЕТЕРОФАЗНОГО СИНТЕЗУ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ.....	59
3.1. Розроблення Se-вмісних каталізаторів у процесі окиснення бензальдегіду пероксидом водню.....	59
3.1.1. Порівняння Se-вмісних сполук як каталізаторів процесу гетерофазного окиснення бензойного альдегіду до бензойної кислоти .	59
3.1.2. Вплив морфології мікрогелевих каталізаторів на їх ефективність в процесі синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду	66

3.1.3. Вплив вмісту Se в мікрогелевому каталізаторі на його ефективність в процесі синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду	72
3.2. Вибір технологічних параметрів синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду з використанням мікрогелевого каталізатора B1.5Se2.0.....	74
3.2.1. Вплив концентрації окисника на параметри синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі B1.5Se2.0	75
3.2.2. Вплив температури реакції на параметри синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі B1.5Se2.0	77
3.2.3. Вплив тривалості реакції на параметри синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі B1.5Se2.0	78
3.2.4. Вплив співвідношення органічний розчинник/вода на параметри синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі B1.5Se2.0	80
3.3. Дослідження процесу гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі iSe.....	84
3.3.1. Вплив температури реакції на параметри синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі iSe	85
3.3.2. Вплив тривалості реакції на параметри синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі iSe	86
3.3.3. Вплив співвідношення органічний розчинник/вода на параметри синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі iSe.....	88

3.4. Висновки до розділу	90
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ Se-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ	
ГЕТЕРОФАЗНОГО СИНТЕЗУ АРОМАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ	92
4.1. Гетерофазне окиснення бензальдегіду пероксидом водню на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах в різних органічних розчинниках	92
4.2. Гетерофазне окиснення інших ароматичних альдегідів пероксидом водню на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах.....	96
4.3. Порівняння Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів процесів окиснення ароматичних альдегідів.....	102
4.4. Рециркуляція Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів	109
4.5. Висновки до розділу	111
РОЗДІЛ 5. ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ГЕТЕРОФАЗНОГО СИНТЕЗУ	
БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ НА МІКРОГЕЛЕВОМУ КАТАЛІЗАТОРІ iSe	114
5.1. Кінетичні закономірності процесу одержання бензойної кислоти за реакцією гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню в присутності мікрогелевого каталізатора iSe	114
5.2. Оптимізація процесу одержання бензойної кислоти за реакцією гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню в присутності мікрогелевого каталізатора iSe	119
5.3. Принципова технологічна схема процесу одержання бензойної кислоти за реакцією гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню	122
5.4. Принципова технологічна схема процесу одержання анісової кислоти та мехінолу за реакцією гетерофазного окиснення анісового альдегіду пероксидом водню.....	126
ВИСНОВКИ	129
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	132

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

T	температура, K
X	конверсія, %
S	селективність, %
Y	вихід, %
ГДР	гідродинамічний радіус
k	константа швидкості реакції
Rh	гідродинамічний радіус, нм
W _i	швидкість реакції, моль/дм ³ ·с або моль/м ² ·с
E _a	енергія активації
BIS (МБА)	N,N'-метиленбіс(акриламід)
PVCL	полівінілкапролактам
PNIPAAm	полі(N-ізопропілакриламід)
X-linker	біс (11-акрилоїлоксиундецил) диселенід
NIPAm	полі(N-ізопропілакриламід)
AMPA	α-аміно-3-гідрокси-5-метил-4-ізоксазолпропіонова кислота
ACMA	2,2'-азобіс[N-(2-карбоксиетил)-2-метилпропіонамідін]
ADIBA	2,2'-азобіс(N,N'-диметиленизобутірамідін) гідрохлорид
BAC	N,N-біс(акрилоїл)цистамін
PEGDA	поліетиленгліколь діакрилат
ДФДС	дифенілдиселенід
VPTT	температура фазового переходу в об'ємі

Rh	гідродинамічний радіус, нм
γ	міжфазний натяг, мН/м
CAGR	складений середньорічний темп зростання
GPx	глутатіонпероксидази
GSSG	окислений глутатіон
E-Se-SG	селененілсульфід
LCST	нижня критична температура змішування
ПАР	поверхнево-активні речовини
БК	бензойна кислота
БА	бензальдегід
кат	каталізатор

ВСТУП

Актуальність теми. Ароматичні кислоти та їх похідні є цінними продуктами хімічної промисловості і відіграють важливу роль як у багатотоннажних виробництвах, так і в тонкому органічному синтезі. Вони знаходять застосування в харчовій та косметичній галузі, фармацевтиці, для синтезу барвників, пестицидів, фунгіцидів тощо. Очікується, що попит на ароматичні кислоти та їх похідні й надалі зростатиме як на національному, так і на глобальному рівнях, зумовлюючи стабільний розвиток відповідних ринків. У 2024 році обсяг світового ринку бензойної кислоти становив понад 3 млн. тонн, і за прогнозами зростатиме із середньорічним темпом (CAGR) 7,5 % у період з 2025 по 2030 роки. Така динаміка підтверджує привабливість інвестицій у вдосконалення та розвиток технологій синтезу ароматичних кислот.

Традиційним методом одержання ароматичних кислот є окиснення ароматичних сполук (альдегідів або спиртів). Проте, існуючі промислові методи окиснення ароматичних альдегідів мають ряд суттєвих недоліків. Це, зокрема, використання традиційних окисників (перманганат калію, хромати та інші сполуки перехідних металів) та проведення процесу при високих температурах і тиску. Застосування жорстких умов реакції призводить до утворення токсичних побічних продуктів та зниження селективності реакцій, підвищує енергетичні витрати та вимагає корозійностійкого обладнання, що значно збільшує собівартість виробництва. Додатковою складністю є відсутність стабільних каталізаторів із високою активністю, селективністю та можливістю багаторазового використання без втрати властивостей.

Перспективною заміною традиційних окисників є пероксид водню, оскільки при його розкладанні утворюються лише вода та кисень. Завдяки своїй ефективності, екологічності та доступності, пероксид водню є одним із найперспективніших окисників у хімічному синтезі та промислових процесах. Проте, ароматичні альдегіди та кислоти нерозчинні у воді, тому перехід до використання пероксиду водню, як альтернативного окисника, вимагає

реалізації процесу в гетерогенному середовищі. У таких випадках застосування двофазних систем типу «вода-олія» може значно підвищити ефективність процесу з точки зору легшого розділення продуктів і реагентів та спрощення їх подальшого очищення. Однак, основною перешкодою для таких реакцій є низька ефективність міжфазних каталізаторів, що значно ускладнює впровадження гетерофазних процесів у промисловості. Вирішенням цієї проблеми є розроблення міжфазних каталізаторів, які підвищують ефективність перебігу реакції в умовах «вода-олія», завдяки стабілізації емульсії та високій каталітичній активності.

Отже, створення міжфазних каталізаторів процесів окиснення, які забезпечують високу активність при низьких температурах, легко відділяються і придатні для повторного використання, та розроблення основ технології одержання ароматичних кислот гетерофазним окисненням ароматичних альдегідів з використанням таких каталізаторів є актуальною задачею.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертації відповідає науковому напрямку кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» – «Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів і полімерів»; дисертаційна робота виконана в межах міжнародного гранту Фондації Фольксваген "Біоінспіровані Se-вмісні мікрогелеві каталізatori для процесів окиснення" (номер НДР A115859) та в межах виконання завдань перспективного плану розвитку наукового напрямку «Технічні науки» у Національному університеті «Львівська політехніка» (номер держреєстрації 0124U003382).

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є розроблення основ технології гетерофазного окиснення ароматичних сполук (альдегідів) на мікрогелевих каталізаторах.

Для досягнення мети роботи потрібно було вирішити такі завдання досліджень:

- розробити ефективні міжфазні каталізатори процесу гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти;
- встановити оптимальні технологічні параметри здійснення процесу гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти;
- визначити ефективність розроблених каталізаторів у процесах гетерофазного окиснення інших ароматичних альдегідів до відповідних ароматичних карбонових кислот та їх похідних;
- створити кінетичну модель процесу окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти, виконати оптимізацію процесу;
- розробити принципову технологічну схему процесу каталітичного гетерофазного синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду.

Об'єкт досліджень – гетерофазне окиснення ароматичних альдегідів.

Предмет досліджень – гетерофазне окиснення ароматичних альдегідів на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах з міжфазними властивостями.

Методи дослідження. Дослідження каталітичних властивостей розроблених Se-вмісних каталізаторів проводили в реакційному апараті з мішалкою. Аналіз продуктів реакцій здійснювали методом газової хроматографії (GC), хромато-масс-спектрометрії (GC-MS), ЯМР-спектроскопії (NMR) та ІЧ-спектроскопічного аналізу (FTIR). Фізико-хімічні характеристики каталізаторів визначали за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (TEM), ІЧ-спектроскопії (FTIR), раман-спектроскопії, динамічного розсіювання світла (DLS). Поверхнево-активні властивості каталізаторів оцінювали шляхом вимірювання міжфазного натягу за допомогою методу тензіометрії; здатність модифікованих Se-вмісних мікрогелів стабілізувати емульсії досліджували методом конфокальної мікроскопії.

Наукова новизна одержаних результатів.

На основі систематичних досліджень встановлено закономірності впливу складу та будови Se-вмісних мікрогелів, які поєднують властивості сурфактантів та каталізаторів, на технологічні показники процесів гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів. При цьому вперше:

- Встановлено, що розроблені Se-вмісні каталізатори B1.5Se2.0 та iSe для гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти на основі мікрогелевих полімерних носіїв полівінілкапролактаму (PVCL) та полі(N-ізопропілакриламід) (PNIPAm) завдяки своїй тривимірній добрепроникній структурі та поверхневими властивостям здатні відмінно стабілізувати емульсії, рівномірно розподілятися на межі фаз і забезпечувати ефективний контакт реагентів, а тому володіють суттєво вищою каталітичною активністю порівняно з низькомолекулярними Se-вмісними каталізаторами окиснення ароматичних альдегідів.
- Показано, що активність Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів залежить від їх поверхнево-активних властивостей (здатності понижувати поверхневий натяг реакційної суміші) та морфології, яка в свою чергу визначається густиною зшивки мікрогелю та гідродинамічним радіусом частинок мікрогелю; найвищу ефективність мікрогелевих каталізаторів одержано за оптимальних значеннях гідродинамічного радіусу частинок мікрогелевого каталізатора, що не перевищує 120 нм, та концентрації зшиваючого агенту 1,5 %.
- Встановлено, що морфологія мікрогелевих каталізаторів (гідродинамічний радіус та щільність зшивання) контролюється вмістом зшиваючих агентів та тривалістю синтезу каталізатора і суттєво впливає на каталітичну активність Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів.
- Показано, що заміна полімерної основи та Se-вмісного каталітично-активного фрагменту каталізатора впливає на його каталітичні властивості, при цьому каталізатор на основі полі(N-ізопропілакриламід) показує вищу активність при збільшених кількостях води в реакційній суміші, порівняно з мікрогелевим каталізатором на основі полівінілкапролактаму, що в основному пов'язано з його кращими поверхнево-активними властивостями в умовах реакції.
- Виявлено, що природа розчинника суттєво впливає на ефективність каталізаторів у гетерофазному окисненні бензальдегіду до бензойної

кислоти за рахунок різної здатності розроблених каталізаторах до диспергування в різних розчинниках, при цьому змінюється склад продуктів реакції.

- Визначено кінетичні та активаційні параметри реакції гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти, запропоновано кінетичні рівняння перетворення бензальдегіду та утворення бензойної кислоти, на основі яких розроблено кінетичну модель реакції.

Практичне значення одержаних результатів.

- Розроблено основи технології гетерофазного окиснення бензальдегіду екологічно безпечним окисником – пероксидом водню в присутності Se-вмісних мікрогелів, які поєднують властивості сурфактантів та каталізаторів, що дозволяє ефективно здійснювати гетерофазні реакції без використання додаткових поверхнево-активних речовин; полімерна природа розроблених каталізаторів дозволяє ефективно відділяти та повторно використовувати каталізатори без втрати активності за рахунок їх здатності до агрегації під впливом температури чи ряду органічних розчинників.
- Встановлено, що мікрогелевий ізоселенозольний каталізатор дозволяє одержувати бензойну кислоту в середовищі толуол:вода у співвідношенні 4:1 при селективності її утворення 98,6 % та виході 97 % за температури 50 °C та тривалості процесу 8 год.; при співвідношенні толуол:вода 1:1 мікрогелевий ізоселенозольний каталізатор дозволяє одержувати бензойну кислоту з виходом 85 % при селективності 97,7 %, що зменшує кількість використовуваного органічного розчинника та спрощує його регенерацію; з точки зору максимальної продуктивності за оптимальної тривалості процесу 6,1 год. на ізоселенозольному каталізаторі iSe вихід бензойної кислоти без врахування рециркуляції непрореагованих реагентів становить 76,6 % при селективності її утворення 97,1 %.

- Показано, що мікрогелевий ізоселеназольний каталізатор (iSe) демонструє високу ефективність навіть за температури реакції 20 °C і забезпечує вихід бензойної кислоти 51,1 % при селективності її утворення 95 %, що демонструє високий потенціал його застосування в процесах тонкого органічного синтезу.
- Встановлено, що заміною розчинника можна впливати на склад продуктів реакції і сумісно синтезувати цінні продукти, зокрема, при проведенні процесу в середовищі 1-октанол/вода у співвідношенні 4:1 при температурі 50 °C з використанням ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора iSe одержано бензойну кислоту з високим виходом 91,8 %, а також октилбензоат з виходом 7,6 % (сумарний вихід цільових продуктів 99,4 %).
- Показано, що ізоселеназольний мікрогелевий каталізатор (iSe) є ефективним в процесах гетерофазного окиснення широкого ряду ароматичних альдегідів, зокрема коричневого, анісового та вератрового, забезпечуючи сумісний синтез цінних продуктів; при окисненні коричневого альдегіду при 50 °C в середовищі толуол/вода у співвідношенні 1:1 отримано коричну кислоту з виходом 11,6 % та гідрокумарин з виходом 36,4 %, окисненням анісового альдегіду одержано анісову кислоту та мехінон (вихід 18,0 % та 42,2 % відповідно), окисненням вератрового альдегіду – вератрову кислоту та 3,4-диметоксифенол (вихід 8,6 % та 51,5 % відповідно).
- Результати випробовувань зразків каталізаторів, проведених на ТОВ «ТЕХНОЛОДЖІ МУВМЕНТ» (м. Калущ, Івано-Франківська обл.), підтверджують їх високу ефективність у процесах гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів; розроблені каталітичні системи рекомендовані до промислового використання.

Особистий внесок здобувача. Автор роботи особисто здійснила аналіз літературних джерел, виконала всі експериментальні дослідження та провела

обробку й узагальнення отриманих результатів. Постановка мети, обговорення результатів дослідження і формулювання основних положень та висновків дисертації, написання статей та тез доповідей на конференціях проводилось спільно з науковим керівником д.т.н., ст.досл. Небесним Р.В. та д.т.н., с.н.с. Івасівим В.В.

Експериментальні результати, одержані автором, є найважливішою складовою опублікованих наукових праць, в яких викладено результати дисертації. Синтез і дослідження фізико-хімічних властивостей Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів виконано у співпраці з професором А. Піхом (Prof. Dr. Andrij Pich) та О. Ф'юковскі (Oliver Fiukowski), Рейнсько-Вестфальський технічний університет Аахена, DWI Інститут інтерактивних матеріалів імені Лейбніца (RWTH Aachen University, DWI Leibniz Institute for Interactive Materials), м. Аахен, Німеччина.

Внесок автора у вирішення питань, що виносяться на захист, є основним.

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати дисертаційної роботи обговорені на:

Публікації. За результатами експериментальних досліджень опубліковано 12 наукових праць: 4 статі, з яких 2 статті у виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus, 7 матеріалів доповідей на наукових конференціях та 1 патент України на корисну модель.

Об'єм та структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів основної частини, висновків, списку використаних літературних джерел та 3 додатків. Дисертаційну роботу викладено на 152 сторінках. Які містять 46 рисунків і 8 таблиці; список використаних літературних джерел 100 найменувань; 3 додатків на 11 сторінках.

РОЗДІЛ 1.

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Промислові та перспективні методи каталітичного одержання ароматичних карбонових кислот

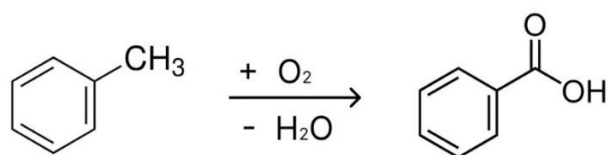
Процеси окиснення мають ключове значення у хімічній промисловості, фармацевтиці та харчовій галузі ¹. Вони забезпечують синтез широкого спектру хімічних сполук, необхідних для промислового та комерційного використання. В тонкому органічному синтезі ці процеси дозволяють отримувати продукти з високою доданою вартістю, наприклад, процес окиснення гідроксиметилфурфуролу до 2,5-фурандікарбоксильної кислоти, гліцеролу до мезоксалової кислоти або толуолу до бензойної кислоти ^{2 3}.

Окиснення спиртів та альдегідів до карбонових кислот є однією з фундаментальних реакцій органічного синтезу, що має велике значення у хімічній промисловості завдяки їхній універсальності та широкому спектру застосувань ⁴. Серед них, особливу увагу привертають ароматичні альдегіди та відповідні кислоти, які є важливими компонентами у виробництві фармацевтичних препаратів, барвників, агрохімікатів та харчових добавок.⁵.

Розглянемо детальніше приклади одержання ароматичних кислот:

Одержання ароматичних кислот із використанням каталізаторів на основі перехідних металів

Одним із найпоширеніших промислових процесів отримання бензойної кислоти є її синтез каталітичним окисненням толуолу молекулярним киснем повітря. Цей метод вперше був впроваджений у промислове виробництво в Німеччині в 1940-х роках і залишається актуальним завдяки своїй простоті та ефективності. Сучасний процес здійснюється у присутності каталізатора – розчиненого у толуолі нафтенату кобальту, за температури 100 – 150 °C і тиску близько 3 атм ⁶.



Проте, цей метод має низку недоліків. Використання нафтенату кобальту створює труднощі у відділенні та повторному використанні каталізатора. Крім того, процес супроводжується утворенням побічних продуктів, таких як бензальдегід, що вимагає додаткових стадій очищення кінцевого продукту та збільшує виробничі витрати. Ще одним недоліком є висока корозійна активність реакційного середовища, що обумовлює необхідність використання спеціальних матеріалів для реакторів і обладнання та підвищує капітальні витрати.

Відомим прикладом промислового одержання ароматичних кислот є процес рідкофазного окиснення ароматичних альдегідів, описаний у патенті US6670502, з використанням каталітичної системи на основі органічних солей кобальту і цирконію в середовищі водного розчину оцтової кислоти ⁷. Реакція проводиться в діапазоні температур 90 – 150 °C і при тиску нижче 10 атм. Каталітична система складається з кобальту та цирконію у співвідношенні приблизно 1:0,3. У лабораторних умовах реакція показує високий теоретичний вихід ароматичних кислот, досягаючи понад 90 %, наприклад, при окисненні р-ксилолу. Проте основними недоліками процесу для промислового впровадження є тривалий індукційний період реакції (до 5 годин при низькому тиску), що знижує загальну продуктивність, а також необхідність утилізації великої кількості газів, як побічних продуктів, що утворюються у процесі окиснення.

Рідкофазне окиснення м-ксилолу для отримання ізофталевої кислоти описано у патенті US9199906B2 та передбачає проведення реакції в середовищі водного розчину оцтової кислоти за температури 145 – 175°C і тиску до 12,5 атм ⁸. Як каталізатор використовується система, що включає кобальт, марганець, бром і цирконій. Як окисник використовують кисень, який подається у вигляді кисневмісного газу, наприклад, повітря. Вихід ізофталевої кислоти характеризується низьким вмістом побічних продуктів, таких як 3-

карбоксибензальдегід (до 1 – 3 ваг.%), що свідчить про високу ефективність процесу. Проте недоліками для промислового впровадження є висока вартість каталізаторів, необхідність регенерації розчинника та каталізатора, корозійність середовища (через бром і оцтову кислоту), а також утворення оксидів вуглецю, що потребує додаткового очищення газових викидів.

Окиснення ароматичних альдегідів до відповідних кислот продемонстровано в патенті WO2001053246A1 ⁹. Умови проведення процесу передбачають використання водного середовища, у якому відбувається реакція за участю гетерогенного каталізатора на основі оксиду марганцю (MnO_2). Реакція здійснюється при температурах у діапазоні 80 – 120 °C і атмосферному тиску з використанням повітря або чистого кисню як окисника. Каталізатор забезпечує стабільну конверсію субстратів і виходи кислот на рівні 85 – 90%. Однак для промислового впровадження цього процесу можна виділити наступні обмеження, а саме: каталізатори на основі MnO_2 можуть піддаватися дезактивації під час реакції через зміну ступеня окиснення марганцю, що обмежує тривалість їх експлуатації; селективність процесу дуже чутлива до умов його здійснення, що потребує постійного контролю умов, таких як температура і концентрація реагентів та підвищує складність реалізації в масштабах промислового виробництва.

Одержання ароматичних кислот із використанням каталізаторів на основі благородних металів

Процес, описаний у патенті US9394223B2, передбачає одержання ароматичних карбонових кислот із використанням каталізаторів на основі благородних металів. Зокрема, застосовуються каталізатори, що містять золото, платину, рутеній, іридій або ванадій, а також їх оксиди. ¹⁰. Процес здійснюють при температурі в межах від 200 до 400 °C і тиску 14 – 105 атм. Джерелом кисню є повітря або пероксид водню (H_2O_2). Каталізатори, такі як рутеній на носії з титанової рутилової матриці демонструють високу активність і селективність, забезпечуючи конверсію 4-карбоксибензальдегіду в терефталеву кислоту на рівні 90 %. Серед недоліків даного процесу можна виділити значні витрати,

пов'язані з використанням дорогоцінних каталізаторів, необхідність їх періодичної регенерації, а також високі енергетичні витрати, обумовлені вимогами до жорстких умов проведення процесу. Крім того, утворення побічних продуктів, таких як бензойна кислота та оксиди вуглецю, може знижувати загальну селективність і економічну ефективність процесу. Такі фактори суттєво ускладнюють масштабування цього методу до промислового рівня, підвищуючи технічну складність і вплив на навколишнє середовище, що ставить під сумнів його економічну і екологічну доцільність.

Біокаталітичне одержання ароматичних кислот

З урахуванням обмежень і перспектив існуючих методів синтезу ароматичних кислот особливо актуальним стає розроблення процесів, які забезпечують оптимальний баланс між ефективністю, селективністю та екологічною безпекою. На противагу класичним хімічним методам синтезу постає метод біокаталітичного одержання ароматичних сполук, який є перспективним завдяки м'яким умовам реакцій і високій селективності ферментів (трансфераз, ліаз, оксидоредуктаз) ^{11 12 13}. Метод забезпечує мінімізацію відходів і токсичних побічних продуктів, проте його обмежують вузькі умови реакцій, складність масштабування та висока вартість ферментів ¹⁴.

Отже, аналіз існуючих промислових методів одержання ароматичних кислот окисненням ароматичних альдегідів виявив низку спільних недоліків, які обмежують їх ефективність та економічну доцільність. Однією з основних проблем існуючих методів є використання традиційних окисників, таких як перманганат калію, хромати та інші сполуки перехідних металів, що призводить до утворення значної кількості токсичних побічних продуктів і вимагає проведення реакцій в агресивних умовах. Високі температури, що використовуються у процесах окиснення, негативно впливають на селективність реакції та призводять до підвищення енергетичних витрат ¹⁵. Крім того, такі умови потребують використання корозійностійкого обладнання, що додатково підвищує собівартість виробництва ¹⁶. Ще однією значущою проблемою є відсутність ефективних каталізаторів, які б забезпечували не лише високу

активність і селективність, але й легкість відокремлення від реакційної суміші для багаторазового використання без втрати каталітичних властивостей ¹⁷.

1.2. Перспективи розвитку технологій окиснення ароматичних сполук

Перспективним напрямом удосконалення процесів окиснення є розробка інноваційних каталізаторів багаторазового використання, які забезпечують перебіг реакцій у м'яких умовах, зберігаючи водночас високу ефективність і селективність процесу ^{18 19}.

До каталізаторів багаторазового використання перш за все відносяться традиційні тверді каталізатори, а також гетерогенізовані каталізатори (активні компоненти каталізатора наносяться на полімерні чи неорганічні частинки носія нано чи мікророзмірів). У дослідженні Дімітраторос та інш. представлено приготування нанокристалічних каталізаторів Au-Pd на носії TiO₂ та вуглецю з використанням методу золь-імобілізації з трьома способами приготування ²⁰. Каталізатори були протестовані в реакції окиснення бензилового спирту без розчинника. Серед основних недоліків біметалевих каталізаторів Au-Pd можна виділити чутливість до термічної обробки, особливо для каталізаторів на вуглецевій основі, які втрачають активність у 10 разів через спікання після прожарювання при 400 °C; каталізатори на основі TiO₂ також втрачають близько 50 % активності після термічної обробки, що впливає на їх стабільність і активність з часом ²¹. Крім того, через конкуруючі реакційні шляхи утворюється небажаний побічний продукт – толуол, що знижує селективність до бензальдегіду. Порядок додавання золота і паладію під час синтезу також впливає на активність та ускладнює процес приготування. Таким чином, практичне застосування каталізаторів Au-Pd на носії TiO₂ та вуглецю в промислових умовах є обмеженим.

У порівнянні з каталізаторами на основі благородних металів, оксиди перехідних металів, такі як оксиди хрому, кобальту та марганцю, демонструють високу продуктивність та термічну стабільність за низької вартості.

Багато сполук хрому знайшли застосування як каталізатори селективного окиснення різних органічних субстратів. Cr окиснює майже всі органічні функціональні групи в гомогенному середовищі, з основними недоліками, такими як дезактивація каталізатора і токсичність²². Прикладом є молекулярні сита, що містять Cr, широко використовуються в каталізі. До них належать CrS-1, Cr- β , CrAPSO-5, CrAPSO-11 та CrAPSO-34, розмір пор яких знаходиться в діапазоні від 2 нм до 50 нм, що обмежує утримання великих органічних молекул²³. Мезопористий кремнезем MCM-41, який має розмір пор 2-50 нм, широко використовується завдяки своєму впорядкованому розташуванню та високій питомій поверхні; завдяки вищезазначеним властивостям ці матеріали знайшли широке застосування в галузі каталізу²⁴. Серед недоліків MCM-41 виділяють слабку кислотність і відсутність необхідної окисно-відновної здатності. Для покращення каталітичних та функціоналізованих властивостей Каур та інш. синтезували каталізатор Cr-MCM-41 методом *in situ* при співвідношенні Cr/Si = 0,033, який забезпечує конверсію толуолу в бензальдегід на рівні 97,2 % за 18 годин, що значно перевищує показники для наночастинок оксиду хрому, які досягли 85,2 % конверсії за 36 годин. Cr-MCM-41, отриманий методом мокрого просочення, також показав високу ефективність – 95% конверсії толуолу в бензальдегід, але для досягнення цього результату було потрібно 36 годин. Серед недоліків таких каталітичних систем можна виділити високу концентрацію хрому, що може сприяти блокуванню пор та зниженню каталітичної активності, тривалий час реакції (18 годин) – є непрактичним для промисловості. Крім того, каталізатори на основі Cr(VI) мають обмежену стабільність і можуть вилуговуватись, створюючи екологічні та токсикологічні ризики.

Садіг та інші розробили каталізатор у вигляді наночастинок оксиду цинк-мангану (Zn-Mn), нанесеного на функціоналізовані багат шарові вуглецеві нанотрубки за допомогою методів співосадження та конденсації²⁵. Розроблений каталізатор дозволяє досягнути конверсії коричневого спирту в коричневий альдегід у воді при 60 °C на рівні 97,2 %. Проте, застосування вуглецевих нанотрубок в якості носія має ряд обмежень, які унеможливають їхнє застосування у

промисловості, зокрема погану розчинність, труднощі з функціоналізацією, схильність до агрегації, високу вартість виробництва, що ускладнює їх широке застосування.

Підсумовуючи вищенаведене стає зрозумілим, що класичні окисники на основі оксидів металів часто мають значні обмеження до використання як з технологічної (деактивація каталізатора, низька селективність процесу за робочих температур) так і екологічної точок зору (висока токсичність, часто складність виділення каталізатора). Останні дослідження в галузі селективного окиснювального каталізу спрямовані на створенні технологій, які забезпечують високу енерго- та економічну ефективність. Важливим аспектом у цьому контексті є вибір окисника. Пероксид водню є екологічно чистою альтернативою до традиційних окисників, оскільки при його розкладанні утворюються лише вода та кисень. Крім того, він комерційно доступний, недорогий, простий у використанні та має високий вміст активного кисню ²⁶. Проте, незважаючи на те, що окиснення органічних субстратів із H_2O_2 як кінцевим окисником зазвичай є термодинамічно вигідним, недостатня швидкість реакцій обмежує його практичне використання. Для вирішення цієї проблеми застосовують каталізатори, що активують пероксид водню, забезпечуючи необхідну швидкість перебігу цільових перетворень. Ефективна активація H_2O_2 часто досягається завдяки використанню каталізаторів на основі металів, таких як ванадій, титан, молібден та інші ²⁷.

В якості альтернативи каталізаторів на основі металів для каталітичної активації пероксидів у реакціях окиснення виступають органоселенові сполуки ²⁸. Органоселенові сполуки є надзвичайно важливими і цінними реагентами в синтетичній хімії завдяки їхньому широкому застосуванню в органічному синтезі ²⁹. Завдяки унікальним хімічним властивостям селену, органоселеновий каталіз привернув значну увагу як потенційна альтернатива реакціям, каталізованим перехідними металами. Крім того, селен є значно дешевшим порівняно з благородними металами, має високу поширеність, легко транспортується та може довго зберігатися без зміни хімічних властивостей.

Органоселенові каталізатори застосовуються в м'яких та нейтральних умовах з використанням екологічних методів. Таким чином, дослідження в галузі органоселенового каталізу відкриває нові можливості для розробки інноваційних екологічно чистих методів синтезу з промисловим потенціалом.

Відомо, що неорганічні каталізатори на основі селену, особливо діоксид селену (SeO_2), використовуються як активатори пероксидів у реакціях окиснення. Розрізняють дві основні категорії органоселенових сполук, які виявляють каталітичну активність у реакціях окиснення з пероксидами: селенінові кислоти та селеноксиди. У присутності надлишку H_2O_2 диселенід легко перетворюється на селенінову кислоту³⁰. Подальше окиснення сполуки з H_2O_2 призводить до утворення перселенінової кислоти, яка є активним агентом перенесення кисню (рис.1.1.).

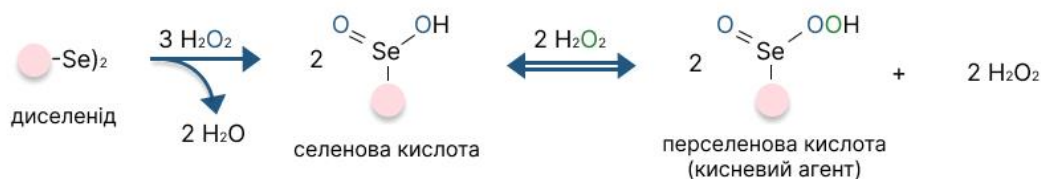


Рис. 1.1. Отримання перселенінової кислоти шляхом реакції диселеніду з H_2O_2

З точки зору синтезу, пероксиди мають значний потенціал як кінцеві окисники завдяки своїм перевагам над іншими окисниками. Однак для живих клітин вони є надзвичайно небезпечними. Пероксиди, відомі як реактивні види кисню, швидко руйнують ключові біологічні компоненти та завдають шкоди клітинним мембранам. Природа вирішила цю проблему за допомогою ферментів, які здатні перетворювати ці шкідливі для живих організмів сполуки в нешкідливі метаболіти. Як частина складної і досконалої системи детоксикації, селенові ферменти формують важливий елемент антиоксидантного захисту у ссавців, захищаючи біомембрани та інші клітинні компоненти від оксидативного стресу. Одним із таких ферментів є глутатіонпероксидаза (GPx), яка відіграє

ключову роль, каталізуючи відновлення небезпечних пероксидів та їхніх побічних продуктів до води або спиртів. Найважливішою амінокислотою в активному центрі цього ферменту є L-селеноцистеїн, який відповідає за відновлення гідропероксидів за рахунок трипептиду глутатіону GSH ³¹.

Здатність глутатіонпероксидази (GPx) сприяти відновленню пероксидів пов'язана з редокс-властивостями селенольної групи L-селеноцистеїну. Каталітичний цикл GPx зображено на (рис. 1.2.). Спочатку селенольна група ферменту, E-SeH, реагує з пероксидом, утворюючи відповідний спирт або воду та селенонову кислоту E-SeOH. Остання потім реагує з однією молекулою глутатіону, утворюючи воду та відповідний селененілсульфід E-Se-SG. На завершальному етапі глутатіон реагує із селененілсульфідом, утворюючи окислений глутатіон (GSSG) і відновлюючи фермент для продовження каталітичного циклу ³².

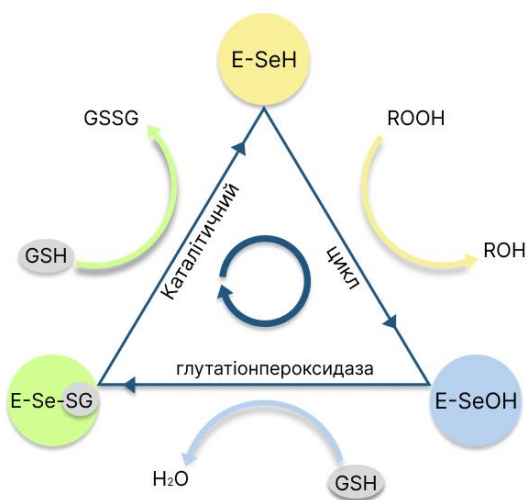


Рис. 1.2. Каталітичний цикл ферменту глутатіонпероксидази

Після відкриття, що селен відіграє ключову роль у ферментах GPx, розробка нових синтетичних антиоксидантів на основі халькогенів привернула значну увагу дослідників. Невеликі молекули органоселенових сполук стали перспективними кандидатами для імітації активності GPx завдяки їхній здатності до двоелектронного редокс-циклу між формами селену (II) та (IV).

Для ефективного імітування білкової структури необхідна тривимірна (3D) пориста структура, яка забезпечує фіксацію активних Se-груп і створює

розділене середовище для сприяння дифузії реагентів, необхідної для перебігу каталітичних реакцій. У літературі обговорюються кілька полімерних структур, що містять селен, зокрема супрамолекулярні міцели, дендримери, гіперрозгалужені полімери та наногелі. Однак більшість розроблених систем використовують редокс-властивості атома селену для доставки ліків. Застосування функціональних полімерних структур із селеновими модифікаціями як біоінспірованих каталізаторів досі недостатньо досліджене ³³.

Першою синтетичною сполукою, здатною імітувати активність ферменту GPx, був препарат під назвою ебселен. Ця гетероциклічна сполука, крім інших терапевтичних застосувань, проявляє протизапальні, антиатеросклеротичні та цитопротекторні властивості з відносно низькою токсичністю. Таким чином, ебселен використовується як стандартний препарат для порівняння з іншими селеновими сполуками за показниками активності, подібної до GPx. Враховуючи, що диселеніди є активними компонентами каталітичного циклу ебселена та його похідних в реакціях окиснення тіолів пероксидом водню, можна припустити, що самі диселеніди також можуть бути ефективними каталізаторами (рис. 1.3.). Недивно, що всі диселеніди, досліджені Альберто та інш., проявляють певну каталітичну активність у цій реакції. Однак, як і в інших реакціях окиснення, які активуються органоселеновими каталізаторами та пероксидами, активність диселенідів залежить від впливу замісників ³⁴. У цьому контексті спостерігається значне підвищення ефективності диселенідів, які містять координаційні групи, такі як аміни, спирти або аміді. Встановлено, що додавання метокси-групи поруч із селеном у сполуці позитивно впливає на ефективність каталізатора. Також виявлено, що ефективність аміноестерних похідних, що містять диселеніди, у прискоренні цього окиснення тісно пов'язана з довжиною вуглецевого ланцюга, прикріпленого до селену, диселеніди з довшим вуглецевим ланцюгом є активнішими за дифенілдиселенід.

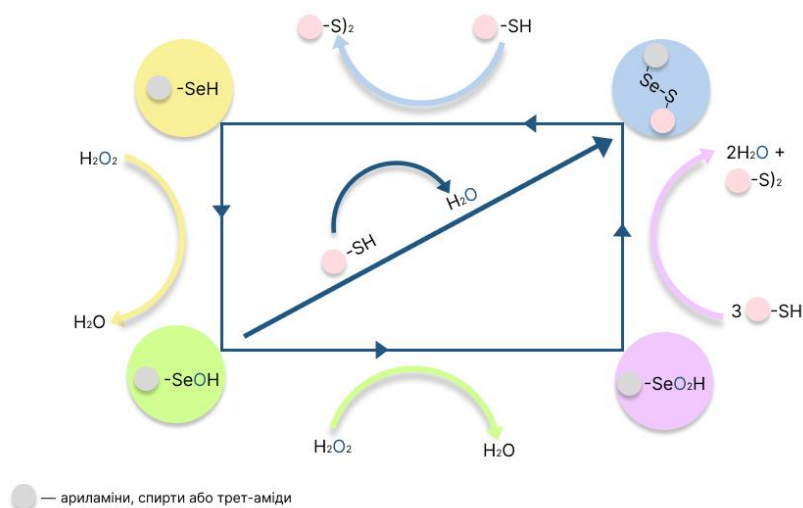


Рис. 1.3. Цикл, подібний до глутатіонпероксидази (GPx), у диселенідів

Проте, загальним недоліком розглянутих Se-неорганічних та Se-органічних каталізаторів є їх гомогенна природа ³⁵, що ускладнює відділення каталізатора від реакційної суміші ³⁶. Це призводить до підвищеного споживання енергоресурсів, ускладнення стадії розділення та можливих втрат каталізатора під час процесу ³⁷.

Одним із перспективних підходів до вирішення цієї проблеми є гетерогенізація гомогенних каталізаторів, зокрема шляхом їхньої іммобілізації на тверді носії ³⁸. Гетерогенізація передбачає перетворення гомогенного каталізатора, що розчиняється в реакційному середовищі, на гетерогенний каталізатор, який існує у вигляді окремої фази ^{39 40}. Такий підхід має ряд переваг, зокрема спрощене відділення та повторне використання каталізатора, підвищену стабільність і можливість впровадження в безперервні технологічні процеси ^{41 42}.

Серед різноманітних методів гетерогенізації гомогенних каталізаторів особливу увагу привертає іммобілізація на полімерні носії, які вирізняються низкою переваг у порівнянні з іншими матеріалами носія (можливість точного контролю розмірів частинок, їх морфології, стабілізації у водному та органічному середовищах). Нерозчинні полімери забезпечують легке відокремлення каталізатора від реакційної суміші, спрощуючи процедури очищення та знижуючи витрати ⁴³. Крім того, вони дозволяють багаторазово

використовувати каталізатор без втрати його активності, сприяють стабільності каталітичних центрів і забезпечують контрольовану селективність у процесі хімічних перетворень. Наприклад, каталітичні системи іммобілізовані на полімерні носії демонструють прискорення реакцій завдяки ефекту локальної концентрації активних груп у полімерній матриці, що є важливою перевагою для органічного синтезу, особливо у водному середовищі ⁴⁴.

Ключовою перевагою полімерних матеріалів є їхня структурна різноманітність. Залежно від потреб, полімери можуть бути зшитими, розгалуженими або лінійними. Зшиті полімери вирізняються здатністю довгостроково утримувати активні компоненти, такі як металеві наночастинки чи лікарські засоби. Полімерні гелі є мережами, зшитими поперечними зв'язками, які можуть розширюватися в сумісному розчиннику ⁴⁵. Серед полімерних гелів ті, що здатні набухати у воді, називаються гідрогелями. Зшита полімерна структура гелів може бути класифікована на три типи: макрогелі, які характеризуються значною зшитою структурою з діаметром понад 1 мкм; мікрогелі, що складаються з тривимірних зшитих колоїдних частинок, диспергованих у розчиннику, з діаметром від 1 мкм до 100 нм; наногелі з тривимірною зшитою структурою, діаметр яких варіюється в межах від 1 нм до 100 нм ⁴⁶. Мікрогелі та наногелі мають переваги над макрогелями завдяки меншому розміру та більшій площі поверхні. Крім того, мікрогелі демонструють підвищену адсорбційну здатність порівняно з наногелями, що зумовлено їхньою більш розвиненою пористою структурою та збільшеною питомою площею поверхні.

Іншою проблемою використання пероксиду водню як перспективного окисника є нерозчинність ароматичних альдегідів і кислот у воді, що вимагає проведення реакції в гетерогенному середовищі. Двофазні системи типу «вода-олія» відіграють важливу роль у каталізі, оскільки сприяють ефективному розділенню продуктів і реагентів, полегшуючи їхнє очищення ^{47 48 49}. Однак ефективність існуючих каталізаторів для гетерофазних процесів залишається недостатньою через обмежену стабільність на поверхні розділу фаз, низьку

селективність або труднощі з їхнім відділенням та багаторазовим використанням, що зумовлює необхідність розробки нових каталітичних систем^{50 51}.

1.3. Мікрогелеві каталізатори: специфіка, переваги і перспективи застосування

Мікрогелі є унікальними системами, що суттєво відрізняються від традиційних колоїдних структур, таких як жорсткі (тверді) наночастинки, міцели чи везикули. Завдяки наявності зшиваючих агентів, мікрогелі зберігають структурну цілісність, що дозволяє точно регулювати їхні властивості – від «колоїдних» до «макромолекулярних».

Мікрогелі класифікуються на мікрогелі типу «ядро-оболонка», мікрогелі Януса та порожнисті мікрогелі. Останнім часом ядро-оболонкові мікросфери з рухомим ядром і зшитою полімерною оболонкою набули значного значення завдяки їхній чутливості до зовнішніх стимулів, таких як температура, рН і йонна сила тощо^{52 53 54}.

Особливість мікрогелів полягає у здатності зберігати стабільність і ступінь набухання як у воді, так і в органічних розчинниках, що дозволяє використовувати широкий спектр хімічних методів для їх модифікації. Це особливо важливо для створення каталізаторів із селективнорозташованими реакційними групами, які активно взаємодіють із субстратами. Крім того, їхня чутливість до зовнішніх стимулів (температура, рН, світло, йонна сила) відкриває можливості для налаштування фізико-хімічних властивостей і підвищення ефективності каталітичних процесів.

Зміна температури суттєво впливає на гідродинамічний радіус (ГДР) температурочутливих мікрогелів, при цьому спостерігається обернена залежність між температурою та розміром частинок. Зі збільшенням температури ГДР мікрогелів зменшується, тоді як зі зниженням температури він збільшується. Це явище пояснюється зміною взаємодій між полярними фрагментами мікрогелів і молекулами води. При низьких температурах ці взаємодії є сильними, що сприяє набухання мікрогелів. Однак зі зростанням

температури полярні взаємодії слабшають, натомість посилюються гідрофобні взаємодії, що призводить до виходу молекул води зі структури мікрогелю та його колапсу⁵⁵.

Цю залежність підтвердили дослідження Лю та ін., які показали, що зі збільшенням температури від 20 °C до 50 °C гідродинамічний радіус мікрогелів зменшився з 980 нм до 502 нм. Таким чином, температурна чутливість мікрогелів дозволяє регулювати їх розмір і властивості, що має важливе значення для їхнього використання в різних галузях⁵⁶.

Мікрогелі на основі полі(N-вінілкапролактаму) (PVCL) привертають особливу увагу завдяки своїй хімічній стабільності, біосумісності та чутливості до зовнішніх стимулів. PVCL є добре вивченим термочутливим полімером, який за поширеністю поступається лише полі(N-ізопропілакріламід) (PNIPAAm). Обидва полімери мають схожу температуру нижчої критичної розчинності (LCST) у воді — близько 30–32 °C, за якої мікрогелі на їх основі переходять зі стану набухання до стану колапсу. Водні мікрогелі на основі PVCL зазвичай мають сферичну форму, утворюючи стабільні дисперсії в розчині, а їх ключовими характеристиками є густина зшивки та ступінь набухання^{57 58}. Нижче LCST мікрогелі набухають, поглинаючи молекули розчинника. При підвищенні температури взаємодія полімеру з розчинником слабшає, що сприяє колапсу структури: полімерні ланцюги зближуються, витісняючи більшість води з міжланцюгових просторів. Біосумісність PVCL є важливою перевагою для його застосування в біомедичних і екологічних галузях, роблячи мікрогелі на його основі перспективними для створення функціональних матеріалів у таких сферах, як доставка ліків, очищення води та каталітичні процеси⁵⁹.

Для синтезу мікрогелів на основі PVCL використовуються наступні методи: полімеризація в дисперсії, полімеризація осадженням і зворотна мікроемульсійна полімеризація. Слід зазначити, що для отримання термочутливих мікрогелів у водному середовищі необхідно, щоб полімеризація відбувалася при температурах вище фінальної температури нижчої критичної розчинності. У таких умовах розчинний у воді мономер вступає в реакцію,

утворюючи нерозчинний полімер при заданій температурі полімеризації. Полімеризація в емульсії є універсальною технікою, яка дозволяє отримувати частинки з вузьким розподілом розмірів. Її можна проводити як за наявності доданого поверхнево-активного агенту, так і без нього (емульсійна полімеризація без додавання ПАР). Цей метод дозволяє отримувати дуже дрібні частинки мікрогелю (наприклад, з діаметром частинок менше ніж 150 нм), проте виникає складність повного видалення залишкового ПАР ⁶⁰.

Деякі автори називають цю процедуру полімеризацією осадженням або полімеризацією осадженням без використання ПАР. Полімеризація осадженням визначається як реакція полімеризації, в якій мономер і ініціатор розчинні в реакційному середовищі (наприклад, у воді), тоді як утворений полімер є нерозчинним. Полімеризація здійснюється при температурі 60 – 70 °C для утворення вільних радикалів шляхом розкладу ініціатора персульфату. Найбільш широковикористовуваними ініціаторами для всіх методів синтезу мікрогелів на основі PNCL є: пероксид водню та аскорбінова кислота як редокс-ініціатори; 2,2'-азобіс(2-метилпропіонідамін) гідрохлорид (AMPA) як термічний азо-ініціатор; 2,2'-азобіс[N-(2-карбоксиетил)-2-метилпропіонідамін] (ACMA), 2,2'-азобіс(N,N'-диметиленізобутірамідін) гідрохлорид (ADIBA), калій персульфат. Найбільш поширеним зшивачем для мікрогелів є BIS (N, N'-метиленбіс (акриламід), хоча використовувалися й інші зшивачі: N,N'-біс(акрилоїл)цистамін (BAC), поліетиленгліколь діакрилат (PEGDA), етиленгліколь диметакрилат і 3,9-дивініл-2,4,8,10-тетраокса-спіро[5.5]ундекан («дивінілацеталь», DVA). Поверхнево-активні речовини (ПАР) є дуже важливими при синтезі мікрогелів, оскільки вони стабілізують прекурсорні частинки та мінімізують їх зростання за рахунок агрегації ⁶¹.

Значний обсяг досліджень присвячений використанню мікрогелів як мікрореакторів для виготовлення та стабілізації металевих наночастинок (NPs). Як згадувалося вище, металеві наночастинок мають широкий спектр застосувань у різних галузях, однак для збереження їхніх розмірів і стабільності потрібні відповідні стабілізаційні системи. Для стабілізації наночастинок

використовуються різні матеріали, такі як сурфактанти, дендримери та полімери, зокрема полімерні мікрогелі. Серед цих стабілізаторів полімерні мікрогелі виявилися надзвичайно ефективними для забезпечення довготривалої стабільності наночастинок. Мікрогелі відіграють важливу роль у покращенні каталітичної активності металевих наночастинок, забезпечуючи їхню стабільність і захист від агрегації.

Наприклад, дослідження Аріфа та інших продемонструвало, що у мікрогелях типу "ядро-оболонка" агрегація золотих наночастинок (Au NPs) не відбувалася навіть через три місяці, що підкреслює їхню високу стабільність ⁶². Чжай та інші синтезували гібридні мікрогелі на основі Au NPs з аналогічною структурою, які продемонстрували вищу каталітичну активність в процесі відновлення п-нітрофенолу порівняно з окремими наночастинками золота. Ці результати свідчать про те, що мікрогелі є перспективними кандидатами для виробництва та стабілізації металевих наночастинок для різних застосувань ⁶³.

Останні дослідження спрямовані на створення гібридних мікрогелів на основі благородних металів із підвищеною монодисперсністю, стабільністю, контрольованими розмірами та формами, а також можливістю їх повторного використання. Разом з тим, на сьогодні відсутній комплексний огляд, який би узагальнив останні досягнення в цій галузі.

Крім чутливості до стимулів, значний інтерес викликає використання зшитих мікрогелів PNIPAM як мікрореакторів для вбудовування різних металів (наприклад, срібла, золота, заліза) та напівпровідникових наночастинок (квантових точок), створюючи гібриди мікрогель-наночастинка. Вбудовування наночастинок у матриці мікрогелів дозволяє підвищити їх довготривалу стабільність і, крім того, оптичні та каталітичні властивості наночастинок можуть модулюватися параметрами, чутливими до стимулів, що відкриває численні можливості застосування ⁶⁴.

Пані та інш. розробили метод синтезу наночастинок срібла, гібридів PNIPAM-Ag і PNIPAM-co-AAc-Ag, а також їх іммобілізації в полімеризовану гідрогельну матрицю. Проведені каталітичні випробування у реакції відновлення

4-нітрофенолу до 4-амінопенолу показали, що полімеризований гідрогель з іммобілізованими аніонними гібридними мікрогелями (MG(A)-Ag) демонструє найвищу каталітичну активність з коротким індукційним періодом у 3 хвилини, перевершуючи наночастинки у суспензії ⁶⁵. Отримані результати свідчать, що запропонований матеріал може бути ефективно використаний як багаторазовий каталізатор з високою активністю. Крім того, запропонована методика може бути адаптована для іммобілізації інших гібридів наночастинок у гідрогельній матриці для різноманітних застосувань. Проте, для широкого практичного застосування цього каталізатора необхідно значно підвищити його стабільність, зменшити чутливість до умов середовища та оптимізувати процес синтезу для можливості масштабного виробництва.

У роботі Ma та інш. були розроблені гідрофобно модифіковані хітозанові мікрогелі (h-CSMs) з різною густиною зшивки, отримані з використанням фітату натрію (натрієва сіль фітинової кислоти) як зшиваючого агента. Проведено детальне дослідження впливу густини зшивки на їхні реологічні властивості, кінетику адсорбції, в'язкопружність і поведінку на межі органічної та водної фаз. З'ясовано, що зі збільшенням густини зшивки мікрогелі переходять із полімероподібного стану в ультрам'які структури з підвищеним модулем пружності ⁶⁶. Ця властивість дозволяє формувати стабільні інтерфейсні шари з високим модулем в'язкопружності завдяки взаємодії між ядрами мікрогелів, що сприяє зменшенню міжфазної напруги та підвищенню ефективності емульгаційних і каталітичних процесів на межі розділу фаз. Використання фітату натрію забезпечило рівномірний розмір частинок і покращені реологічні характеристики, а також відкрило можливості для контролю властивостей шляхом регулювання густини зшивки. Однак, попри унікальні властивості, розроблені мікрогелі стикаються з низкою обмежень, які ускладнюють їхнє впровадження в технології. Серед основних недоліків можна відзначити складність синтезу, особливо забезпечення однорідної структури частинок у великих масштабах, а також високу вартість виробництва, зумовлену використанням спеціалізованих компонентів, таких як фітат натрію. Крім того,

їхня залежність від зовнішніх умов, таких як рН і температура, обмежує стабільність і універсальність у промислових застосуваннях. Недостатня масштабованість методів синтезу також ускладнює виробництво в обсягах, необхідних для комерційного використання.

Небесний та інші дослідили метилселенінову кислоту, бензолселенінову кислоту, фенілселенол і дифенілдиселенід як каталізатори для реакції окиснення акролеїну пероксидом водню. Усі каталізатори виявили активність у реакції окиснення⁶⁷. Найефективнішим каталізатором для синтезу акрилової кислоти є дифенілдиселенід, на якому вдалося досягнути виходу акрилової кислоти на рівні 69 %, а для метилакрилату — бензолселенінова кислота. Встановлено, що концентрація пероксиду водню (вміст води) впливає на співвідношення продуктів (кислота/естер), тобто вищий вміст води призводить до збільшення виходу кислоти. Однак, менший вміст води забезпечує вищий вихід метилакрилату, а також вищу загальну швидкість утворення продуктів. Таким чином, співвідношення продуктів можна регулювати вмістом води в реакційній суміші. Дифенілдиселенід також виявився активний в окисненні інших альдегідів, а саме метакролеїну та кротонового альдегіду, проте виходи метакрилової та кротонової кислот були нижчими, ніж акрилової кислоти.

У своєму дослідженні Тан та інші намагалися використати мікросередовище, створене тривимірною полімерною сітчастою структурою мікрогелів на основі PVCL, щоб ввести селенові функціональні групи як каталітичні центри з метою досягнення активності, подібної до GPx⁶⁸. Для цього проведено трьохетапний синтез для отримання диселенідного зшивача. Потім диселенідний зшивач був інтегрований у мікрогелі PVCL за допомогою звичайної полімеризації осадженням разом з постійним зшивачем (BIS). Після розриву диселенідних зв'язків під дією H₂O₂ були отримані мікрогелі, модифіковані селеніноювою кислотою. В модельній реакції окиснення акролеїну до акрилової кислоти і метилакрилату розроблений каталізатор забезпечує вихід акрилової кислоти на рівні 79,1 %. Встановлено, що зразки мікрогелів B1.5Se1.0 та B1.5Se2.0 показують виняткову каталітичну активність у порівнянні з

диселенідним зшивачем, що свідчить про потенційне використання селеномодифікованих мікрогелів PVCL як ефективних каталізаторів для різних процесів окиснення. Синтезовані селеномодифіковані мікрогелі здатні здійснювати окиснювальні реакції з високою активністю та селективністю за помірних температур, що дозволяє значно знизити енергоспоживання у технологічних процесах.

Хоча розглянуті мікрогелі демонструють високий потенціал для застосування у сфері каталізу, для їхнього успішного впровадження в промислові процеси необхідно подолати низку викликів. Подальші дослідження мають бути спрямовані на зниження вартості синтезу, підвищення каталітичної активності та стабільності мікрогелів у різних умовах, а також дослідження можливості використання мікрогелів як емульгаторів та каталітичних систем, які працюють в гетерофазних середовищах.

Попри значну кількість досліджень, присвячених процесам одержання ароматичних кислот окисненням ароматичних сполук, існуючі каталізatori досі не забезпечують належної ефективності. Це зумовлено, зокрема, необхідністю застосування жорстких умов проведення процесу, використанням значних обсягів органічних розчинників і токсичних окисників, що негативно позначається на енергоефективності та економічній доцільності технологій. Додатково ситуацію ускладнює проблематичність відділення каталізатора від реакційної суміші та обмежені можливості їх багаторазового використання.

Перспективним підходом є проведення процесу в гетерофазних умовах, що передбачає використання міжфазного каталізатора. Такий каталізатор не лише полегшує перебіг реакції в умовах «вода-олія», але й сприяє підвищенню ефективності процесу за рахунок стабілізації емульсії.

Оскільки метод гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів пероксидом водню є високоперспективним, додаткові дослідження цього методу та створення основ його технології є актуальним завданням.

Виходячи з цього, *метою досліджень* є розроблення основ технології гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів.

Для досягнення поставленої мети можна окреслити наступні *завдання досліджень*:

1. Розробка ефективних міжфазних каталізаторів процесу гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти;
2. Встановлення оптимальних технологічних параметрів здійснення процесу гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти;
3. Визначення ефективності розроблених каталізаторів у процесах гетерофазного окиснення інших ароматичних альдегідів до відповідних ароматичних карбонових кислот та їх похідних;
4. Створення кінетичної моделі процесу окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти та оптимізація процесу;
5. Розробка принципової технологічної схеми процесу каталітичного гетерофазного синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду.

РОЗДІЛ 2.

МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Методика синтезу Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів

2.1.1. Синтез мікрогелевого Se-вмісного каталізатора B1.5Se2.0

Мікрогелевий Se-вмісний каталізатор синтезують шляхом інтеграції каталітично активних груп селену (Se) у водні мікрогелі на основі полівінілкапролактаму. Se-вмісний крослінкер (Se X-linker) синтезують та включають в мікрогелі за допомогою осаджувальної полімеризації, разом з постійним крослінкером N,N'-метилєнбіс(акриламідом) (BIS). Диселєнідні зв'язки всередині мікрогеля розщеплюються окисненням їх пероксидом водню і перетворюються на групи сєленової кислоти, зберігаючи при цьому 3D-структуру мікрогелю за рахунок постійного N,N'-метилєнбіс(акриламід) крослінкера.

Для синтезу мікрогелевого Se-вмісного каталізатора з вмістом BIS 1,5 % мол. та Se X-linker 2,0 % мол. (умовне позначення B1.5Se2.0) використовували наступні наважки:

- 0,96 г натрій боргїдрид (NaBH_4), розчинений у 7 мл води
- 2,00 г порошок сєлену
- 6,36 г $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{BrO}$ (11-бромундеканол), розчинений в 40 мл тетрагїдрофурану
- 5,00 г біс (11-гїдроксиундецил)диселєнід, розчинений в 200 мл тетрагїдрофурану
- 2,02 г $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (триєтиламін)
- 1,8 г $\text{C}_3\text{H}_3\text{ClO}$ (акрилоїл хлорид), розчинений в 10 мл тетрагїдрофурану
- 1,00 г $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ (N-вінілкапролактам)
- 16,6 мг $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (N,N'-метилєнбіс(акриламід)), розчинений в 85 мл води
- 131,2 мг Біс(11-акрилоїлоксиундецил), розчинений в 10 мл ДМСО

- 23,4 мг азобіс(2-метилпропіонамідин) дигідрохлорид
- 18 мл вода дистильована
- суміш розчинників C_6H_6 :THF (бензол:тетрагідрофуран)
- суміш C_6H_6 : $C_4H_8O_2$ (бензол:бутанова кислота)

Синтез мікрогелевого Se-вмісного каталізатора B1.5Se2.0 проводили за наступною методикою:

- Синтез диселеніду натрію (Na_2Se_2)

Натрій боргідрид (0,96 г, 25,3 ммоль), попередньо розчинений у 7 мл води, додавали під час перемішування магнітною мішалкою до порошку селену (1,00 г, 12,6 ммоль), суспендованого в 13 мл води при кімнатній температурі в середовищі N_2 . Далі, як бурхлива реакція стихла (15 хв), додавали додаткову еквівалентну кількість селену (1,00 г, 12,6 ммоль). Реакційну суміш нагрівали до 50 °C для розчинення порошку селену. В результаті отримували коричнево-червоний водний розчин Na_2Se_2 , придатний до подальшого використання.

- Синтез біс(11-гідроксиундецил) диселеніду ($HO(C_{11}SeSeC_{11})OH$)

До розчину Na_2Se_2 додавали наважку 11-бромундеканола, розчинену в безводному тетрагідрофурани. Реакційну суміш перемішували в продовж 12 годин при 50 °C в середовищі N_2 . Після цього розчин фільтрували для відділення твердого залишку, далі його висушували під вакуумом до отримання жовтуватого порошку. Очищення проводили хроматографічним методом, шляхом промивання розчинниками у два етапи. Під час першого етапу використовували суміш розчинників C_6H_6 :THF у співвідношенні 1:1, а для другого етапу співвідношення розчинників C_6H_6 :THF становить 7:1. У результаті отримали очищений жовтий порошок (вихід 87%).

**- Синтез біс (11-акрилоїлоксиундецил) диселеніду
[$C=CC(=O)OC_{11}SeSeC_{11}OC(=O)C=C$]**

Se-вмісний крослінкер (Se X-linker) синтезували шляхом акрилювання. Наважку біс (11-гідроксиундецил)диселеніду попередньо розчиняли в тетрагідрофурани. Далі в суміш додавали триетиламін і охолоджували на крижаній бані. Акрилоїл хлорид, попередньо розчинений в тетрагідрофурани,

додавали в реакційну суміш по краплях. Реакційну суміш витримували на крижаній бані при перемішуванні протягом 1 год. Реакцію продовжували протягом 12 годин без крижаної бані (при кімнатній температурі). Реакційну суміш фільтрували для відділення осаду. Для очищення крослінкера його промивали розчинниками у два етапи. На першому етапі використовували суміш $C_6H_6:C_4H_8O_2$ (співвідношення 40:1), а на другому – еквімолярну суміш $C_6H_6:C_4H_8O_2$ (1:1). Отриманий з виходом 50 % очищений продукт має вигляд жовтуватої в'язкої рідини.

- Синтез PVCL-мікрогелів, зшитих Se (Se-PVCL)

Серії мікрогелів Se-ПВКЛ синтезували шляхом осаджувальної полімеризації. N-вінілкапролактаму і постійний крослінкер N,N'-метилєнбіс(акриламід) розчиняли у дистильованій воді в круглодонній колбі об'ємом 250 мл. Біс(11-акрилоїлоксиундецил)диселенід розчиняли в 10 мл безводного диметилсульфоксиду, після того розчин додавали по краплях у вищевказану суміш. Отриману суміш перемішували при 70 °C і продували азотом впродовж 1 год. Полімеризацію ініціювали шляхом додаванням водного розчину азобіс(2-метилпропіонамідин) дигідрохлориду до дистильованій воді. Полімеризацію здійснювали протягом 6 год при 70 °C, після чого проводили очистку методом діалізу в дистильованій воді. Далі отриманий мікрогелевий каталізатор ліофілізували і зберігали в холодильній камері.

Таблиця 2.1.

Склад мікрогелевих каталізаторів

Каталізатор	X-linker, мг	$C_6H_{11}NO$, мг	BIS, мг
B1.5Se2.0	12,1	134,3	2,31
B0.5Se2.0	12,1	135,7	0,77
B1.0Se2.0	12,1	135,0	1,54
B2.0Se2.0	12,1	133,6	3,08
B3.0Se2.0	12,1	132,2	4,62
B1.5Se1.5	9,12	135,1	2,31
B1.5Se0.5	3,04	136,4	2,31

Синтез мікрогелевих каталізаторів з вмістом BIS 0,5 % мол. та Se X-linker 2,0 % мол. (умовне позначення B0.5Se2.0) та з вмістом BIS 1,0 % мол. та Se X-linker 2,0 % мол. (умовне позначення B1.0Se2.0) здійснювали аналогічно, змінюючи кількості компонентів відповідно до складу, наведеного у табл. 2.1.

2.1.2. Синтез мікрогелевого ізоселеназольного каталізатора iSe

Мікрогелевий ізоселеназольний каталізатор синтезовано шляхом інтеграції каталітично активних ізоселеназольних мономерів у мікрогелі на основі полі(N-ізопропілакриламід) (NIPAm) з зшивачем N,N'-метиленбіс(акриламід) (BIS) та α -аміно-3-гідрокси-5-метил-4-ізоксазолпропіонової кислоти (AMPA).

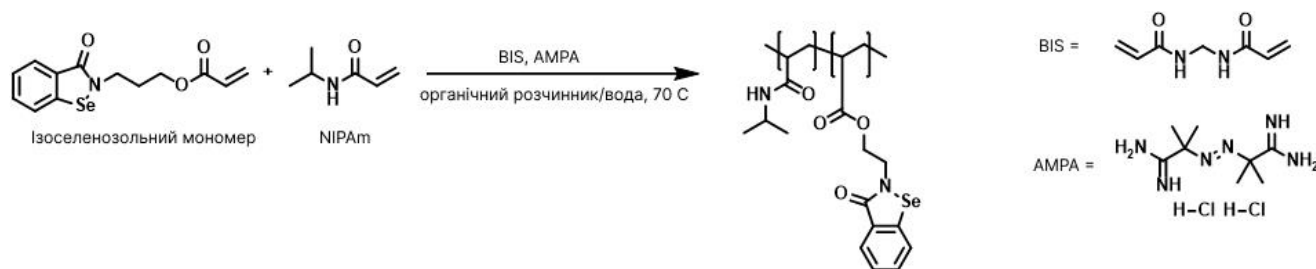


Рис. 2.1. Схема синтезу ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора iSe

Ізоселеназольний мономер попередньо синтезують за рахунок реакції диселенідого зшивача з тіонілхлоридом. Утворений селенілхлорид сполучали з етаноламіном, після чого утворену проміжну сполуку обробляли ацетонітрилом, в результаті одержують ізоселеназол та його мономер. Під час синтезу було додано 10 мол.% комомера ізоселеназолу з 6 об.% NMP (N-метил-2-піролідон) як корозчинника. Синтезовані мікрогелі містять 6,8 мол.% (16,8 мас.%) комомера. Далі ізоселеназольний мономер інтегрують у мікрогель на основі полі(N-ізопропілакриламід) (NIPAm) з зшивачем N,N'-метиленбіс(акриламід) (BIS) та α -аміно-3-гідрокси-5-метил-4-ізоксазолпропіонової кислоти (AMPA) (рис. 2.1.).

2.2. Методика визначення фізико-хімічних характеристик каталізаторів

Раман спектроскопія. Включення диселенідного крослінкера в мікрогелі досліджували за допомогою Раман спектроскопії на Раман спектрометрі Bruker RFS 100/S з Nd:YAG лазером, $\lambda = 1064$ нм. Зразки ліофілізованих мікрогелів пресували в алюмінієвій формі і проводили вимірювання з потужністю 200 мВт, спектральна роздільна здатність – 4 см^{-1} . Дані були проаналізовані за допомогою програмного забезпечення OPUS 4.0. Для кількісних досліджень готували суміш лінійний гомополімер PVCL/диселенідний крослінкер в різних співвідношеннях з метою побудови калібрувальної кривої. Зразки були гомогенізовані хлороформом і після випаровування розчинника проби аналізували за тих же умов, що і мікрогелі.

Інфрачервона спектроскопія (FTIR). Інфрачервона спектроскопія перетворення Фур'є (FTIR). Спектри FTIR (роздільна здатність 4 см^{-1}) одержували за допомогою ІЧ-спектрометра Fourier Transform Nicolet NEXUS 670. Зразки аналізували у вигляді гранул з KBr.

Трансмісійну електронну мікроскопію (ТЕМ) виконували за допомогою Zeiss Libra™ 120 (Carl Zeiss, Oberkochen, Німеччина). Одну краплю зразка приблизно 10 мкл наносили на мідну пластинку з покриттям з вуглецем, далі сушили на повітрі. Напругу прискорення електронного пучка визначали на рівні 120 кВ, а зображення записували за допомогою системи CCD-камери (Ultra Scan 1000, Gatan, Німеччина).

Динамічне розсіювання світла (DLS) використовували для вимірювання гідродинамічних радіусів (ГДР) синтезованих мікрогелевих каталізаторів. Метод ґрунтується на спостереженні броунівського руху частинок: чим менша частинка, тим швидше вона рухається в рідині, і навпаки – більші частинки рухаються повільніше. Світло, розсіяне частинками, містить інформацію про швидкість їх дифузії, що дозволяє визначити розподіл розмірів частинок⁶⁹. Метод DLS дозволяє аналізувати частинки в діапазоні розмірів від 0,3 нм до 10000 нм. На відміну від лазерної дифракції (LD), яка має обмежену ефективність для частинок менше 100 нм через слабкий сигнал та низьку кутову

варіативність розсіяного світла, динамічне розсіювання світла демонструє високу точність саме в цьому діапазоні. Цей метод є особливо придатним для аналізу та характеристики мікро- і наночастинок ⁷⁰.

Гідродинамічний радіус мікрогелю за допомогою системи ALV/DLS/SLS-5000, оснащеної лазерним гоніометром ALV/CGS-8FS/N025 та гелій-неоновим лазером (Uniphase 1145P, 22 мВт, 632,8 нм), визначали шляхом аналізу броунівського руху частинок у розчині.

Розмір частинок обраховували за формулою розрахунку розміру частинок у DLS (2.1.). Де коефіцієнти дифузії (D) частинок обернено пропорційні їхньому розміру (d, гідродинамічний діаметр) згідно з рівнянням Стокса-Ейнштейна.

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d} \quad (2.1.)$$

**(k – стала Больцмана, T – температура, η – в'язкість рідини)*

2.3. Методика визначення каталітичної активності

Для дослідження каталітичних властивостей розроблених Se-вмісних каталізаторів використовували реактор з мішалкою (рис. 2.2.). Дослідження здійснювали в інтервалі температур 20 – 80 °С, тривалість реакції 1 – 72 год. при атмосферному тиску.

Процес проводили за постійної температури в умовах гетерофазного середовища, використовуючи реакційний апарат об'ємом 250 мл, оснащений мішалкою зі швидкістю перемішування 400 об./хв і зворотним холодильником. Спочатку вводили попередньо синтезований мікрогелевий каталізатор – Se-вмісний мікрогелевий каталізатор на основі полівінілкапролактаму, зшитого одночасно тимчасовим Se-вмісним крослінкером та постійним крослінкером, після чого додавали розчинники та нагрівали до необхідної температури і продовжували перемішування.

Надалі в реакційний апарат вводили ароматичний компонент – ароматичний альдегід і окисник – пероксид водню. Початком реакції вважали момент внесення пероксиду водню.

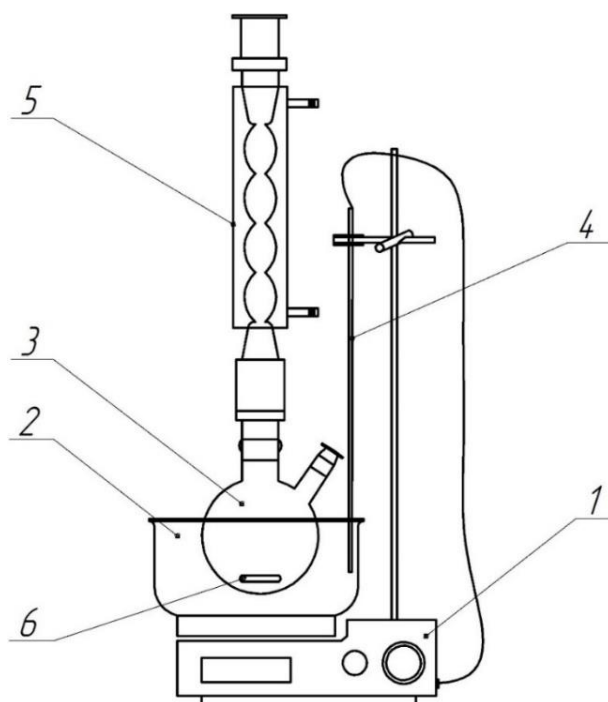


Рис. 2.2. Схема установки для синтезу ароматичних карбонових кислот за реакціями окиснення: 1 – магнітна мішалка з підігрівом “LLG uniSTIRRER 5” (точність регулювання температури $\pm 0,2$ °C), 2 – масляна баня, 3 – круглодонна колба, 4 – термометр, 5 – зворотній холодильник, 6 – мішалка-магніт.

По завершенню реакції, до реакційної суміші додавали розчинник для хроматографії. Відібрані проби аналізували методом хроматографії.

2.4. Методики аналізу продуктів реакцій

Хроматографічний аналіз

Кількісний склад продуктів реакцій визначали хроматографічним методом. Визначення рідких продуктів проводили на хроматографах Agilent 6890 з колонкою Restek Stabilwax-DA. Умови розділення підбирали залежно від типу досліджуваної реакційної системи. Продукти реакції окиснення ароматичних альдегідів визначали за наступних умов:

- Restek Stabilwax-DA, 30 м × 0.25 мм;
- газ-носій: гелій;
- розчинник для хроматографії: метанол;
- температура термостату колонок від 40 °С до 160 °С з нагрівом 20 °С/хв;
- температура детекторів 250 °С;
- температура випарника 200 °С;
- детектор ПД;
- об'єм проби – 0,1 мкл.

Інфрачервона спектроскопія (FTIR), Мас-спектрометрія (MS), ЯМР.

Підтвердження синтезу бензойної кислоти здійснювали методом мас-спектрометрії. Дослідження проводили на Agilent 5977 MSD. Додатково використовували інфрачервону спектроскопію для підтвердження наявності карбоксильної групи та ядерний магнітний резонанс (ЯМР) для детального структурного аналізу. Дослідження проводили на Fourier Transform Nicolet NEXUS 670 та Bruker 600 MHz відповідно.

2.5. Розрахунок параметрів реакцій

Ефективність розроблених каталізаторів оцінювали за значеннями конверсії реагентів та селективності утворення продуктів реакцій.

Конверсію реагентів розраховано за формулою:

$$X_A = \frac{n_A^0 - n_A^k}{n_A^0} 100\%, \quad (2.2)$$

де X_A – конверсія реагенту A , %;

n_A^0 – кількість реагенту A на початку реакції, моль;

n_A^k – кількість реагенту A після реакції, моль.

Селективність i -го продукту за реагентом A розраховано за формулою:

$$S_i^A = \frac{n_A^i}{n_A^0 - n_A^k} 100\% \quad (2.3)$$

де S_i^A – селективність i -того продукту за реагентом A , %;

n_A^i – кількість реагенту A , витрачена на утворення i -го продукту, моль.

2.6 Об'єкти досліджень

Бензальдегід (бензойний альдегід)

C_6H_5CHO	Молекулярна маса, г/моль	106,1
	Густина, кг/м ³	1,05
	Температура кипіння, °C	179 °C

Бензальдегід – це органічна сполука, що складається з бензольного кільця з одним формільним замісником. Він є найпростішим представником ароматичних альдегідів і одним із найважливіших у промисловості. Ця безбарвна рідина має характерний приємний запах, що нагадує запах мигдалю. Бензальдегід є основним компонентом гіркої мигдалевої олії та може бути отриманий з різних природних джерел. Розчинність у воді за н.у. 0,3 %. Утворює азеотропні суміші з орто-крезолом, бензилхлоридом, фенолом та іншими органічними речовинами. Температура самозаймання 205 °C; КПВ 1 – 3%; температурні межі вибуховості 58 – 80°C. ГДК 5 мг/м³; смертельна доза для людини 50-60 грам ⁷¹. У промисловості бензальдегід застосовується як розчинник, як харчовий ароматизатор, для синтезу барвників і запашних речовин у парфумерно-косметичних композиціях ⁷².

Коричний альдегід (циннамаль, 3-фенилпропеналь)

C_9H_8O	Молекулярна маса, г/моль	132,16
	Густина, кг/м ³	1,05
	Температура кипіння, °C	253 °C

Коричний альдегід – це органічна сполука з групи фенілпропаноїдів, яка існує у формі транс- і цис-ізомерів, причому в природі зустрічається лише у транс-формі ⁷³. Він нерозчинний у воді та петролейному ефірі, але добре розчиняється у 70%-ному етанолі і ефірі. Коричний альдегід має типові

властивості α - і β -ненасичених альдегідів, хоча його подвійний зв'язок менш активований, ніж у акролеїні. Коричний альдегід – головна складова частина коричневої (до 90 %) і кассієвої (до 75 %) ефірних олій, що зумовлює їхній запах; міститься також в олії пачулі, гіацинта тощо. У промисловості коричний альдегід застосовується як компонент парфумерних композицій, харчових есенцій, ароматизаторів для мила; його широко застосовують для одержання коричневого спирту, циннамілциннамату та деяких інших запашних речовин. Коричний альдегід також використовують як фунгіцид ⁷⁴.

Анісовий альдегід (п-метоксибензальдегід)

$C_8H_8O_2$	Молекулярна маса, г/моль	136,15
	Густина, кг/м ³	1,119
	Температура кипіння, °C	248 – 249 °C (1013 гПа)

Анісовий альдегід – органічна речовина, похідна бензальдегіду і метоксибензолу (анізолу). Безбарвна масляниста рідина з пряним запахом, що нагадує запах квітів глоду ⁷⁵. Розчинний в етанолі та органічних розчинниках; погано розчинний у воді, пропіленгліколі та гліцерині. В промисловості застосовують як компонент парфумерних композицій, харчових есенцій, як сировину для отримання запашних речовин, а також у синтезі деяких лікарських препаратів ⁷⁶.

Бензойна кислота

C_6H_5COOH	Молекулярна маса, г/моль	122,12
	Густина, кг/м ³	1,32
	Температура кипіння, °C	249,2 °C

Бензойна кислота – слабка хімічна органічна кислота, це найпростіша одноосновна карбонова кислота, що належить до класу карбонових кислот ароматичного ряду. За стандартних умов, бензойна кислота – тверда кристалічна речовина білого кольору. Бензойна кислота використовується: в харчовій промисловості: як консервант у продуктах; фармацевтиці: для лікування

грибкових інфекцій, у мазях; косметиці: як консервант у кремах, шампунях; хімічній промисловості: для виробництва барвників, ароматизаторів; сільському господарстві: у ветеринарії та кормових добавках ⁷⁷.

1-Октанол

$C_8H_{17}OH$	Молекулярна маса, г/моль	130,23
	Густина, кг/м ³	0,824
	Температура кипіння, °C	195 °C

1-Октанол – це органічна сполука, жирний спирт. 1-Октанол виробляється для синтезу складних ефірів для використання в парфумерії та ароматизаторах. Естери октанолу, такі як октилацетат, входять до складу ефірних олій ⁷⁸. Його використовують для оцінки ліпофільності фармацевтичних продуктів.

Етилацетат

$C_4H_8O_2$	Молекулярна маса, г/моль	88,11
	Густина, кг/м ³	0,902
	Температура кипіння, °C	77 °C

Етилацетат – органічна сполука, легкозаймиста безбарвна рідина, яка має характерний солодкий запах (схожий на запах грушевих крапель) і використовується в клеях, рідинах для зняття лаку для нігтів, а також у процесі знешкодження кофеїну в чаї та каві. Етилацетат – це складний ефір етанолу та оцтової кислоти; його виробляють у великих масштабах для використання в якості розчинника ⁷⁹.

Хлороформ

$CHCl_3$	Молекулярна маса, г/моль	119,38
	Густина, кг/м ³	1,524
	Температура кипіння, °C	61,2 °C

Хлороформ – це хлорорганічна сполука, поширений розчинник. Це летка, безбарвна, пахуча, густа рідина, яка змішується з багатьма розчинниками, але у воді розчиняється дуже слабо (лише 8 г/л при 20°C). Хлороформ використовується в хімічній промисловості як розчинник для органічних речовин, у лабораторіях для екстракції біомолекул, а також як сировина для виробництва фреонів. Раніше його застосовували в медицині як анестетик, але через токсичність цей спосіб більше не використовується ⁸⁰.

Метанол (метиловий спирт)

CH ₃ OH	Молекулярна маса, г/моль	32,04
	Густина, кг/м ³	0,7918
	Температура кипіння, °C	64,7 °C

Метанол – це органічна хімічна сполука і найпростіший аліфатичний спирт. Це легка, летюча, безбарвна і легкозаймиста рідина з характерним спиртовим запахом. Метанол використовується як прекурсор для інших товарних хімічних речовин, включаючи формальдегід, оцтову кислоту, метил-трет-бутиловий ефір, метилбензоат, анізол, пероксикислоти, а також цілу низку більш спеціалізованих хімікатів. Метанол широко використовується як розчинник у хроматографії завдяки своїм унікальним властивостям ⁸¹.

Корична кислота (β-фенілакрилова кислота, бензиденоцтова кислота)

C ₉ H ₈ O ₂	Молекулярна маса, г/моль	148,17
	Густина, кг/м ³	1,2475
	Температура кипіння, °C	300 °C

Корична кислота – це органічна кристалічна сполука білого кольору, малорозчинна у воді та добре розчинна у багатьох органічних розчинниках. Класифікується як ненасичена карбонова кислота, зустрічається в природі у багатьох рослинах. Існує як цис-, так і транс-ізомер, хоча останній є більш поширеним ⁸². Корична кислота використовується в ароматизаторах, синтетичному індиго та деяких фармацевтичних препаратах. Основне

застосування - як прекурсор для виробництва метилциннамату, етилциннамату та бензилциннамату для парфумерної промисловості.

Анісова кислота (4-Метоксибензойная кислота)

$C_8H_8O_3$	Молекулярна маса, г/моль	152,15
	Густина, кг/м ³	1,385
	Температура кипіння, °C	280 °C

Анісова кислота – це біла кристалічна речовина, нерозчинна у воді, добре розчинна в спиртах, розчинна в ефірі та етилацетаті. Анісова кислота зустрічається в природі в складі анісу, але її також можна отримати синтетичним шляхом. Крім того, анісова кислота використовується в хімічній промисловості для виробництва ароматичних сполук і фармацевтичних препаратів, завдяки її антисептичним і протигрибковим властивостям. Її похідні застосовуються у виробництві парфумерії та косметики ⁸³.

Мехінол (4-метоксифенол)

$C_7H_8O_2$	Молекулярна маса, г/моль	124,13
	Густина, кг/м ³	1,55
	Температура кипіння, °C	280 °C

Мехінол – це органічна сполука, являє собою фенол з метоксигрупою в пара-положенні. Безбарвна тверда речовина, використовується в дерматології та органічній хімії. В органічній хімії 4-метоксифенол використовується як інгібітор полімеризації ⁸⁴.

Гідрокумарин (3,4-Дигідрокумарин)

$C_9H_8O_2$	Молекулярна маса, г/моль	148,1
	Густина, кг/м ³	1,18
	Температура кипіння, °C	243 °C

3,4-Дигідрокумарин – це органічна сполука, яка належить до класу кумаринів, але відрізняється від звичайного кумарину наявністю насиченого

кільця. Ця речовина зустрічається в природі, зокрема, в деяких рослинах, таких як солодкий трилистий конюшина. Вона має приємний аромат, схожий на запах ванілі, тому використовується в харчовій промисловості як ароматизатор. Він також може мати певні біологічні активності, включаючи протизапальні та антиоксидантні властивості, що робить його цікавим для фармацевтики ⁸⁵.

3,4-Диметоксифенол (вератрол)

$C_8H_{10}O_3$	Молекулярна маса, г/моль	154,16
	Густина, кг/м ³	1,131
	Температура кипіння, °C	260 °C

3,4-Диметоксифенол – це органічна сполука, що належить до класу фенолів, розчиняється в органічних розчинниках, таких як етанол, ефір, а також частково у воді. 3,4-Диметоксифенол може використовуватися як проміжний продукт у синтезі різних хімічних сполук, включаючи лікарські препарати та агрохімікати. Він також може входити до складу ароматичних і смакоароматичних добавок завдяки приємному аромату ⁸⁶.

РОЗДІЛ 3.

РОЗРОБЛЕННЯ МІКРОГЕЛЕВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ГЕТЕРОФАЗНОГО СИНТЕЗУ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ

3.1. Розроблення Se-вмісних каталізаторів у процесі окиснення бензальдегіду пероксидом водню

Як було зазначено у розділі 1, розроблення каталізаторів процесів окиснення ароматичних альдегідів є важливим етапом для вдосконалення існуючих та впровадження нових технологій у хімічному синтезі, фармацевтичній промисловості, екологічній хімії та нафтохімії. Так, процеси окиснення ароматичних альдегідів забезпечують одержання цінних сполук, таких як ароматичні карбонові кислоти, які широко застосовуються в хімічній промисловості. Зокрема, бензойна кислота, синтезована шляхом окиснення бензальдегіду, є важливою сировиною для виробництва фармацевтичних препаратів, харчових консервантів, пластмас і барвників.

Розробка нових каталітичних систем є важливим напрямком підвищення ефективності процесу окиснення ароматичних альдегідів, оскільки дозволяє оптимізувати технологічні процеси, знизити витрати сировини та енергетичних ресурсів, мінімізувати вплив на довкілля та підвищити якість кінцевої продукції.

3.1.1. Порівняння Se-вмісних сполук як каталізаторів процесу гетерофазного окиснення бензойного альдегіду до бензойної кислоти

У рамках попередніх досліджень проведено оцінку ефективності низки Se-вмісних каталізаторів гомофазного окиснення акролеїну пероксидом водню. Так, *неорганічна Se-вмісна сполука* – селениста кислота (H_2SeO_3), демонструє значно вищу ефективність і селективність у порівнянні з окисненням у середовищі пероцтової кислоти, яку типово використовують в окиснювальних процесах ⁸⁷.

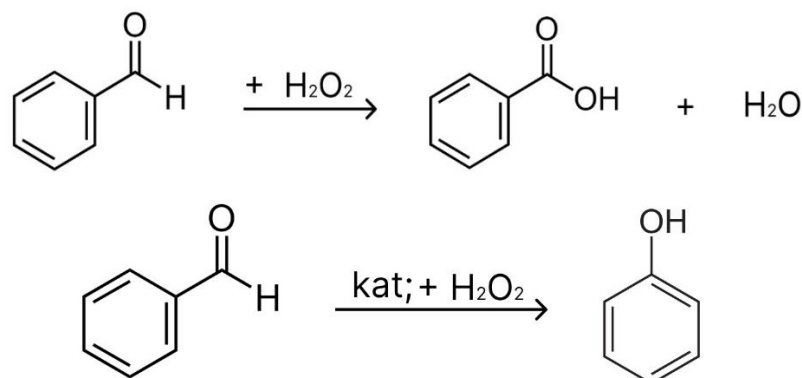
Крім того встановлено, що взаємодія між ненасиченим альдегідом і пероксидом водню відбувається не безпосередньо, а через проміжну стадію

утворення сполуки, що містить перселенисту групу $-\text{Se}(\text{O})\text{OOH}$ (каталізатора)⁸⁷. Серед *Se*-вмісних органічних сполук найефективнішою виявився дифенілдиселенід (ДФДС)⁶⁷. Показано, що використання диселенідного крослінкера (*X-linker*) як низькомолекулярного *Se*-вмісного каталізатора реакції в діоксані значно підвищує конверсію акролеїну та вихід акрилової кислоти порівняно з некаталітичною реакцією. У процесі тестування ряду *Se*-вмісних мікрогелевих каталізаторів встановлено, що вони каталізують окиснення акролеїну, що свідчить про перспективність цієї каталітичної системи, яка об'єднує переваги гомогенного і гетерогенного каталізу. Важливо, що ефективність *Se*-вмісних каталітичних систем у процесі гомофазного окиснення акролеїну до акрилової кислоти була підтверджена за м'яких умов реакції (температура 50 °C). Найкращі результати в синтезі акрилової кислоти було отримано з використанням таких *Se*-вмісних каталізаторів, як дифенілдиселенід (ДФДС), неорганічна селенова кислота (H_2SeO_3), низькомолекулярний диселенідний крослінкер (*X-linker*) та мікрогель з мольною часткою *Se*-вмісного крослінкера в мікрогелі 2,0 % – B1.5Se 2.0⁶⁷ (розділ 2.1.). На основі цих даних для дослідження процесів гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів обрано каталітичні системи: ДФДС, H_2SeO_3 , *X-linker* та мікрогелевий каталізатор B1.5Se2.0. Мікрогелевий каталізатор B1.5Se2.0 є *Se*-вмісним мікрогелем на основі полівінілкапролактаму (PVCL), зшитим комбінацією двох крослінкерів: тимчасового селен-вмісного диселенідного зшивача (*Se X-linker*) та постійного зшивача *N,N'*-метилєнбіс(акриламід) (BIS). У процесі реакції диселенідні зв'язки всередині мікрогелю розщеплюються під дією пероксиду водню, утворюючи каталітично активні групи селенової кислоти. При цьому 3D-структура мікрогелю зберігається завдяки присутності постійного зшивача BIS.

Для дослідження можливостей здійснення гетерофазного окиснення в присутності розроблених мікрогелевих каталізаторів (табл. 3.1) протестовано гетерофазні системи із об'ємним співвідношенням органічного розчинника до води: 1:4, 1:1, 4:1. Як органічний розчинник обрано толуол, оскільки він

забезпечує високу розчинність субстрату – бензальдегіду та продукту – бензойної кислоти.

Досліджували гетерофазне окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти в реакційній системі толуол/вода. Єдиним побічним продуктом реакції є фенол.



Таблиця 3.1

Se-вмісні каталізатори

№	Назва	Тип каталізатора
1	H ₂ SeO ₃	Неорганічний
2	ДФДС	Низькомолекулярний органічний
3	X-linker	Низькомолекулярний органічний
4	B1.5Se2.0	Диселенідний мікрогель
5	B0.5Se2.0	Диселенідний мікрогель
6	B1.0Se2.0	Диселенідний мікрогель
7	B2.0Se2.0	Диселенідний мікрогель
8	B3.0Se2.0	Диселенідний мікрогель
9	B1.5Se0.5	Диселенідний мікрогель
10	B1.5Se1.5	Диселенідний мікрогель
11	iSe	Ізоселеназольний мікрогель

Для підтвердження утворення бензойної кислоти в процесії окиснення бензальдегіду пероксидом водню з використанням мікрогелевого Se-вмісного каталізатора B1.5Se2.0, проведено дослідження за допомогою мас-спектрометрії (рис.3.1.) та ЯМР-спектроскопії (рис. 3.2.).

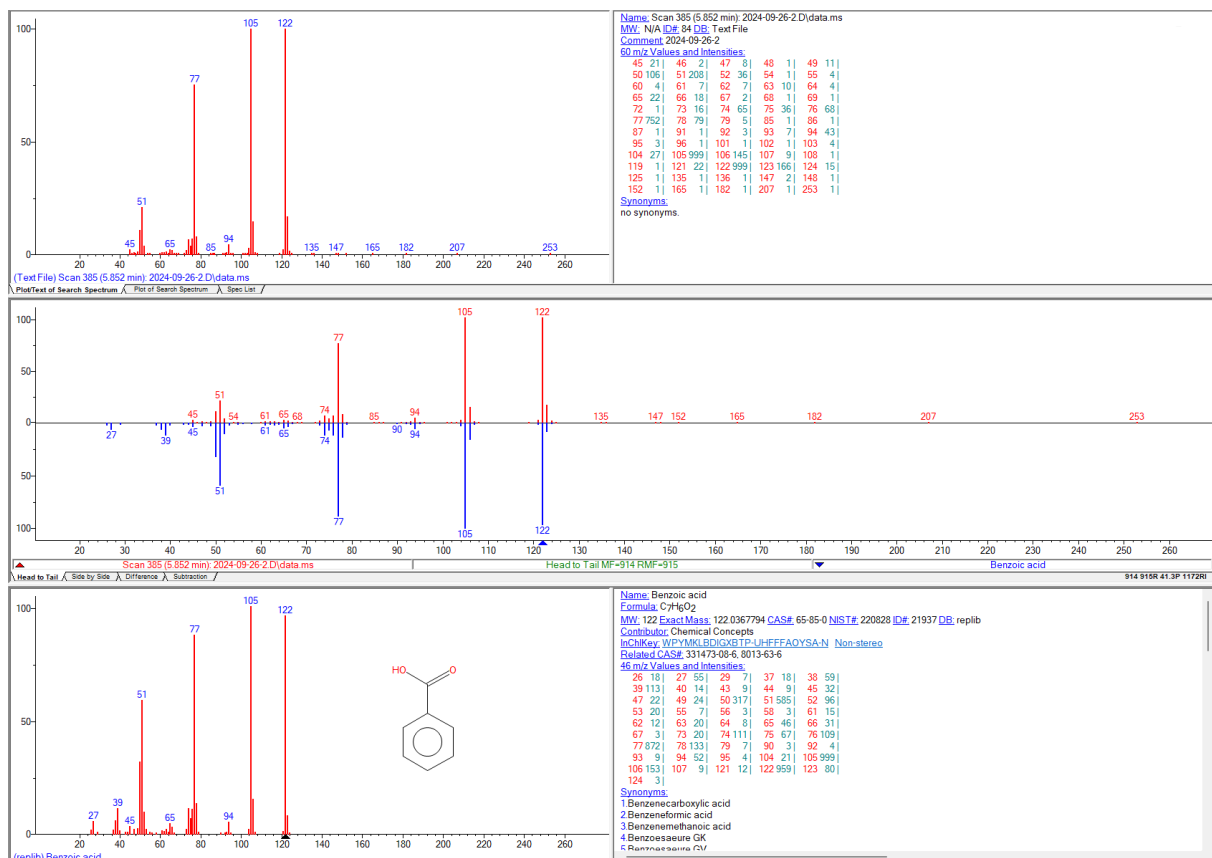


Рис. 3.1. Мас-спектр бензойної кислоти, отриманої під час окиснення бензальдегіду (вгорі), у порівнянні з базою даних NIST (внизу).

Фенол був єдиним побічним продуктом при окисненні бензальдегіду в усіх умовах реакції, що також підтверджено мас-спектроскопією (рис. 3.1). Одержані результати підтверджують утворення бензойної кислоти в результаті реакції гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню.

З метою перевірки селективності процесу проведено дослідження окиснення толуолу пероксидом водню з використанням мікрогелевого каталізатора B1.5Se2.0. Дослід мав на меті підтвердити, що в умовах проведення реакції окисненню піддається бензальдегід, тоді як толуол, який використовується як розчинник, залишається хімічно інертним. Отримані експериментальні дані підтверджують це припущення, оскільки конверсія толуолу не спостерігалася.

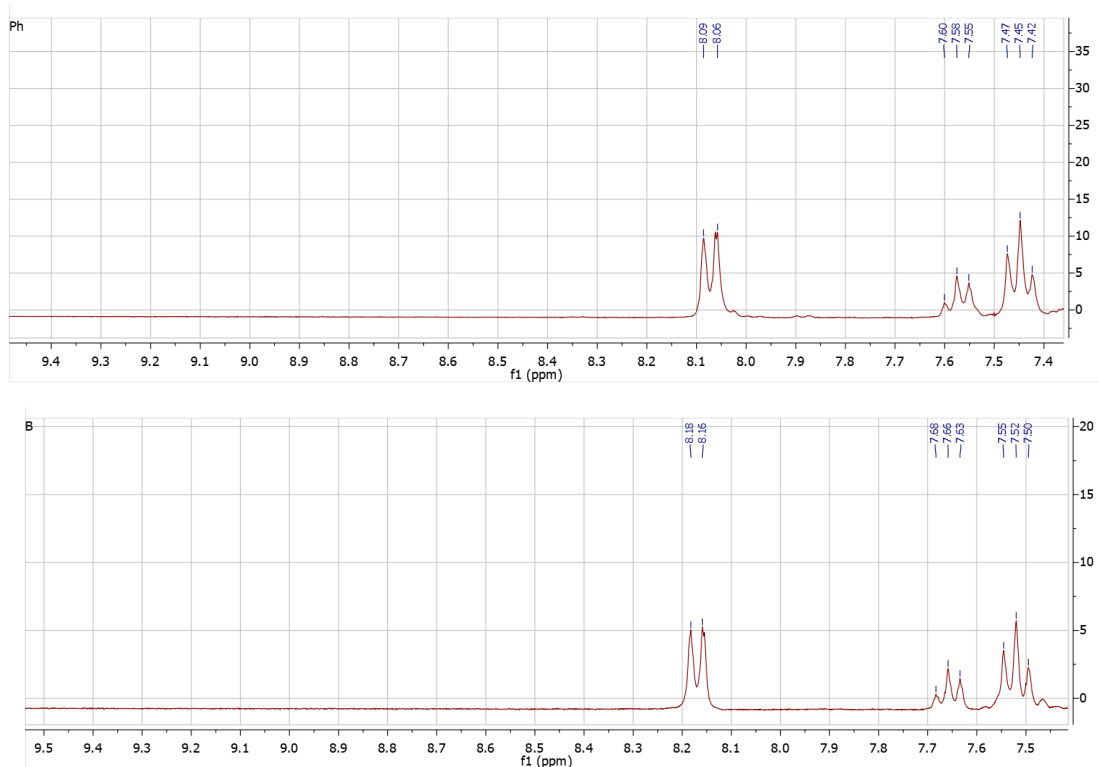


Рис. 3.2. ЯМР спектри бензойної кислоти, утвореної під час окиснення бензальдегіду (вгорі), та зразка розчину чистої бензойної кислоти (внизу).

Проведено дослідження ефективності Se-вмісних сполук як каталізаторів у процесі гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти при температурі 30 °С та співвідношенні толуол:вода = 4:1 (рис. 3.3.). Незважаючи на відносно низьку температуру, всі випробувані Se-вмісні сполуки продемонстрували високу каталітичну активність. Найкращі результати досягнуто за використання мікрогелевого каталізатора B1.5Se2.0. Встановлено, що з підвищенням тривалості процесу вихід бензойної кислоти суттєво зростає: на 8 годину синтезу він становить 50,5 %, тоді як на 24 годину – 68,8 %.

При проведенні реакції за температури 80 °С встановлено, що низькомолекулярні каталізатори ДФДС і селениста кислота (H_2SeO_3) демонструють помірну каталітичну активність порівняно з зшиваючим агентом (X-linker) та високомолекулярним мікрогелевим каталізатором (рис. 3.4.).

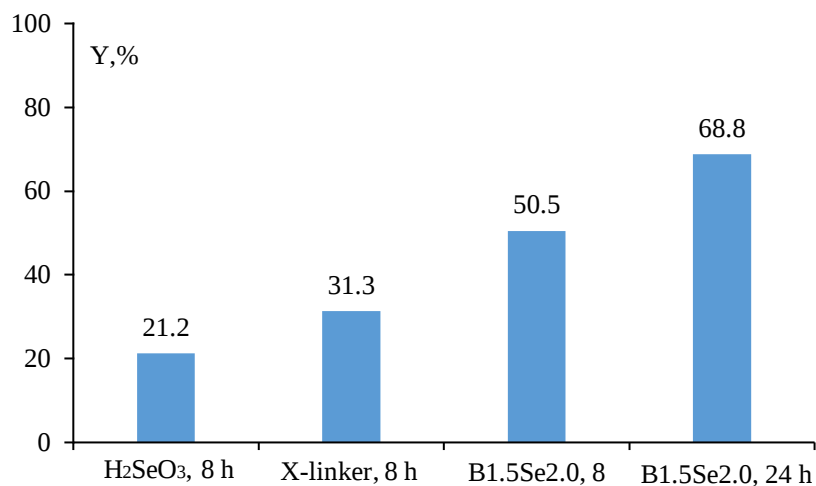


Рис. 3.3. Вплив каталізатора на вихід бензойної кислоти (Y) при співвідношенні толуол:вода = 4:1 та температурі реакції 30 °C. Співвідношення Бензальдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (БА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³; С (кат) = 0,0044 моль/дм³).

Використання поверхнево-активного мікрогелевого каталізатора B1.5Se2.0 дозволяє досягнути виходу бензойної кислоти 91,8 %, що є найвищим серед усіх досліджуваних каталізаторів.

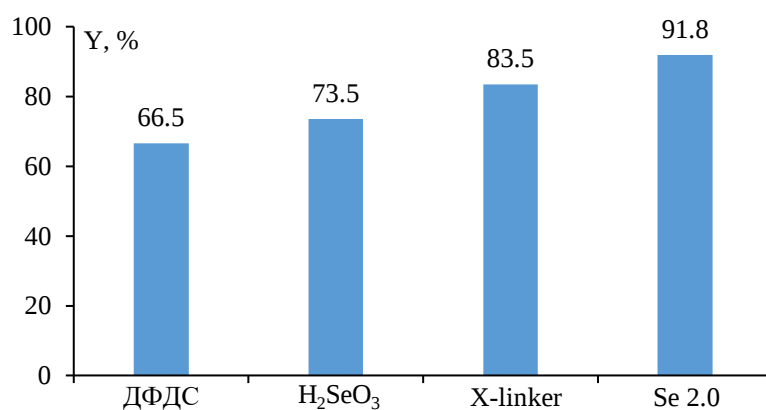


Рис. 3.4. Вплив природи каталізатора на вихід бензойної кислоти (Y) при співвідношенні толуол:вода = 4:1, температурі реакції 80 °C та часу реакції 8 годин. Співвідношення Бензальдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (БА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³; С (кат) = 0,0044 моль/дм³).

На наступному етапі досліджень порівнювали каталітичну активність ряду Se-вмісних сполук, як каталізаторів для процесу гетерофазного окиснення бензальдегіду за температури 50 °C (рис. 3.5.). Метою цього дослідження була оцінка ефективності різних Se-вмісних каталітичних систем у зазначеному процесі.

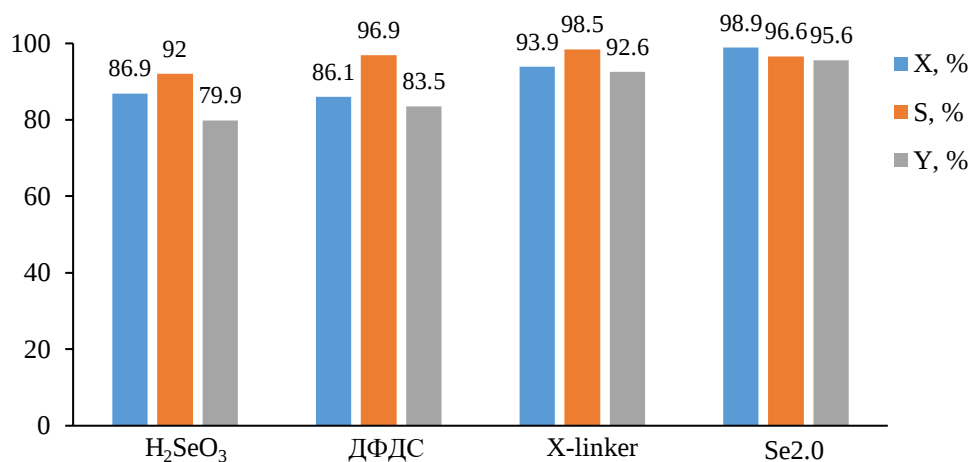


Рис. 3.5. Вплив природи каталізатора на конверсію бензальдегіду (X,%) та вихід (Y,%) і селективність (S,%) бензойної кислоти при співвідношенні толуол:вода = 4:1, температурі реакції 50 °C та часу реакції 8 годин. Співвідношення Бензальдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (БА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³; С (кат) = 0,0044 моль/дм³).

Дослідження показали, що використання неорганічних Se-вмісних сполук, зокрема селенистої кислоти, дозволяє досягнути 79,9 % виходу бензойної кислоти при селективності 92 %. Низькомолекулярна Se-вмісна органічна сполука ДФДС забезпечує вихід бензойної кислоти 83,5 % при селективності 96,9 %. Se-вмісний крослінкер (X-linker) дозволяє досягнути виходу бензойної кислоти 92,6 % із селективністю 98,5 %. Найкращі результати демонструє високомолекулярний мікрогелевий каталізатор B1.5Se2.0, використання якого забезпечує вихід бензойної кислоти 95,6 % при селективності 96,6 %.

На основі одержаних результатів можна зробити висновок, що завдяки тривимірній структурі мікрогелевого каталізатора та його колоїдним властивостям дана каталітична система є більш ефективною, у порівнянні із

низькомолекулярними Se вмісними сполуками, та дозволяє суттєво підвищувати ефективність гетерофазного окиснення бензальдегіду. Крім того, як гетерогенізований каталізатор, мікрогель є більш зручним каталізатором, оскільки його легше відділити від реакційної системи на етапі очищення цільового продукту.

Отримані результати демонструють значні переваги використання Se-вмісних каталітичних систем у процесі гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти. Це свідчить про високу каталітичну активність селенових центрів у процесі гетерофазного окиснення бензальдегіду. Дуже важливим є той факт, що мікрогелевий каталізатор B1.5Se2.0 показав найвищу ефективність в процесі окиснення бензальдегіду, ніж Se-вмісний крослінкер,ДФДС та селениста кислота.

3.1.2. Вплив морфології мікрогелевих каталізаторів на їх ефективність в процесі синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду

Однією з характеристик, яка може впливати на каталітичні властивості мікрогелів, є їхній гідродинамічний радіус (табл. 3.2). Для оцінки цього впливу виміряно гідродинамічні радіуси мікрогелів у воді та толуолі і при різних температурах (рис. 3.6.). Результати показали, що гідродинамічний радіус мікрогелів змінюється залежно від температури та середовища (розчинника).

При 10 °C гідродинамічний радіус становив 317 нм у воді та 333 нм у толуолі. Зі збільшенням температури до 20 °C радіуси зросли до 335 нм у воді та 347 нм у толуолі. Однак при 30 °C у воді відбувалося різке скорочення розміру до 238 нм, тоді як у толуолі радіус зріс до 373 нм. З подальшим підвищенням температури до 40 °C та 50 °C у воді радіус зменшився до 156 нм і 147 нм відповідно, тоді як у толуолі залишався майже незмінним – 361 нм і 353 нм відповідно.

Ці результати вказують на різну поведінку мікрогелів у воді та в органічному розчиннику толуолі. У воді мікрогелі на основі PVCL перебувають у набухломому стані при температурах нижче температури фазового переходу в

об'ємі (VPTT) ⁶⁸, яка становить приблизно 32 °С. Вище цієї температури мікрогелі переходять у стиснутий стан, що пояснює суттєве зменшення їхнього розміру. У толуолі, навпаки, мікрогелі залишаються набухлими незалежно від температури, що свідчить про стабільність їхньої структури в цьому середовищі.

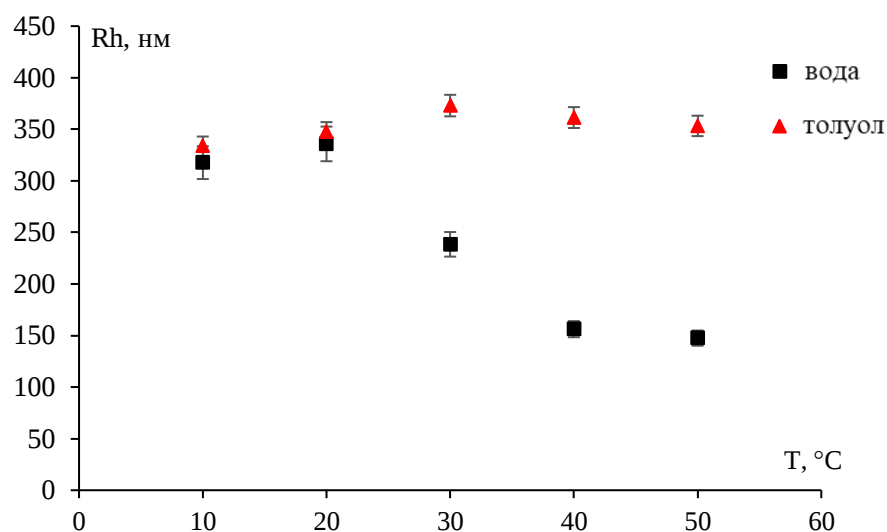


Рис. 3.6. Гідродинамічні радіуси Se-модифікованого мікрогелю B1.5Se2.0 в толуолі та воді

Вимірювання гідродинамічних радіусів синтезованих каталізаторів, які містять два типи крослінкерів (зшиваючих агентів – перманентний та селенвмісний) до та після окиснення (активації) пероксидом водню свідчить про помірне зниження гідродинамічного радіусу після окиснення (табл. 3.2). Очевидно це пов'язано з розривом Se–Se зв'язків селенвмісного крослінкера (з утворенням селенінових груп) та, як наслідок, певної зміни морфології мікрогелевого каталізатора.

**Гідродинамічний радіус (RH) мікрогелів до і після окиснення
пероксидом водню**

№	Назва	До окиснення/RH 50 °C (нм)	Після окиснення/RH 50 °C (нм)
1	B1.5Se2.0	87	91
2	B0.5Se2.0	85	82
3	B1.0Se2.0	134	79
4	B2.0Se2.0	225	188
5	B3.0Se2.0	295	232
6	B1.5Se0.5	305	255
7	B1.5Se1.5	177	93

Таким чином, поведінка мікрогелів залежить як від температури, так і від середовища. Зміни гідродинамічних радіусів можуть відігравати ключову роль у визначенні каталітичних властивостей мікрогелів, особливо у водних середовищах, де їхня здатність до стиснення може впливати на доступність активних каталітичних центрів.

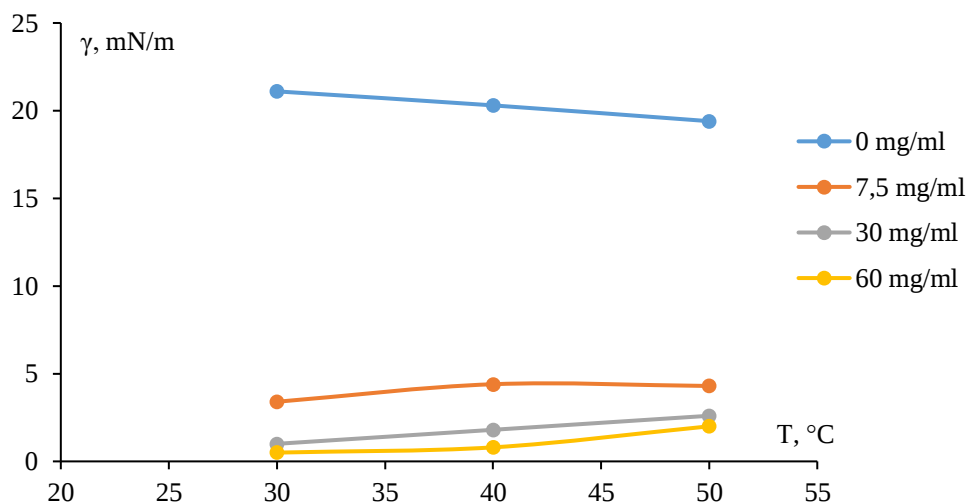


Рис. 3.7. Залежність міжфазного натягу (γ) в системі толуол-вода від температури та концентрації селен-модифікованого мікрогелю

Крім того, проведено дослідження залежності міжфазного натягу (γ) в системі толуол-вода від температури та концентрації селен-модифікованого

мікрогелю (рис. 3.7.). Встановлено, що за концентрації мікрогелю 7,5 мг/мл міжфазний натяг знижувався до 3,4 мН/м при 30 °С, 4,4 мН/м при 40 °С і 4,3 мН/м при 50 °С. За підвищення концентрації до 30 мг/мл міжфазний натяг зменшувався ще більше: до 1 мН/м при 30 °С, 1,8 мН/м при 40 °С і 2,6 мН/м при 50 °С. Максимального зниження міжфазної напруги досягнуто при концентрації 60 мг/мл, де натяг становив 0,5 мН/м при 30 °С, 0,8 мН/м при 40 °С і 2 мН/м при 50 °С. На основі одержаних результатів можна зробити висновок, що концентрація мікрогелю є визначальним фактором у зниженні міжфазного натягу. При вищих концентраціях мікрогелю спостерігається суттєвіше зменшення міжфазного натягу, що свідчить про більш ефективне покриття поверхні розділу фаз частинками мікрогелю. Важливо, що навіть незначне додавання мікрогелевого каталізатора дозволяє радикально зменшити поверхневий натяг, що однозначно сприятиме ефективності каталізу на міжфазній поверхні. Водночас, з підвищенням температури спостерігається незначне зростання міжфазного натягу для всіх концентрацій мікрогелю. Цей вплив температури узгоджується з попередніми дослідженнями мікрогелів із полі(н-ізопропілакриламід) (PNIPAm)⁴⁵.

Таким чином, селен-модифіковані мікрогелі характеризуються здатністю ефективно знижувати міжфазний натяг, в залежності від їхньої концентрації та температури. Це підтверджує високий потенціал застосування мікрогелевих каталізаторів в системах, які вимагають контролювання міжфазної напруги, зокрема в реакціях гетерофазного окиснення.

Важливим етапом досліджень є оцінка впливу морфології мікрогелевих каталізаторів на їх каталітичні властивості. Для синтезу мікрогелевих каталізаторів використовували два типи зшиваючих агентів – МБА (постійний) та Se-вмісний зшиваючий агент. Морфологія мікрогелів формується під час їх синтезу і залежить від загального вмісту обох зшиваючих агентів. Закономірно, що щільність зшивання мікрогелю збільшується при підвищенні вмісту зшиваючих агентів, що за певних умов може перешкоджати дифузії реагентів та продуктів всередині мікрогелю⁵⁵. Щоб дослідити цей ефект, проведено серію

експериментів із використанням мікрогелевих каталізаторів із різним вмістом постійного зшиваючого агента (МБА) (рис. 3.8.).

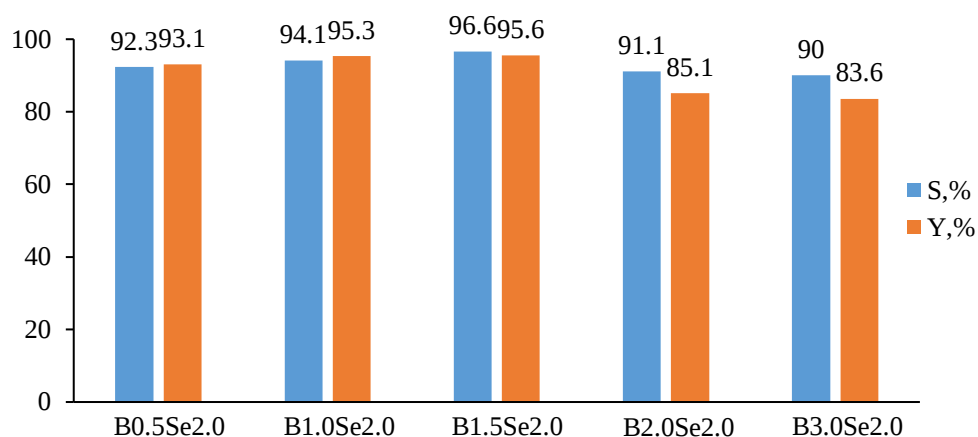


Рис. 3.8. Вплив концентрації МБА на вихід (Y) та селективність (S) бензойної кислоти (Y). Співвідношенні толуол:вода = 4:1. Час реакції – 8 год. Концентрація Se-вмісного мікрогелю (в перерахунку на Se) – 0,0044 моль/дм³. Співвідношення Бензальдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (БА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³.

Дослідження проводили при постійному вмісті Se-зшивача 2 %. Вивчення каталітичних властивостей мікрогелевих каталізаторів із серії BxSe2.0 (де x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0) показало, що зміна концентрації постійного зшиваючого агента (МБА) суттєво впливає на вихід бензойної кислоти та селективність процесу. Для каталізатора B0.5Se2.0 вихід бензойної кислоти становив 92,3 % при селективності 93,1 %, а підвищення концентрації до B1.0Se2.0 дало змогу досягти виходу 94,1 % і селективності 95,3 %. Максимальні результати були отримані для каталізатора B1.5Se2.0, який забезпечив вихід 96,6 % і селективність 95,6 %, що свідчить про оптимальну взаємодію компонентів каталізатора при такій концентрації. Однак подальше підвищення концентрації постійного зшиваючого агента до 2 % у каталізаторі B2.0Se2.0 спричинило зниження виходу до 91,1% і вагоме зменшення селективності до 85,1 %. Для каталізатора B3.0Se2.0 з вмістом постійного зшиваючого агента 3 % спостерігалось подальше погіршення показників: вихід бензойної кислоти

становив 90,0 %, а селективність знизилася до 83,6 %. Отже, при значеннях вмісту постійного зшиваючого агента (крослінкера МБА) в межах 0,5 – 1,5 % вихід бензойної кислоти є високим і ставить 93,1 – 95,6 %. Подальше ж зростання концентрації постійного зшиваючого агента 2,0 – 3,0 % супроводжувалося вагомим зниженням виходу бензойної кислоти. Це можна пояснити тим, що менша густина зшивки сприяє доступності каталітично активних Se-груп, що забезпечує вищу мобільність функціональних груп і полегшує доступ субстратів до каталітичних центрів. Натомість при вищій концентрації постійного зшиваючого агента густина зшивки підвищується, що може зумовлювати зниження виходу бензойної кислоти (рис. 3.9.).

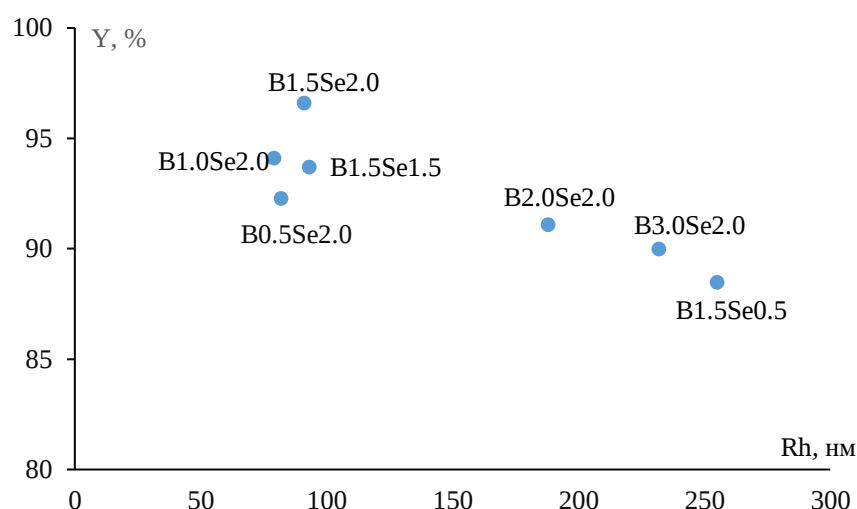


Рис. 3.9. Кореляція виходу бензойної кислоти та гідродинамічного радіусу мікрогелевого каталізатора

На рис. 3.9. представлено залежність виходу бензойної кислоти від гідродинамічного радіусу мікрогелевих каталізаторів (табл. 3.2), з якої видно, що зі збільшенням гідродинамічного радіусу вихід бензойної кислоти знижується. Варто зазначити, що в умовах синтезу Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів вища концентрація використовуваного постійного зшиваючого агента (МБА) сприяла утворенню частинок каталізатора більшого розміру, що власне поруч із вищою густиною зшивки і могло зумовити погіршення дифузії реагентів всередині частинок мікрогелевого каталізатора і знизити вихід продукту –

бензойної кислоти. Крім того за таких умов можливий перехід реакції з кінетичної в дифузійну область.

Тому, з метою забезпечення максимальної ефективності мікрогелевих каталізаторах в процесах органічного синтезу рекомендовано використовувати мікрогелі з гідродинамічним радіусом, що не перевищує 120 нм. Таке рішення дозволяє підтримувати реакцію в кінетичній області.

3.1.3. Вплив вмісту Se в мікрогелевому каталізаторі на його ефективність в процесі синтезу бензойної кислоти окиснення бензальдегіду

Вміст Se в мікрогелевому каталізаторі може суттєво впливати на його каталітичну активність, оскільки зі збільшенням вмісту Se зростає кількість активних центрів каталізатора, що відповідно може впливати на конверсію бензальдегіду та вихід бензойної кислоти; з іншої сторони, надмірний вміст Se може призводити до зниження селективності за цільовими продуктами. Для вибору оптимального вмісту Se в мікрогелевому каталізаторі проведено дослідження впливу вмісту селену на каталітичні властивості мікрогелевих каталізаторів із серії B1.5SeX (рис. 3.10.). Важливо, що загальна концентрація каталітично активних Se-вмісних груп в усіх експериментах була постійною. Тобто, при зниженні концентрації Se в мікрогелевому каталізаторі додавали більшу кількість каталізатора в реакційний об'єм.

На основі оцінки одержаних результатів встановлено незначний вплив вмісту селену в мікрогелі на вихід продукту реакції та його селективність; разом з тим найкращі результати отримано при найвищому вмісті Se в мікрогелі. Зокрема, каталізатор B1.5Se0.5 забезпечує вихід бензойної кислоти на рівні 88,5 % при високій селективності 97,7 %, що свідчить про ефективність каталізу, однак його активність дещо поступається іншим каталізаторам. Каталізатор B1.5Se1.5 показує кращий результат із виходом 93,7% при схожій селективності 97,6 %, що свідчить про позитивний вплив підвищення вмісту селену. Найвищі показники отримано для каталізатора B1.5Se2.0, який забезпечує максимальний вихід бензойної кислоти 95,6 %, хоча селективність дещо зменшується до 96,6 %.

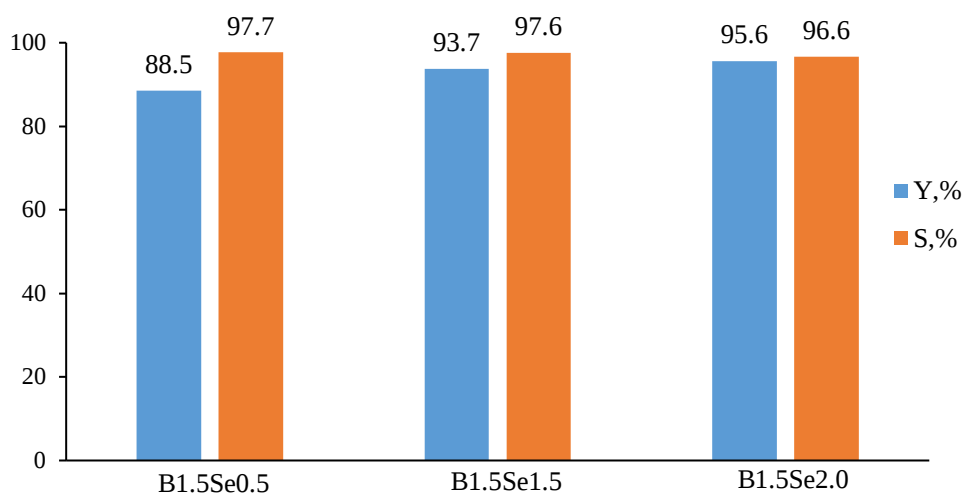


Рис. 3.10. Вплив вмісту Se на вихід (Y) та селективність (S) бензойної кислоти (Y). Співвідношенні толуол:вода = 4:1. Час реакції - 8 год. Концентрація Se-вмісного мікрогелю – 0,0044 моль/дм³. Співвідношення Бензальдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (БА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³.

Таким чином, збільшення вмісту селену сприяє незначному підвищенню виходу бензойної кислоти при збереженні селективності на високому рівні (біля 97 %). Кращим каталізатором у даній серії є B1.5Se2.0, оскільки він демонструє найвищий вихід продукту; це робить його найбільш ефективним для каталітичних процесів, де пріоритетом є максимізація виходу основного продукту. Варто зазначити, що значне збільшення вмісту Se в каталізаторі (до 4 – 5 %) супроводжується суттєвим погіршенням активності каталізатора внаслідок радикального зменшення гідродинамічного радіусу при активації каталізатора пероксидом водню (розриваються Se–Se зв'язки і каталізатор з високим вмістом селенвмісного крослінкера колапсує, щільність мікрогелевого каталізатора при цьому зростає, що ускладнює доступ реагентів до каталітично активних груп). Помітне зниження виходу бензойної кислоти при використанні каталізатора B1.5Se0.5 пов'язане з тим, що маса даного каталізатора була в чотири рази вища, порівняно з каталізатором B1.5Se2.0 (для забезпечення сталої

концентрації Se-вмісних каталітично активних груп у реакційному об'ємі), що зумовлювало відчутне збільшення в'язкості реакційного середовища.

З огляду на отримані результати, кращим мікрогелевим каталізатором для подальших досліджень обрано B1.5Se2.0, використання якого дозволяє досягти високого виходу бензойної кислоти (95,6 %). Даний каталізатор забезпечує найкращий баланс між щільністю зшивки та доступністю каталітично активних Se-груп, необхідних для ефективного проведення реакції.

Таким чином, відсутність у низькомолекулярних каталізаторів поверхнево-активних властивостей є визначальним фактором, що обмежує їх ефективність у гетерофазній системі. На відміну від них, мікрогелеві каталізатори, завдяки тривимірній структурі та колоїдним властивостям, мають здатність рівномірно розподілятися на межі поділу фаз та забезпечувати необхідну площу контакту. Це сприяє кращому доступу реагентів до каталітичних центрів, що значно підвищує швидкість реакції, роблячи мікрогелі перспективними для застосувань в процесах, які передбачають гетерофазні умови.

3.2. Вибір технологічних параметрів синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду з використанням мікрогелевого каталізатора B1.5Se2.0

Важливим етапом досліджень є визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, зокрема концентрації окисника, температури, тривалості реакції та співвідношення органічного розчинника до води для обраного Se-вмісного каталізатора.

В ході гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню на мікрогелевому каталізаторі B1.5Se2.0 утворювались такі продукти як бензойна кислота та фенол.

3.2.1. Вплив концентрації окисника на параметри синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі B1.5Se2.0

Концентрація окисника є одним із ключових факторів, що впливають на перебіг реакції окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти. Зміна концентрації окисника може суттєво впливати на швидкість реакції, вихід продукту, а також на побічні процеси, які визначають чистоту кінцевого продукту. Таким чином, необхідним етапом досліджень є оцінка впливу вмісту окисника на основні параметри процесу та результати синтезу бензойної кислоти.

Для цього проведено два експерименти при температурі 80 °C та співвідношенні толуол:вода 1:4 (рис. 3.11.). У першому випадку використовували концентрацію пероксиду водню, що відповідала попереднім експериментам (2,6 ммоль), а в другому – вчетверо більшу (10,4 ммоль). В обох експериментах кількість доданої води залишалася незмінною, проте змінювалася кількість пероксиду водню, що, відповідно, впливало на його концентрацію. Зважаючи на те, що пероксид водню не розчиняється у толуолі, його розподіл обмежувався лише водною фазою. Відповідно, зміна об'єму водної фази впливала на концентрацію пероксиду водню на межі поділу фаз, що є важливим для ефективності процесу гетерогенного окиснення. Більша кількість води сприяла розведенню окисника, знижуючи його локальну концентрацію на межі поділу фаз, тоді як менші об'єми водної фази забезпечували більшу концентрацію пероксиду на межі поділу, що могло покращувати контакт між реагентами та каталізатором.

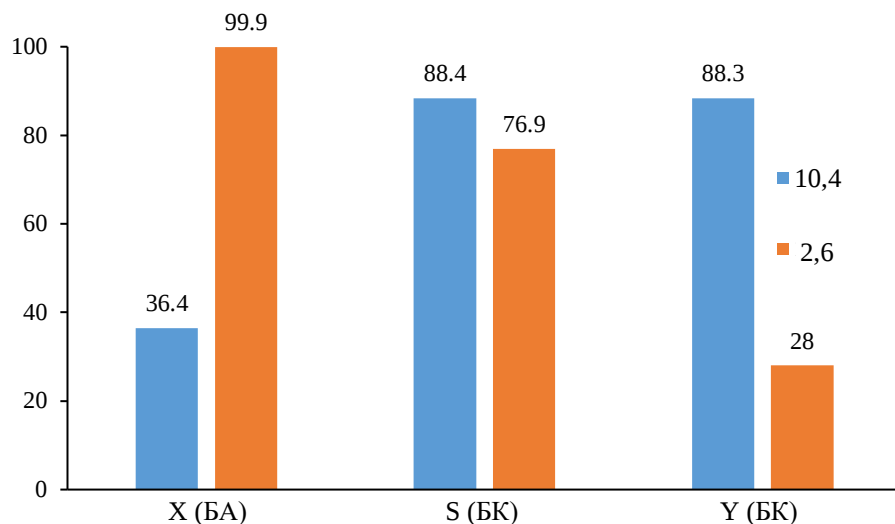


Рис. 3.11. Вплив концентрації перексиду водню (2,6 або 10,4 ммоль) на конверсію бензальдегіду (X(БА)), селективність (S(БК)) та вихід бензойної кислоти (Y(БК)). Співвідношення толуол:вода = 1:4. Каталізатор – В1.5Se2.0. Температура реакції – 80 °С, час реакції – 8 год. Співвідношення Бензальдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (БА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³; С (кат) = 0,0044 моль/дм³).

При концентрації перексиду 10,4 ммоль конверсія бензальдегіду зросла до 99,9 %, але селективність утворення бензойної кислоти знизилася до 76,9 % порівняно з 88,4 % при концентрації 2,6 ммоль. Вихід бензойної кислоти також суттєво залежав від концентрації окисника: за 2,6 ммоль він становив 88,3 %, тоді як при 10,4 ммоль зменшився до 28 %.

Ці результати вказують на те, що надлишок перексиду водню спричиняє побічні реакції, знижуючи селективність процесу. Таким чином, кращою концентрацією окисника є 2,6 ммоль, що забезпечує високу селективність і вихід бензойної кислоти.

3.2.2. Вплив температури реакції на параметри синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі B1.5Se2.0

Температура є одним із ключових параметрів, що визначає ефективність хімічних процесів, впливаючи на швидкість реакції, конверсію вихідної речовини, селективність до цільового продукту та утворення побічних продуктів. Отже, необхідною є оцінка впливу зміни температури реакції на ключові показники синтезу бензойної кислоти, зокрема її вихід та селективність.

Для оцінки впливу температури на активність Se-модифікованого мікрогелевого каталізатора B1.5Se2.0 було проведено реакцію гетерофазного окиснення в температурному діапазоні 20 – 80 °C (рис. 3.12.).

Важливо, що мікрогелевий каталізатор B1.5Se2.0 є активним у процесі гетерофазного окиснення бензальдегіду навіть за низької температури 20 °C. У цих умовах він забезпечує вихід бензойної кислоти на рівні 23,8 % і селективність 60,5 %. Це свідчить про успішне поєднання хімічних властивостей селену з фізико-хімічними характеристиками мікрогелевої матриці, яке забезпечує активність каталізатора при помірних температурах.

При збільшенні температури до 30 °C вихід бензойної кислоти зростає до 44,8 %, а селективність – до 92,1 %. Максимальні показники досягаються при температурі 50 °C, де вихід становить 95,6 %, а селективність – 96,6 %. У цих умовах конверсія бензальдегіду також суттєво зростає – з 59,8 % при 20 °C до 98,4 % при 50 °C, що можна пояснити підвищенням швидкості реакції при зростанні температури. Проте подальше підвищення температури до 80 °C не призводить до збільшення виходу цільового продукту через зниження селективності.

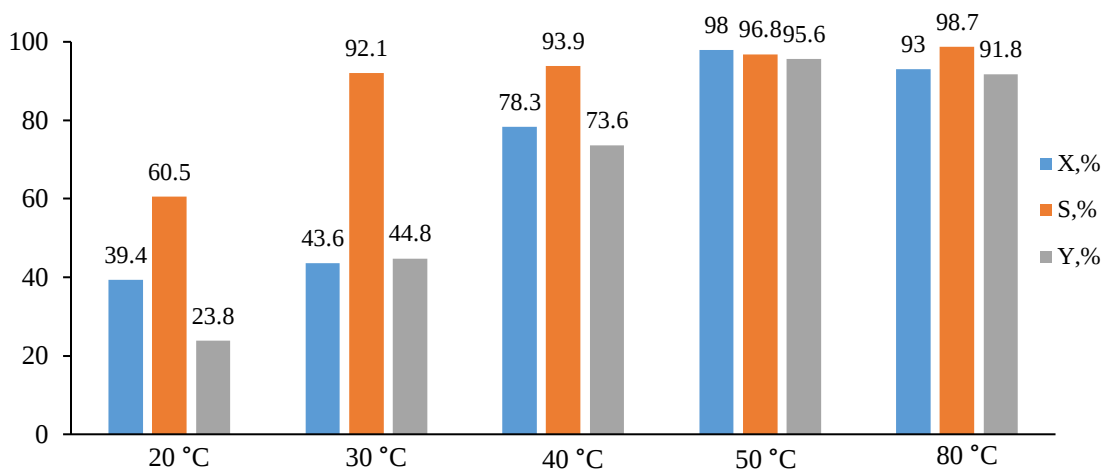


Рис. 3.12. Вплив температури реакції на показники ефективності синтезу бензойної кислоти (X,S,Y, %) при об'ємному співвідношенні толуол:вода = 4:1 та тривалості процесу 8 годин, каталізатор B1.5Se2.0. Співвідношення Бензальдегід/ H_2O_2 = 1:1,3. $C(\text{БА}) = 2$ моль/дм³; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,6$ моль/дм³; $C(\text{кат}) = 0,0044$ моль/дм³).

Отже, кращим температурним режимом для реакції гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню є 50 °C, за якого досягається максимальний вихід бензойної кислоти 96,8 % на мікрогелевому каталізаторі B1.5Se2.0. Цей температурний режим є важливим з точки зору концепцій зеленої хімії, оскільки він дозволяє проводити реакцію за м'яких умов без використання високих температур чи тиску, які зазвичай супроводжуються високими енергетичними затратами та додатковими екологічними ризиками.

3.2.3. Вплив тривалості реакції на параметри синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі B1.5Se2.0

Для оцінки впливу часу реакції на перебіг гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню проведено дослідження за різних тривалостей процесу. Експерименти проводили у часовому діапазоні до 8 годин при об'ємному співвідношенні толуол:вода = 4:1 та температурі процесу 50 °C,

аналізуючи ключові параметри, такі як вихід продукту, селективність реакції та конверсія бензальдегіду (рис. 3.13.).

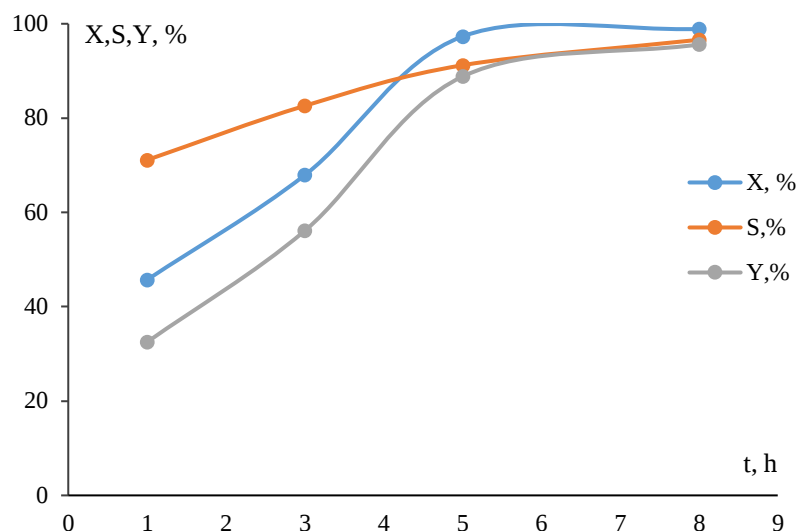


Рис. 3.13. Вплив часу реакції на показники ефективності синтезу бензойної кислоти (X,S,Y, %). Каталізатор – В1.5Se2.0. Співвідношення Бензальдегід/ H_2O_2 = 1:1,3. $C(\text{БА}) = 2$ моль/дм³; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,6$ моль/дм³; $C(\text{кат}) = 0,0044$ моль/дм³)

Початковий етап демонструє швидке перетворення бензальдегіду на цільовий продукт; на третю годину реакції досягнуто виходу бензойної кислоти 56,1 % із селективністю 82,6 %. Подальше збільшення тривалості реакції до 5 годин сприяло значному зростанню виходу бензойної кислоти до 88,8 % при підвищенні селективності до 91,2 %. Подовження реакції до 8 годин забезпечило зростання виходу бензойної кислоти до 95,6 %, хоча темпи росту стали менш вираженими. Водночас, значно покращилася селективність процесу, яка зросла з 91,2 % до 96,6 %. Підвищення селективності є важливим для практичного застосування, оскільки забезпечує вищу чистоту кінцевого продукту та спрощує його подальше очищення. Саме тому тривалість реакції в 8 годин є найбільш доцільною, незважаючи на незначне зростання виходу після 5 годин. Такий вибір балансує між продуктивністю процесу та його економічною доцільністю, враховуючи високу якість одержаного продукту.

3.2.4. Вплив співвідношення органічний розчинник/вода на параметри синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі B1.5Se2.0

У процесі гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти важливу роль відіграє співвідношення органічного розчинника та води в реакційній суміші. Тому, метою наступних досліджень була оцінка впливу цього параметра на перебіг синтезу бензойної кислоти.

Для оцінки каталітичної активності Se-модифікованого мікрогелевого каталізатора B1.5Se2.0 у реакції окиснення бензальдегіду з використанням пероксиду водню як окисника були досліджені різні гетерогенні системи в двофазному середовищі толуол (Т):вода(В) зі співвідношенням об'ємів Т:В = 4:1 (Т4В1), 1:1 (Т1В1) і 1:4 (Т1В4). Додатково проведено серію реакцій у водному середовищі без органічної фази (В). Реакції проводили в температурному діапазоні від 20 °С до 80 °С (рис. 3.14.).

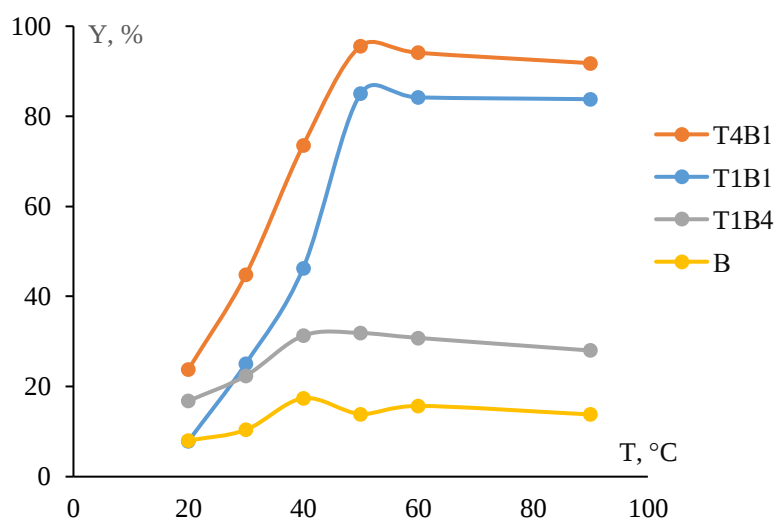


Рис. 3.14. Вплив співвідношення толуол:вода та температури реакції на вихід бензойної кислоти (Y). Каталізатор – B1.5Se2.0. Співвідношення Бензальдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (БА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³; С (кат) = 0,0044 моль/дм³).

У системі з надлишком органічної фази при співвідношенні толуол:вода 4:1 каталітична активність Se-модифікованого мікрогелевого каталізатора B1.5Se2.0 зростає зі збільшенням температури до 50 °C. Вихід бензойної кислоти росте від 23,8 % при 20 °C до 44,8 % при 30 °C, 73,6 % при 40 °C і досягає максимального значення – 95,6 % при 50 °C. Подальше підвищення температури негативно впливає на вихід продукту, який зменшується до 94,1 % при 60 °C і 91,8 % при 80 °C.

У системі з надлишком водної фази при співвідношенні толуол:вода 1:1 каталітична активність Se-вмісного мікрогелевого каталізатора B1.5Se2.0 демонструє поступове зростання зі збільшенням температури реакції до 50 °C. Вихід бензойної кислоти збільшується від 7,9 % при 20 °C до 25 % при 30 °C, 46,3 % при 40 °C та досягає максимуму – 87 % при 50 °C. Подальше підвищення температури спричиняє поступове зниження виходу: при 60 °C він становить 84,2 %, а при 80 °C – 83,8 %.

Зменшення активності мікрогелевого каталізатора з ростом температури понад 40 – 50 °C корелює з температурною чутливістю мікрогелю у водному середовищі. Каталітична активність мікрогелевих каталізаторів, модифікованих Se, зростає зі збільшенням температури реакції до 40 – 50 °C. Подальше підвищення температури призводить до зниження виходу бензойної кислоти, що корелює з термочутливістю мікрогелю у воді. При температурі вище 40 °C гідродинамічний радіус мікрогелю у воді в 2 рази менший (91 нм), ніж при 20 °C (178 нм), що може впливати на дифузію реагентів усередині частинок мікрогелю та нівелювати зростання кінетичної швидкості реакції з температурою.

У системі зі значним надлишком водної фази при співвідношенні толуол:вода 1:4 каталітична активність Se-вмісного мікрогелевого каталізатора B1.5Se2.0 є помірною, проте забезпечує вихід бензойної кислоти на рівні 31,9 % за м'яких умов реакції (50 °C) (рис. 3.15.). Такий результат свідчить про високу поверхневу активність мікрогелевого каталізатора. Здатність каталізатора діяти за умов значного надлишку водної фази підкреслює його функціональність у

гетерогенних системах, що є важливим для реалізації подібних процесів у промислових умовах.

За надлишкової кількості води вихід бензойної кислоти та швидкість реакції були досить низькими. Як повідомлялося раніше ⁶⁸, це можна пояснити трьома причинами: нижча розчинність мікрогелю у воді обмежує його доступність для реагентів, нижча «локальна» концентрація пероксиду водню на межі поділу фаз, вода може інгібувати реакції окиснення.

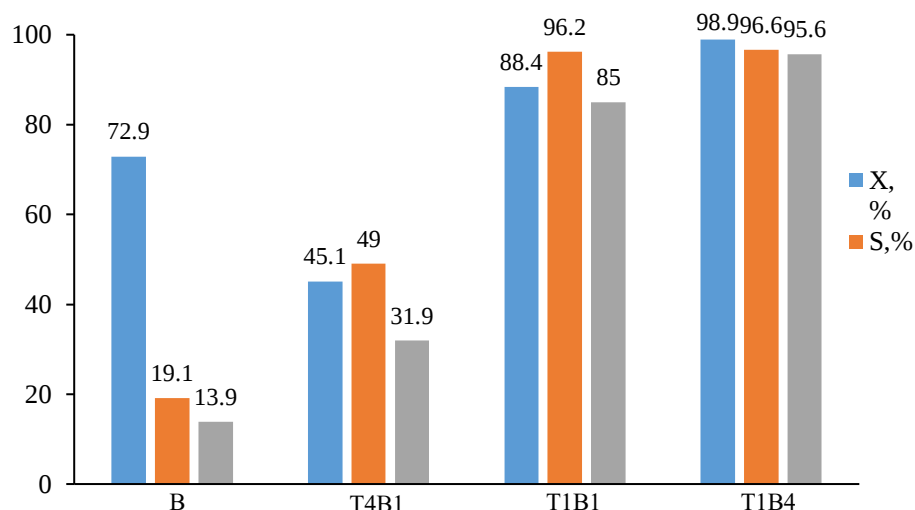


Рис. 3.15. Вплив співвідношення толуолу і води на показники ефективності синтезу бензойної кислоти (X,S,Y, %). Каталізатор – В1.5Se2.0, тривалість проведення реакції 8 год., температура 50 °С. Співвідношення Бензальдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (БА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³; С (кат) = 0,0044 моль/дм³).

Поверхнево-активні властивості модифікованого Se мікрогелевого каталізатора В1.5Se2.0 оцінювали шляхом вимірювання міжфазного натягу краплі толуолу у воді за допомогою тензіометрії краплі, що обертається. Для цих вимірювань готували розчини мікрогелю в толуолі з різними концентраціями (при перемішуванні протягом ночі при 1000 об/хв) в діапазоні 7,5 – 60 мг/мл. Вимірювання проводили при температурі від 30 до 50 °С. Як еталон використовували толуольну краплю без мікрогелів.

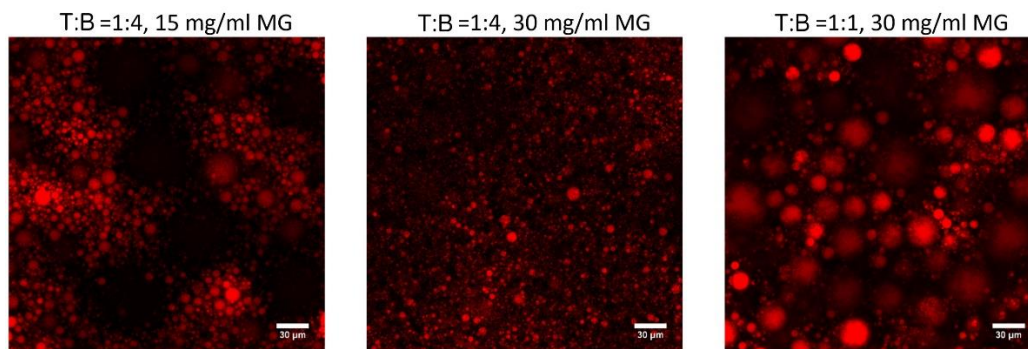


Рис. 3.16. Конфокальні зображення емульсій толуол/вода, стабілізованих мікрогелем, модифікованим селеном. Співвідношення толуолу (Т) до води (В) – 1:4 та 1:1, концентрація мікрогелю (MG) – 15 і 30 мг/мл.

Для оцінки здатності модифікованих Se мікрогелів стабілізувати емульсії проведено конфокальну мікроскопію декількох емульсій толуолу (Т) у воді (В) з різними об'ємними співвідношеннями цих двох рідин: толуол:вода = 4:1; 1:1 і 1:4, і концентраціями мікрогелів між 7,5 і 30 мг/мл (рис. 3.16.). Нільський червоний (розчинний лише в толуолі) використовували як барвник для забарвлення олійної фази для кращої візуальної чіткості. Емульсії (рис. 3.17.) готували шляхом розчинення мікрогелю у воді (перемішування протягом ночі при 1000 об/хв) з подальшим змішуванням розчину мікрогелю з толуолом (перемішування протягом 30 хв при 300 об/хв). Всі приготовані емульсії були стабільними під час змішування, але ті, що мали надлишок толуолу, демонстрували розшарування фаз протягом 15 – 20 с. Емульсії з рівними об'ємами фаз і концентрацією мікрогелю 7,5 і 15 мг/мл, співвідношенням толуол/вода 1:4 і концентрацією мікрогелю 30 мг/мл були стабільними навіть після 3 місяців зберігання.

Далі було проведено конфокальне мікроскопічне дослідження емульсій з водою як безперервною фазою. Через низьку стабільність більшості приготованих емульсій без перемішування не вдалося отримати конфокальні зображення емульсій з толуолом як суцільною фазою.

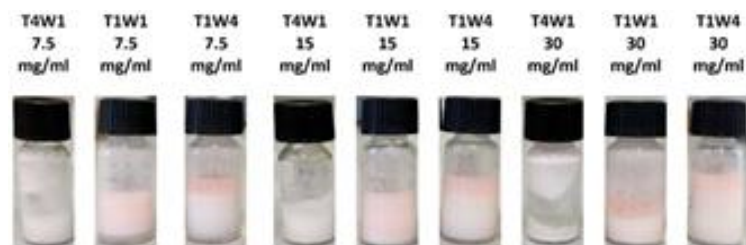


Рис. 3.17. Фотографії емульсій, стабілізованих Se-модифікованим мікрогелем

На основі одержаних результатів, встановлено, що найкращими співвідношеннями розчинників толуол:вода, в залежності від поставленої мети, є співвідношення толуол:вода = 4:1 та 1:1. Проведення гетерофазного окиснення бензальдегіду при співвідношенні толуол:вода 4:1 забезпечує найвищий вихід (95,6 %) та селективність (96,6 %) бензойної кислоти при м'яких умовах реакції, а саме температурному режимі 50 °C та атмосферному тиску. Дане співвідношення забезпечує кращу якість кінцевого продукту, спрощує процес його очищення та підвищує загальну ефективність процесу. В той же час, гетерофазний синтез бензойної кислоти при співвідношенні толуол:вода = 1:1 дозволяє досягти достатньо високого виходу (87 %) та селективності (96,2 %) бензойної кислоти при значно меншій витраті органічного розчинника, мінімізуючи його утилізацію або регенерацію. Тому використання меншої кількості толуолу у співвідношенні 1:1 також є доцільним, з огляду на екологічну та економічну ефективність.

3.3. Дослідження процесу гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі iSe

На попередньому етапі досліджень мікрогелевий каталізатор B1.5Se2.0 продемонстрував високу ефективність у процесі гетерофазного окиснення бензальдегіду за допомогою пероксиду водню. Однак ця каталітична система має певні недоліки, зокрема певну нестабільність морфології – змінну густину зшивки під час здійснення процесу окиснення бензальдегіду через використання двох крослінкерів, один з яких розщеплюється під дією пероксиду водню. З цих

міркувань виникла необхідність вдосконалення мікрогелевого каталізатора B1.5Se2.0 та розроблення нового Se-вмісного мікрогелевого каталізатора з лише постійними крослінкерами (зшиваючими агентами). Такий крок повинен був забезпечити стабільну морфологію, а отже, кращу прогнозованість роботи мікрогелевого каталізатора під час каталізу.

Для подальшого вдосконалення Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів розроблено та синтезовано новий ізоселеназольний мікрогелевий каталізатор (далі iSe) на основі полі(N-ізопропілакриламід) (pNIPAm) та ізоселеназольного мономеру (розділ 2.1.2.). У процесі синтезу як зшивачі використовувалися BIS та α -аміно-3-гідрокси-5-метил-4-ізоксазолпропіонова кислота (AMPA). При цьому вміст селену залишився таким самим, як і в попередніх каталітичних системах. Даний підхід потенційно дає змогу зберегти високу активність каталізатора, водночас підвищивши його стабільність у процесі окиснення.

3.3.1. Вплив температури реакції на параметри синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі iSe

Важливим етапом дослідження є аналіз впливу температури реакції на ефективність мікрогелевого каталізатора iSe, оскільки це дозволяє визначити оптимальні умови його роботи та забезпечити максимальну продуктивність системи (рис. 3.18.).

Мікрогелевий каталізатор iSe демонструє високу ефективність у процесі гетерофазного окиснення бензальдегіду, забезпечуючи вихід бензойної кислоти на рівні 51,2 % при селективності 85,6 % вже за температури реакції 20 °C. Високі показники виходу та селективності бензойної кислоти при низькій температурі (20 °C) з використанням мікрогелевого каталізатора iSe можуть бути зумовлені поєднанням високої активності каталітичних центрів та ефективної пористої структури ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора, яка сприяє кращому контакту реагентів з каталітичними центрами.

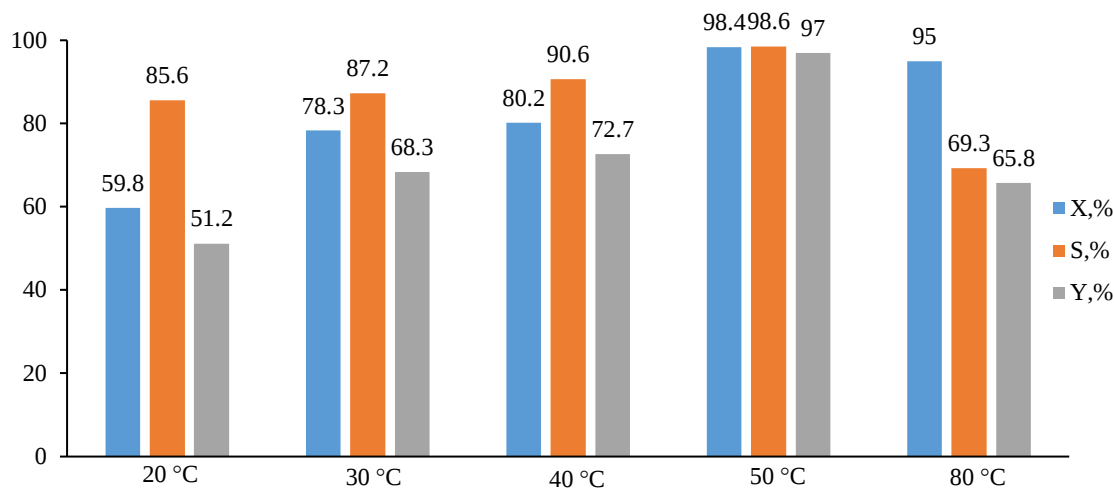


Рис. 3.18. Вплив температури реакції на показники ефективності синтезу бензойної кислоти (X,S,Y, %) при об'ємному співвідношенні толуол:вода = 4:1 та тривалості процесу 8 годин, каталізатор iSe. Співвідношення Бензальдегід/ H_2O_2 = 1:1,3. $C(\text{БА}) = 2 \text{ моль/дм}^3$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,6 \text{ моль/дм}^3$; $C(\text{кат}) = 0,0044 \text{ моль/дм}^3$).

Зі збільшенням температури реакції до 30 °C вихід підвищується до 68,3 %, а селективність досягає 87,2 %. Подальше підвищення температури до 50 °C забезпечує максимальні значення виходу (97 %) і селективності (98,6 %). Проте при підвищенні температури до 80 °C, хоча конверсія бензальдегіду залишається високою (95 %), селективність утворення бензойної кислоти (69,3 %) та її вихід (65,8 %) знижуються. Це можна пояснити виникненням небажаних реакцій, зокрема утворенням побічного продукту реакції фенолу, що призводить до зниження загальної селективності цільового продукту.

3.3.2. Вплив тривалості реакції на параметри синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі iSe

Наступний етап дослідження спрямовано на вивчення впливу тривалості реакції на основні показники синтезу бензойної кислоти — вихід, селективність і конверсію бензальдегіду — із застосуванням Se-вмісного мікрогелевого каталізатора iSe (рис. 3.19.).

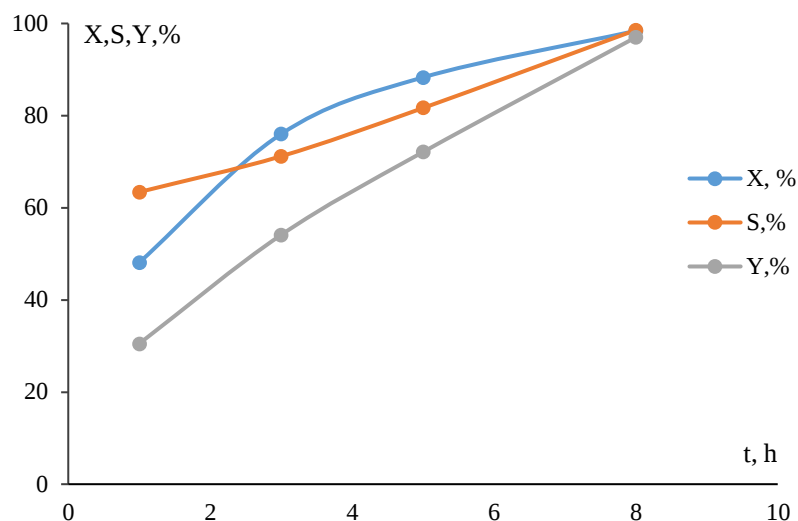


Рис. 3.19. Вплив часу реакції на показники ефективності синтезу бензойної кислоти (X,S,Y, %). Каталізатор iSe. Співвідношення Бензальдегід/ H_2O_2 = 1:1,3. $C(\text{БА}) = 2$ моль/дм³; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,6$ моль/дм³; $C(\text{кат}) = 0,0044$ моль/дм³).

Виконані дослідження впливу тривалості процесу на показники ефективності синтезу бензойної кислоти при об'ємному співвідношенні толуол:вода = 4:1 та температурі процесу 50 °C показують, що на 3-й годині спостерігалася конверсія бензальдегіду на рівні 76 %, вихід складав 54,1 %, а селективність – 71,2 %. З подовженням часу реакції до 5 годин конверсія бензальдегіду зросла до 88,3 %, а вихід і селективність досягли 72,1 % та 81,7 % відповідно. На 8-й годині конверсія досягла максимальної величини – 98,4 %, а вихід і селективність також суттєво зросли, склавши 97 % та 98,7 % відповідно. На основі одержаних результатів можна зробити висновок, що дана реакція є складною та багатостадійною. Стрімке зростання конверсії та повільне зростання виходу бензойної кислоти свідчить про можливе утворення проміжного продукту, який поступово перетворюється в кінцевий продукт – бензойну кислоту. Найбільші значення виходу та селективності цільового продукту досягаються лише на 8 годину реакції, що підтверджує багатостадійний характер перебігу процесу.

3.3.3. Вплив співвідношення органічний розчинник/вода на параметри синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі iSe

Для оцінки каталітичної активності Se-модифікованого мікрогелевого каталізатора iSe у реакції окиснення бензальдегіду пероксидом водню було досліджено різні гетерогенні системи в двофазному середовищі (толуол:вода) зі співвідношенням об'ємів 4:1 (T4B1), 1:1 (T1B1) і 1:4 (T1B4) (рис. 3.20., рис. 3.21). Реакції проводили в температурному діапазоні 20 – 90 °С.

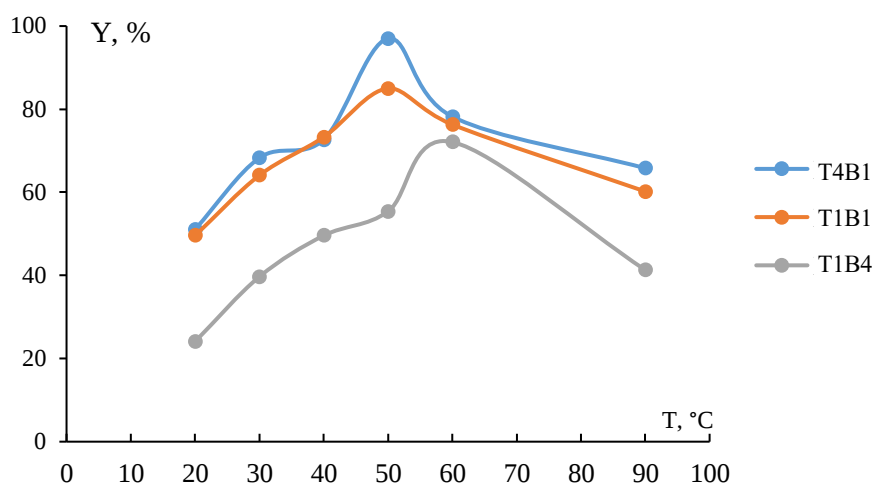


Рис. 3.20. Вплив співвідношення толуол:вода та температури реакції на вихід бензойної кислоти (Y). Каталізатор – iSe. Співвідношення Бензальдегід/ H_2O_2 = 1:1,3. $C(\text{БА}) = 2$ моль/дм³; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,6$ моль/дм³; $C(\text{кат}) = 0,0044$ моль/дм³.

У системі з надлишком органічної фази при співвідношенні толуол:вода 4:1 каталітична активність Se-модифікованого мікрогелевого каталізатора iSe підвищується зі збільшенням температури до 50 °С. Вихід бензойної кислоти зростає від 51,1 % при 20 °С до 68,3 % при 30 °С, 72,7 % при 40 °С і досягає максимального значення – 97 % при 50 °С. Подальше підвищення температури призводить до значного спадання вихід продукту, який зменшується до 78,2 % при 60 °С і 65,8 % при 80 °С.

У системі з надлишком водної фази при співвідношенні толуол:вода 1:1 каталітична активність Se-модифікованого мікрогелевого каталізатора iSe підвищується зі збільшенням температури до 50 °С. Вихід бензойної кислоти

зростає від 49,6 % при 20 °С до 64,1 % при 30 °С, 73,3 % при 40 °С і досягає максимального значення – 85 % при 50 °С. Подальше підвищення температури призводить до значного спадання виходу продукту, який зменшується до 76,3 % при 60 °С і 60,2 % при 80 °С.

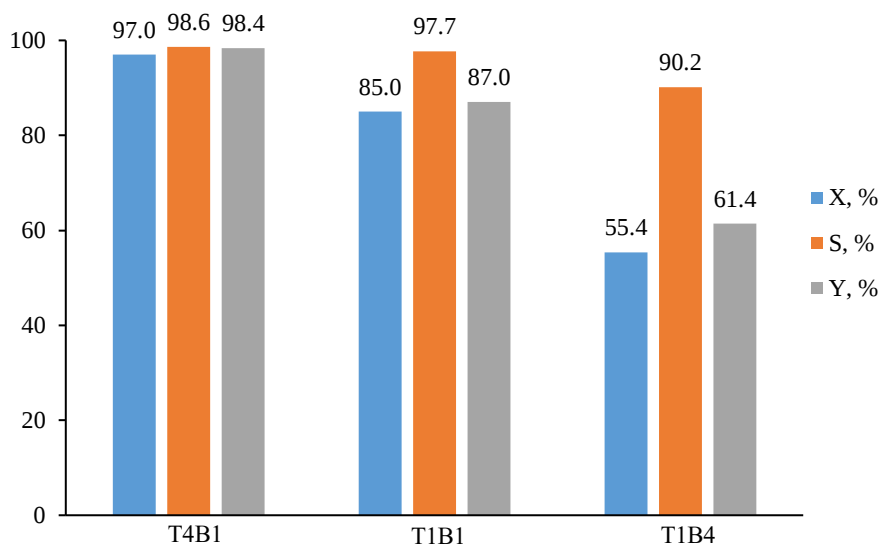


Рис. 3.21. Вплив співвідношення толуолу і води на показники ефективності синтезу бензойної кислоти (X,S,Y, %). Каталізатор – iSe, тривалість проведення реакції 8 год., температура 50 °С. Співвідношення Бензальдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (БА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³; С (кат) = 0,0044 моль/дм³.

У системі з вираженим надлишком водної фази (співвідношення толуол:вода 1:4) каталітична активність Se-вмісного мікрогелевого каталізатора iSe забезпечує вихід бензойної кислоти на рівні 72,1 % при температурі реакції 60 °С. Навіть за низьких температур спостерігається вагома активність каталізатора: вихід продукту становив 24,1 % при 20 °С, 39,7 % при 30 °С, 49,6 % при 40 °С та 55,4 % при 50 °С.

Детальне порівняння ефективності мікрогелевого Se-вмісного каталізатора B1.5Se2.0, на основі PVCL та ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора iSe, на основі pNIPAm – наведено в розділі 4.

3.4. Висновки до розділу

Розроблено Se-вмісні міжфазні каталізатори на основі мікрогелевих полімерних носіїв полівінілкапролактаму (PVCL) та полі(N-ізопропілакриламід) (PNIPAm) для гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти, які, завдяки своїй тривимірній проникній структурі та вираженим поверхневим властивостям, ефективно стабілізують емульсії, рівномірно розподіляються на межі фаз і забезпечують кращий контакт реагентів, що зумовлює їхню значно вищу каталітичну активність порівняно з низькомолекулярними аналогами, включаючи ДФДС та селенисту кислоту.

Встановлено, що морфологія мікрогелевих каталізаторів (гідродинамічний радіус та щільність зшивання) контролюється вмістом зшиваючих агентів та тривалістю синтезу каталізатора і суттєво впливає на каталітичну активність Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів.

Показано, що властивості мікрогелів значною мірою залежать як від температури, так і від природи середовища. Зміна гідродинамічного радіусу суттєво впливає на каталітичну активність мікрогелів, особливо у водних системах, де здатність до набухання впливає на доступність активних центрів. Найвищу ефективність мікрогелевих каталізаторів одержано за оптимальних значеннях гідродинамічного радіусу частинок мікрогелевого каталізатора, що не перевищує 120 нм, та концентрації зшиваючого агенту 1,5 %. Тому, з метою забезпечення максимальної ефективності мікрогелевих каталізаторах в процесах органічного синтезу рекомендовано використовувати мікрогелі з гідродинамічним радіусом, що не перевищує 120 нм. Крім того, показано, що селен-модифіковані мікрогелі демонструють здатність ефективно знижувати міжфазний натяг залежно від їхньої концентрації та температури, що підтверджує їх високий потенціал для застосування в процесах, де необхідний контроль міжфазної взаємодії, зокрема в реакціях гетерофазного окиснення.

Показано, що оптимальними умовами для проведення процесу є температура 50 °C та тривалість реакції 8 годин. За таких умов досягається високий вихід бензойної кислоти: 95,6 % при використанні Se-вмісного

мікрогелевого каталізатора B1.5Se2.0 на основі полівінілкапролактаму (PVCL) та 97 % при застосуванні каталізатора iSe на основі полі(N-ізопропілакриламід) (PNIPAm), з інтегрованими в його структуру каталітично активними групами ізоселеназольного мономеру. Крім того, мікрогелевий ізоселеназольний каталізатор iSe демонструє високу ефективність за м'яких умов реакції (20 °C) і забезпечує вихід бензойної кислоти 51,1 % при селективності її утворення 95 %.

Розроблені Se-вмісні мікрогелеві каталізатори є ефективними в широкому діапазоні співвідношень толуол/вода. Співвідношення 4:1 забезпечує високу ефективність синтезу бензойної кислоти (97 % виходу при селективності її утворення 98,6 %), тоді як співвідношення 1:1 дозволяє одержати бензойну кислоту 85 % виходу при селективності 97,7 %, що є більш економічно вигідним, оскільки мінімізує використання органічного розчинника та спрощує його регенерацію.

Наступним етапом досліджень є вивчення можливостей використання розроблених мікрогелевих каталізаторів у різних реакційних системах, зокрема в процесах гетерофазного окиснення з використанням альтернативних розчинників та різних ароматичних альдегідів як субстратів. Зміна як розчинника, так і субстрату впливає на варіативність отриманих продуктів, що розширює потенційні сфери застосування мікрогелевих каталізаторів. Завдяки цьому вони можуть бути перспективними для широкого використання в тонкому органічному синтезі, харчовій промисловості та фармацевтиці.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ SE-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ГЕТЕРОФАЗНОГО СИНТЕЗУ АРОМАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ

4.1. Гетерофазне окиснення бензальдегіду пероксидом водню на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах в різних органічних розчинниках

Важливим етапом досліджень є оцінка каталітичної активності кращих мікрогелевих каталізаторів $B_{1.5}Se_{2.0}$ та iSe в різних органічних розчинниках (хлороформ, етилацетат, 1-октанол, толуол) в емульсіях з водою. Такий аналіз дозволяє визначити вплив природи розчинника на ефективність каталізаторів, оптимізувати умови реакції та розширити можливості їх застосування у різних хімічних процесах. Крім того, використання іншого розчинника може розширювати номенклатуру цільових та побічних продуктів процесу.

Вибір органічних розчинників для дослідження ефективності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів у процесі гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти базується на їх різних фізико-хімічних властивостях, що може впливати на ефективність реакції. В ході експерименту використовували: толуол, як еталонний розчинник з огляду на високу розчинність субстрату (бензальдегіду); хлороформ, низько полярний розчинник (дипольний момент $\sim 1,15$ D), який має високу здатність розчиняти органічні сполуки; етилацетат, розчинник середньої полярності (дипольний момент $\sim 1,78$ D); 1-октанол (дипольний момент $\sim 1,66$), використаний як приклад розчинника з класу вищих спиртів з високим ступенем гідрофобності.

Дослідження активності мікрогелевого каталізатора $B_{1.5}Se_{2.0}$ у процесі окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти проводилось у різних органічних розчинниках при співвідношенні органічного розчинника до води – 4:1 та температурі 50 °C.

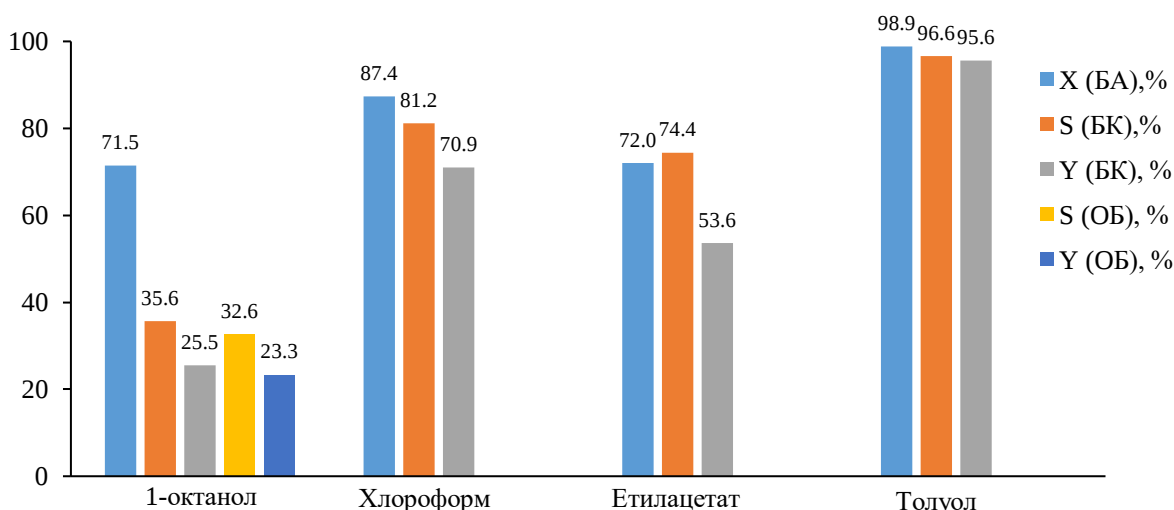


Рис. 4.1. Вплив природи розчинника на вихід Y (БК) та селективність S (БК) бензойної кислоти та вихід Y (ОБ) та селективність S (ОБ) октилбензоата. Співвідношення органічний розчинник:вода – 4:1. Каталізатор В1.5Se2.0. Температура реакції – 50 °С. Час реакції – 8 год. Співвідношення Бензальдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (БА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³; С (кат) = 0,0044 моль/дм³).

Застосування органічного розчинника, вищого спирту 1-октанолу, забезпечило вихід бензойної кислоти на рівні 25,5 %, однак при цьому спостерігалось утворення значної кількості побічних продуктів – рис. 4.1. Порівняно нижчий вихід бензойної кислоти та значна частка побічних продуктів можуть бути зумовлені особливостями реакційного середовища, зокрема довгим неполярним ланцюгом 1-октанолу⁸⁸. Разом з тим, 1-октанол вступаючи в реакції з бензальдегідом або його окисненими формами, призводить до утворення октилбензоату через реакцію естерифікації, що в цілому є позитивним явищем і дозволяє збільшити номенклатуру цільових продуктів реакції.

У результаті досліджень встановлено, що при використанні хлороформу вдалося досягнути виходу бензойної кислоти 70,9 % при селективності її утворення 81,2 %. Етилацетат, хоча й є більш полярним розчинником, демонструє нижчий вихід (53,6 %) і селективність (74,4 %) бензойної кислоти. Це може бути зумовлено його здатністю вступати в подальшу взаємодію з

бензальдегідом і продуктами реакції, що зумовлює зниження селективності за цільовими продуктами⁸⁹.

Дослідження активності мікрогелевого каталізатора iSe у процесі окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти проводилось у різних органічних розчинниках за двох співвідношень органічного розчинника до води – 4:1 (рис. 4.2.) та 1:1 (рис. 4.3.) при температурі 50 °С. Результати демонструють суттєвий вплив співвідношення фаз на ефективність та селективність каталізатора.

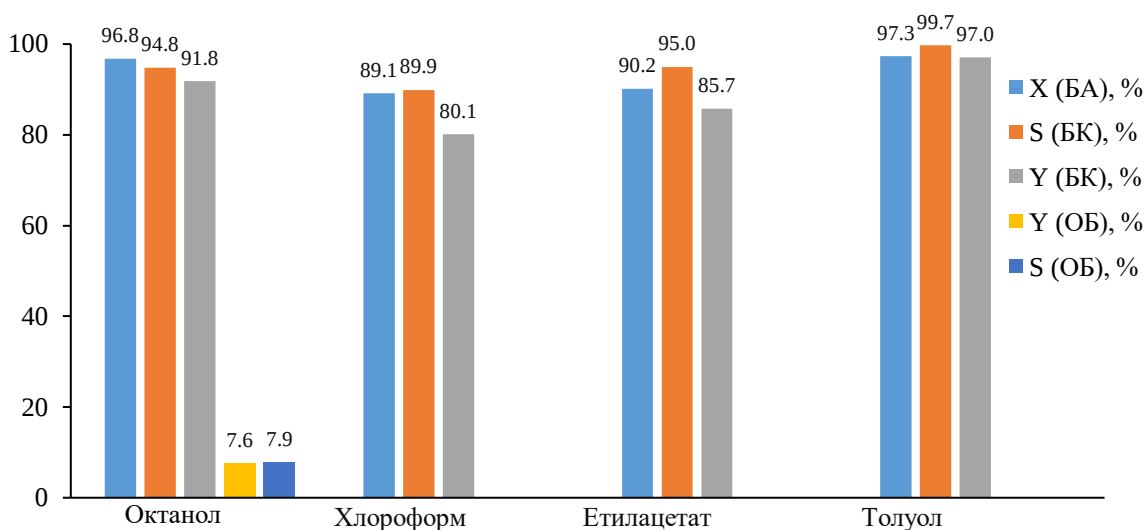


Рис. 4.2. Вплив природи розчинника на вихід Y (БК) та селективність S (БК) бензойної кислоти та вихід Y (ОБ) та селективність S (ОБ) октилбензоата. Співвідношення органічний розчинник:вода – 4:1. Каталізатор iSe. Температура реакції – 50 °С. Час реакції – 8 год. Співвідношення Бензальдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (БА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³; С (кат) = 0,0044 моль/дм³.

При співвідношенні 4:1 мікрогелевий каталізатор iSe демонструє високу активність та селективність. Найвищі результати були отримані при використанні розчинника 1-октанолу: вихід бензойної кислоти становив 91,8 % за селективності 94,8 %. Додатково в цих умовах було синтезовано октилбензоат з виходом 7,6 %.

В етилацетаті досягнуто дещо нижчого виходу (85,7 %), проте селективність залишилась максимальною – 95,0 %. У хлороформі результати були найнижчими серед досліджених розчинників: вихід становив 80,1 %, а селективність – 89,9 %.

Однак при проведенні процесу із більшою кількістю води, при співвідношенні органічний розчинник:вода – 1:1, ефективність каталізатора знизилась, що вказує на суттєвий вплив співвідношення фаз (рис. 4.3.). Зокрема, в 1-октанолі вихід бензойної кислоти зменшився до 20 %, а селективність – до 24,5 %. В етилацетаті результати були кращими порівняно з іншими розчинниками за цього співвідношення: вихід склав 25,3 %, а селективність досягла максимального значення – 34,4 %. У хлороформі спостерігались проміжні значення: вихід – 23,7 %, селективність – 29,7 %.

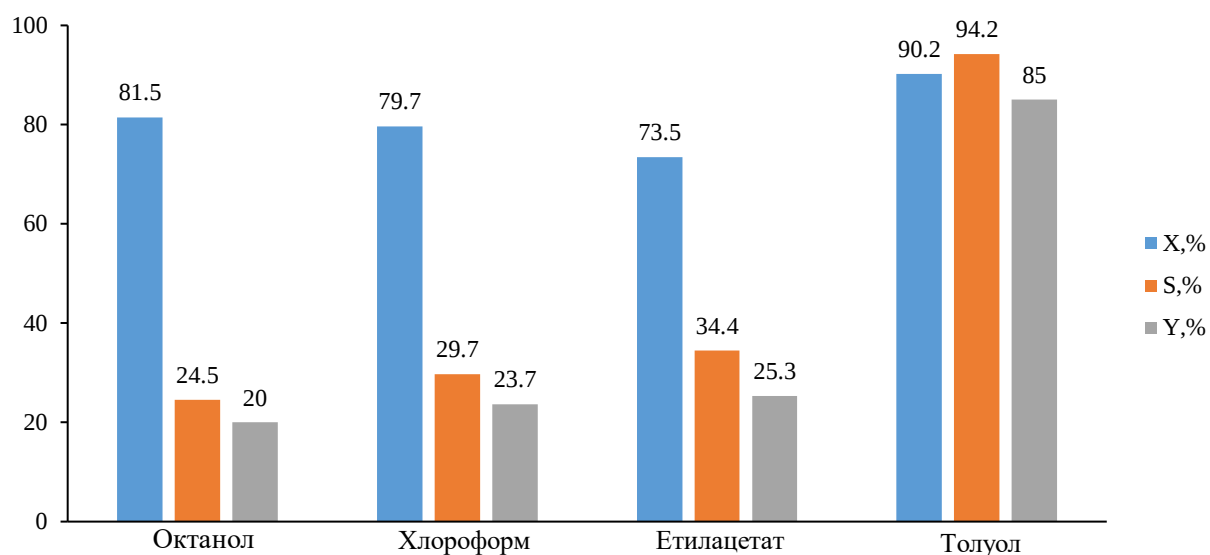


Рис. 4.3. Вплив природи розчинника на вихід бензойної кислоти (Y). Співвідношення органічний розчинник:вода – 1:1. Каталізатор iSe. Температура реакції – 50 °C. Час реакції – 8 год. Співвідношення Бензальдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (БА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³; С (кат) = 0,0044 моль/дм³.

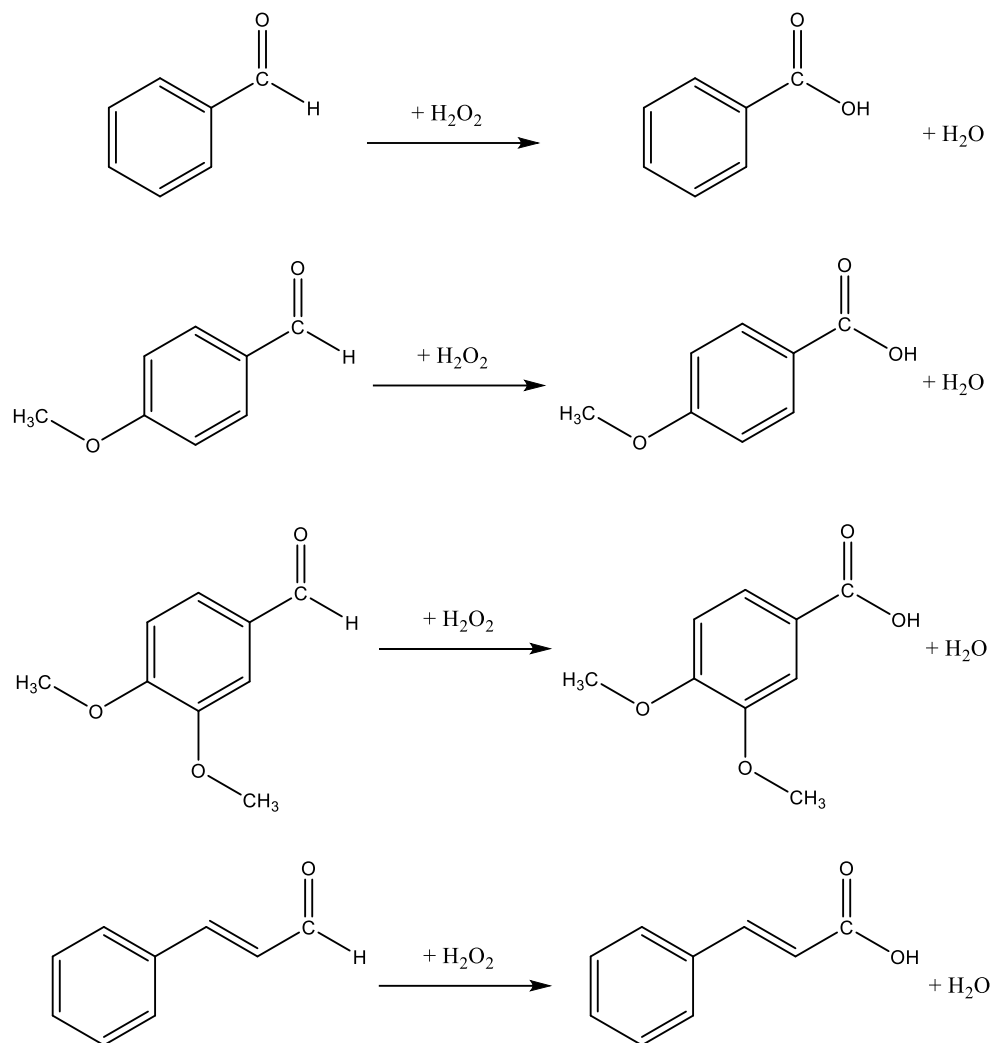
Найкращі показники виходу та селективності було отримано в середовищі толуолу як на мікрогелевому каталізаторі B1.5Se2.0, так і на каталізаторі iSe, що свідчить про суттєву залежність ефективності каталізаторів від природи розчинника. Особливу увагу слід приділити процесу з використанням 1-октанолу

як розчинника. Незважаючи на те, що показники реакції у цьому середовищі поступаються толуолу, вони залишаються порівняно високими. Привабливість октанолу-1 як відновлюваного зеленого розчинника⁹⁰, а також його здатність підтримувати ефективне протікання міжфазних реакцій відкривають нові перспективи для розширення діапазону можливих продуктів за участю Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів – прикладом є утворення додаткового цільового продукту – октилбензоту (вихід 23,3 %) у випадку використання як розчинника 1-октанолу.

4.2. Гетерофазне окиснення інших ароматичних альдегідів пероксидом водню на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах

Дослідження гетерофазного окиснення бензойного, анісового, вератрового та коричного альдегідів до відповідних карбонових кислот за допомогою Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів має важливе наукове та прикладне значення, оскільки дозволяє оцінити універсальність розроблених мікрогелевих каталізаторів та їх ефективність у реакційних системах тонкого органічного синтезу. Продукти окиснення, такі як корична, анісова та вератрова кислоти, є цінними сполуками для виробництва лікарських засобів, ароматичних речовин і полімерних матеріалів. В ході досліджень підтверджена висока активність розроблених мікрогелевих каталізаторів, хоча селективність утворення кислот для коричного, анісальдегіду та вератральдегіду була нижчою, ніж для бензальдегіду, через структурні особливості цих сполук. Водночас каталізатори сприяли утворенню інших цінних продуктів тонкого органічного синтезу (гідрокумарин, мехінол та 3,4-диметоксифенол), що розширює їх потенціал застосування для синтезу продуктів для харчової, фармацевтичної та косметичної промисловостей.

Схема перетворень бензальдегіду в бензойну кислоту, анісового альдегіду в анісову кислоту, вератрового альдегіду в вератрову кислоту та коричного альдегіду в коричну кислоту має вигляд:



Гетерофазне окиснення бензальдегіду, анісальдегіду, вератральдегіду та коричного альдегіду досліджували в реакційній системі толуол/вода (4:1) (табл. 4.1, рис. 4.4., рис. 4.5).

Таблиця 4.1.

Цільові продукти окиснення ароматичних альдегідів на каталітичних системах Se-модифікованих мікрогелів

Альдегід	Продукт 1	Y, %		Продукт 2	Y, %	
		Se2.0	iSe		Se2.0	iSe
Коричний альдегід	Корична кислота	29,8	12,0	Гідрокумарин	9,8	6,7
Анісальдегід	Анісова кислота	28,5	11,6	Мехінол	35,2	5,6
Вератральдегід	Вератрова кислота	0,9	11,2	3,4-диметоксифенол	39,0	26,5

Окиснення коричневого альдегіду з використанням Se-вмісного мікрогелевого каталізаторів B1.5Se2.0 забезпечує вихід коричневої кислоти 29,8 % (рис. 4.4). Відносно низький вихід коричневої кислоти пояснюється конкуренцією між окисненням альдегідної групи та побічними реакціями на ненасиченому подвійному зв'язку, характерному для коричневого альдегіду^{91 92}. Водночас у процесі реакції утворюється гідрокумарин, вихід якого становить 9,8 % на B1.5Se2.0. Це зумовлено внутрішньомолекулярною циклізацією проміжних продуктів, що активується каталізаторами^{93 94}. Гідрокумарин є цінним продуктом завдяки своїм антиоксидантним, протизапальним і антимікробним властивостям, що робить його перспективним для фармацевтичної та косметичної галузей.

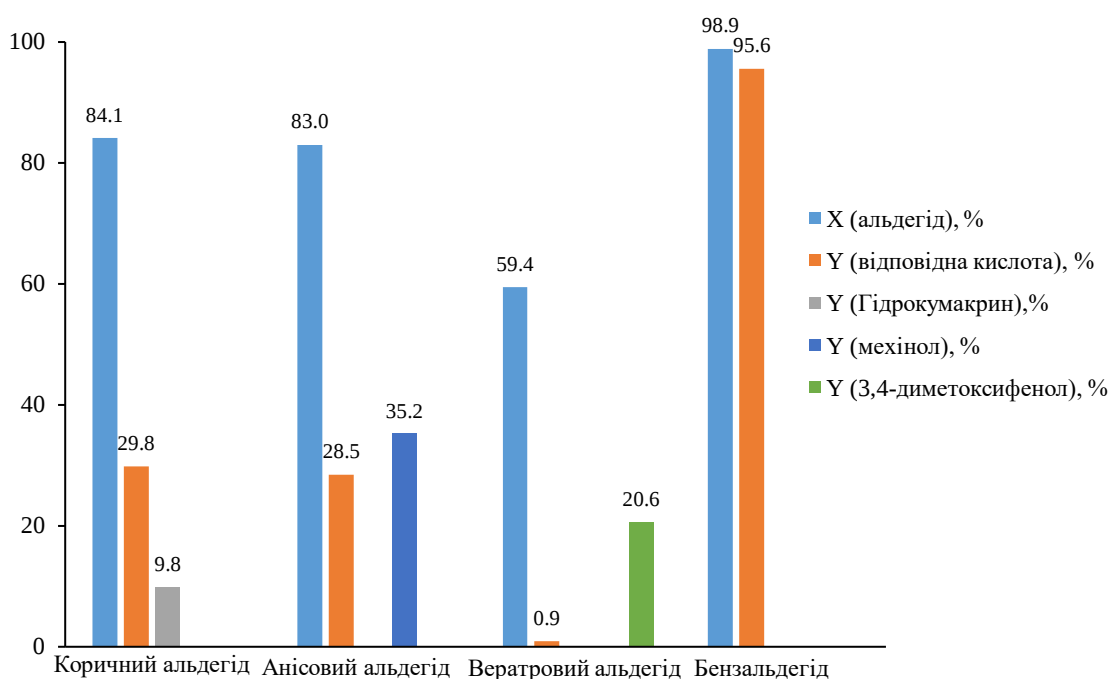


Рис. 4.4. Вплив активності каталізатора на реакцію окиснення ряду ароматичних альдегідів. Каталізатор B1.5Se2.0. Співвідношення толуол:вода – 4:1. Температура реакції – 50 °С. Час реакції – 8 год. Співвідношення Ароматичний альдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (АА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³; С (кат) = 0,0044 моль/дм³.

При окисненні анісальдегіду на B1.5Se2.0 вихід анісової кислоти становить 28,5 %. Крім того, у значній кількості утворюється мехінол 35,2 %, що є цінним продуктом для косметичної промисловості ⁹⁵. Утворення мехінолу свідчить про здатність каталізаторів стимулювати реакції розщеплення метоксифенільного кільця, характерного для анісальдегіду.

Окиснення вератральдегіду до вератрової кислоти із використанням мікрогелевого каталізатора на B1.5Se2.0 відбувається менш ефективно і становить лише 0,9 %. Основним продуктом реакції є 3,4-диметоксифенол, вихід якого становить 39,0 % на B1.5Se2.0. Цей продукт є цінним для фармацевтики та косметології завдяки антиоксидантним і антисептичним властивостям.

Мікрогелевий каталізатор iSe також випробовували в реакції окиснення ряду ароматичних альдегідів за умов співвідношення толуол:вода (4:1) при температурі 50 °C. (рис. 4.5.). Застосування мікрогелевого Se-вмісного каталізатора iSe для окиснення коричневого альдегіду забезпечило вихід коричневої кислоти на рівні 12,0 %. Крім того, у ході реакції на каталізаторі iSe утворюється гідрокумарин із виходом 25,7 %. (рис. 4.5.).

При окисненні анісальдегіду на каталізаторі iSe вихід анісової кислоти становить 45,7 %. Разом із цим у значній кількості утворюється мехінол (18,0 %). Окиснення вератрового альдегіду з використанням iSe призводить до утворення вератрової кислоти з виходом 17,5 %. Проте основним продуктом цієї реакції є 3,4-диметоксифенол, вихід якого сягає 41,3 %.

Варто зазначити, що загалом спостерігається зниження селективності утворення ароматичних кислот із ростом кількості замісників в ароматичних альдегідах. Зокрема, для вератральдегіду це можна пояснити особливостями його молекулярної структури, яка включає дві метоксигрупи, розташовані у пара- та метаположеннях ^{96 97}. Наявність пара- замісників збільшує електронну щільність у молекулі, що підвищує її реакційну здатність і сприяє утворенню великої кількості побічних продуктів ^{98 99}. Як наслідок, реакція проходить швидше, але з меншою селективністю, оскільки зростає варіативність реакційного перебігу.

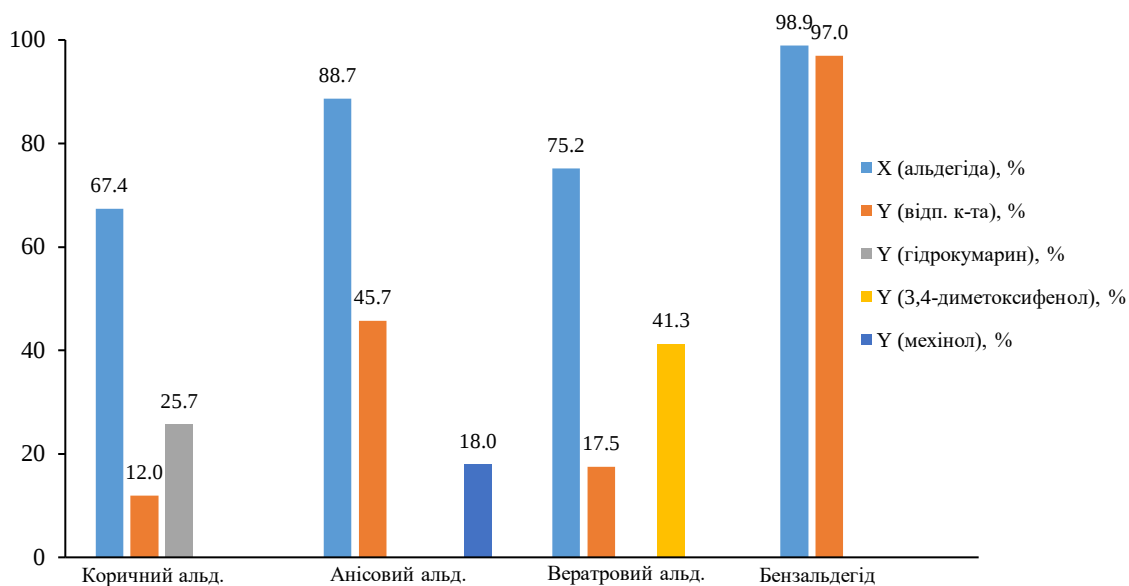


Рис. 4.5. Вплив активності каталізатора на реакцію окиснення ряду ароматичних альдегідів. Каталізатор iSe. Співвідношення толуол:вода – 4:1. Температура реакції – 50 °C. Час реакції – 8 год. Співвідношення Ароматичний альдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (АА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³; С (кат) = 0,0044 моль/дм³).

При окисненні анісальдегіду на каталізаторі iSe вихід анісової кислоти становить 45,7 %. Разом із цим у значній кількості утворюється мехінол (18,0 %). Окиснення вератрового альдегіду з використанням iSe призводить до утворення вератрової кислоти з виходом 17,5 %. Проте основним продуктом цієї реакції є 3,4-диметоксифенол, вихід якого сягає 41,3 %.

Варто зазначити, що загалом спостерігається зниження селективності утворення ароматичних кислот із ростом кількості замісників в ароматичних альдегідах. Зокрема, для вератральдегіду це можна пояснити особливостями його молекулярної структури, яка включає дві метоксигрупи, розташовані у пара- та метоположеннях^{96 97}. Наявність пара- замісників збільшує електронну щільність у молекулі, що підвищує її реакційну здатність і сприяє утворенню великої кількості побічних продуктів^{98 99}. Як наслідок, реакція проходить

швидше, але з меншою селективністю, оскільки зростає варіативність реакційного перебігу.

Окрім цього, окиснення ряду ароматичних альдегідів було проведено за умов зменшеного вмісту органічного розчинника при співвідношенні толуол:вода 1:1 і температурі 50 °С (рис. 4.6.).

Окиснення коричневого альдегіду за допомогою мікрогелевого Se-вмісного каталізатора iSe забезпечує вихід коричневої кислоти на рівні 11,6 %, що є співставним із результатом, отриманим при співвідношенні реагентів 4:1 (12,0 %). Водночас на каталізаторі iSe утворюється гідрокумарин із виходом 36,4 %, перевищуючи результат, отриманий при співвідношенні 4:1 (25,7 %).

При окисненні анісальдегіду вихід анісової кислоти на каталізаторі iSe становить 33,5 %, що нижче, ніж при співвідношенні 4:1 (45,7 %). Однак у значній кількості утворюється мехінол (42,2 %), який перевершує показник для співвідношення 4:1 (18,0 %).

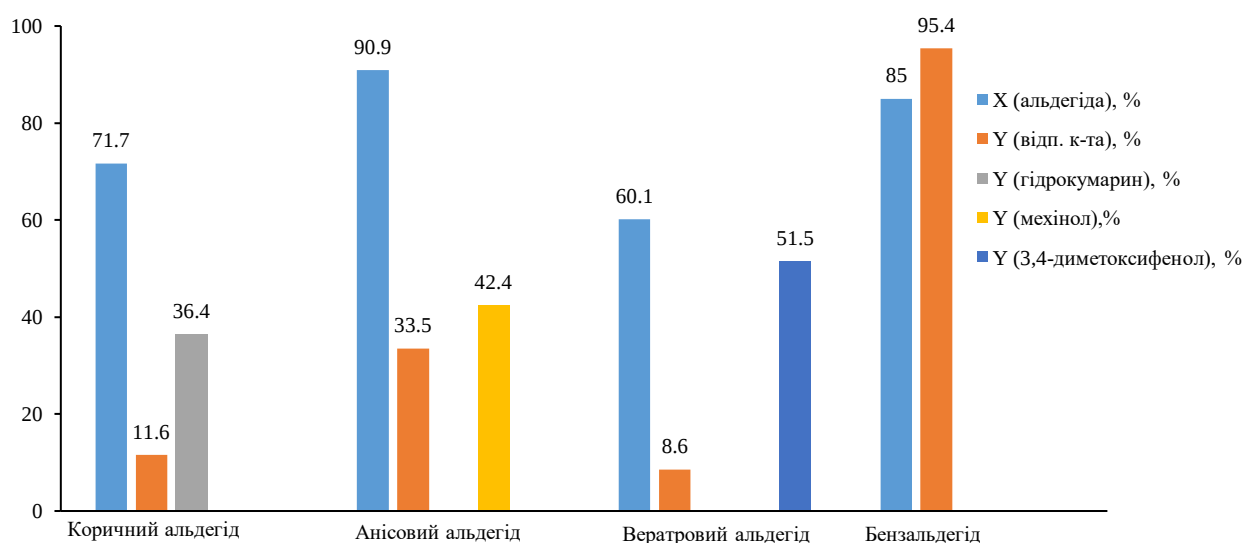


Рис. 4.6. Вплив активності каталізатора на реакцію окиснення ряду ароматичних альдегідів. Каталізатор iSe. Співвідношення толуол:вода – 1:1. Температура реакції – 50 °С. Час реакції – 8 год. Співвідношення Ароматичний альдегід/ H_2O_2 = 1:1,3. $C(\text{AA}) = 2$ моль/дм³; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,6$ моль/дм³; $C(\text{кат}) = 0,0044$ моль/дм³).

Окиснення вератрового альдегіду за допомогою каталізатора iSe дає вихід вератрової кислоти 8,6 %, що помітно нижче, ніж при співвідношенні 4:1 (17,5 %). Основним продуктом цієї реакції є 3,4-диметоксифенол із виходом 51,5 %, який перевищує результат, отриманий при співвідношенні 4:1 (41,3 %).

Результати експериментальних досліджень підтверджують ефективність розроблених Se-вмісних мікрогелів у реакціях окиснення різних ароматичних альдегідів та демонструють їх потенціал у синтезі широкого спектру цінних органічних продуктів. Це відкриває перспективи подальшого використання таких каталітичних систем для створення інноваційних технологій у хімічній промисловості.

4.3. Порівняння Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів процесів окиснення ароматичних альдегідів

Одержані результати підтверджують, що Se-вмісні мікрогелеві каталізатори демонструють високу ефективність у гетерофазних системах завдяки відмінним поверхнево активним властивостям і здатності поєднувати переваги гомогенного та гетерогенного каталізу. Важливим етапом роботи є аналіз і порівняння ефективності розроблених Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів, що має як практичне, так і наукове значення, дозволяє оцінити основні відмінності між ефективністю синтезованих мікрогелевих каталізаторів та будовою, виробити рекомендації для подальшого вдосконалення каталітичних систем.

Як описано в розділі 3, основними відмінностями розроблених Se-вмісних каталізаторів є використання різних полімерних носіїв: полівінілкапролактаму (PVCL) – каталізатор B1.5Se2.0 та полі(N-ізопропілакриламід) (PNIPAm) – каталізатор iSe. Також в даних каталізаторах використано різні типи крослінкерів (зшиваючих агентів). Так, в каталізаторі B1.5Se2.0 окрім перманентного (постійного) крослінкера використано крослінкер, що містить Se–Se групу, яка розщеплюється при активації пероксидом водню. Натомість для синтезу каталізатор iSe використано тільки постійні зшиваючі агенти. Крім того Se-вмісні каталітично активні фрагменти мають різну будову (див. розділ 2). Всі

зазначені відмінності можуть в тій чи іншій мірі впливати на ефективність мікрогелевих каталізаторів. Розглянемо детальніше кожен з відмінностей каталізаторів та її вплив на їх ефективність в окиснювальних гетерофазних процесах.

4.3.1. Порівняння активності мікрогелевих каталізаторів в гомофазній системі

Використання різних полімерних носіїв в каталізаторах (PVCL та PNIPAm) перш за все може мати вплив на їх поверхнево-активні властивості. Для перевірки потенційної домінантності цієї змінної виконали дослідження окиснення бензальдегіду пероксидом водню в гомофазних умовах – за яких різниця поверхневих властивостей мікрогелевих каталізаторів нівелюється.

Порівняння каталітичної активності мікрогелевих каталізаторів B1.5Se2.0 та iSe в умовах гомофазного середовища проводили у розчиннику діоксан, оскільки він забезпечує розчинність як субстрату (бензальдегіду), так і окисника (пероксиду водню) та продуктів реакції — бензойної кислоти й фенолу. Реакцію здійснювали при температурі 50 °C протягом 8 годин (рис. 4.8).

На основі одержаних результатів видно, що ізоселеназольний каталізатор демонструє дещо вищі результати в реакції гомофазного окиснення бензальдегіду. Разом з тим, різниця є не великою – вихід бензойної кислоти на каталізаторі B1.5Se2.0 становить 77,4 % при селективності 95,8 %, а на каталізаторі iSe вихід бензойної кислоти становить 79,6 % при селективності її утворення 98,5 %.

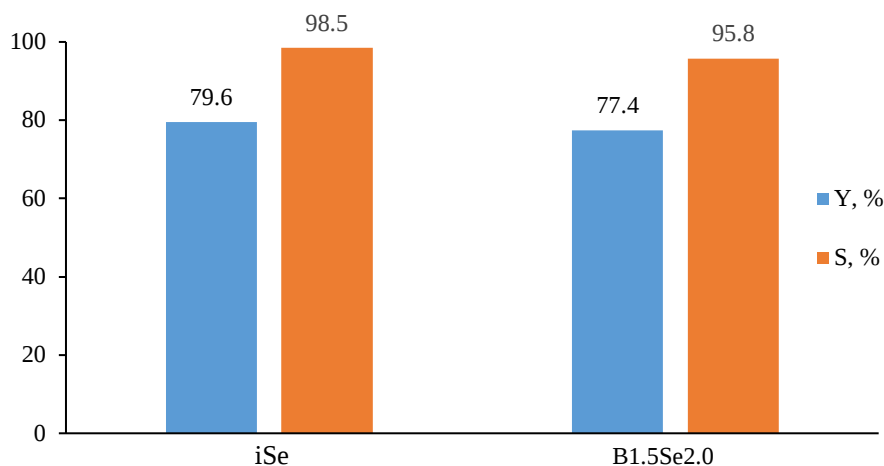


Рис. 4.8. Порівняння активності мікрогелевих каталізаторів (iSe та B1.5Se2.0) в реакції окиснення бензальдегіду пероксидом водню в умовах гомофазного середовища (S, Y, %). Розчинник – діоксан; тривалість реакції – 8 год.; температура 50 °C. Співвідношення Бензальдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (БА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³; С (кат) = 0,0044 моль/дм³).

Схожа активність каталізаторів в гомофазних умовах свідчить про те, що різниця в будові Se-вмісних фрагментів каталізаторів та використання лише постійних зшивачів хоча і дозволяє зафіксувати стабільність морфології каталізатора (iSe каталізатор на відміну від B1.5Se2.0 каталізатора не ущільнюється при взаємодії з пероксидом водню), проте вплив є помірним в умовах реакції та розміру частинок мікрогелевих каталізаторів (80 – 100 нм, рис. 3.9). Аналіз морфології мікрогелевих каталізаторів B1.5Se2.0 та iSe показав, що під час процесу окиснення гідродинамічний радіус каталізатора B1.5Se2.0 зазнає змін – від 87 нм до 91 нм (розділ 3.1.2); натомість гідродинамічний радіус ізоселеназольного каталізатора iSe залишається сталим і становить 120 нм.

4.3.2. Порівняння активності мікрогелевих каталізаторів в гетерогенних системах із різним співвідношенням органічний розчинник:вода

Порівняння активності мікрогелевих каталізаторів у гетерогенних системах із різним співвідношенням органічного розчинника (розділ 3.2.4., 3.3.3.) та води є важливим для оптимізації умов процесу, який проводиться в двофазному середовищі. Таке дослідження дозволяє оцінити вплив водної фази на каталітичну активність, селективність і поверхневоактивні властивості каталізаторів, а також адаптувати їх до конкретних технологічних вимог.

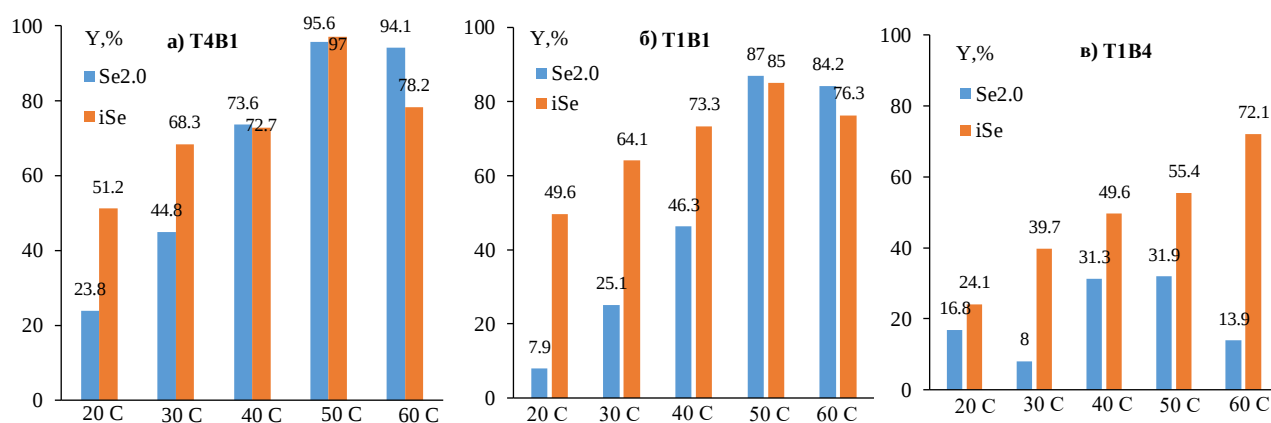


Рис. 4.7. Вплив температури реакції на вихід бензойної кислоти (Y), при співвідношенні толуолу і води 4:1 (а), 1:1 (б), 1:4 (в). Каталізатор – B1.5Se2.0 та iSe. Співвідношення Бензальдегід/H₂O₂ = 1:1,3. C (БА) = 2 моль/дм³; C (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³; C (кат) = 0,0044 моль/дм³).

Дослідження показали, що мікрогелевий каталізатор iSe значно ефективніший за B1.5Se2.0 при низьких температурах у різних співвідношеннях толуолу до води (4:1, 1:1, 1:4). При 20 – 30 °C iSe демонструє вищу активність, забезпечуючи значно більший вихід бензойної кислоти. Наприклад, у системі T4B1 вихід бензойної кислоти на iSe при 20 °C становить 51,2 % проти 23,8 % для B1.5Se2.0, а в системі T1B1 – 49,6 % проти 7,9 %. Зі зростанням температури до 40 – 50 °C обидва каталізатори показують подібні результати, досягаючи максимумів (97 % для iSe та 95,6 % для B1.5Se2.0 у T4B1). Однак при 60 °C

активність iSe знижується, тоді як B1.5Se2.0 демонструє дещо кращі результати, крім випадків із надлишком води (T1B4), де iSe зберігає перевагу.

В результаті аналізу одержаних даних видно, що каталізатор iSe є значно ефективнішим за B1.5Se2.0 у реакційних системах з надлишком води, особливо в діапазоні низьких і середніх температур (рис. 4.7). Імовірною причиною такої різниці в каталітичних властивостях різних каталізаторів є їх різні поверхневі властивості в реакційних умовах. З цих міркувань, важливим етапом дослідження є порівняння поверхневого натягу каталізаторів iSe та B1.5Se2.0. З цією метою було проведено додаткові дослідження температурної залежності поверхневого натягу ізоселеназольного каталізатора iSe у системі толуол–вода при концентрації селен-модифікованих мікрогелів 7,5 мг/мл. Отримані результати порівнювали з аналогічними даними для каталізатора B1.5Se2.0, наведеними у розділі 3.1.2. (рис. 4.9). Як видно мікрогелевий ізоселеназольний каталізатор iSe демонструє нижчі значення поверхневого натягу, що зумовлює його вищу поверхневу активність. Очевидно, саме це і є вагомою причиною підвищеної ефективності iSe каталізатора на основі PNIPAm носія у гетерофазному середовищі.

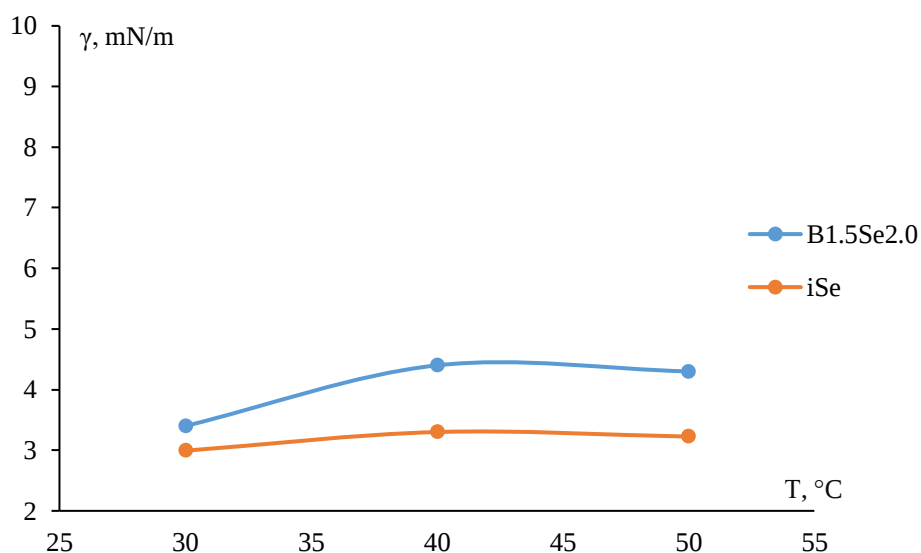


Рис. 4.9. Порівняння залежності міжфазного натягу (γ) мікрогелевих каталізаторів iSe та B1.5Se2.0 в системі толуол-вода від температури при концентрації селен-модифікованих мікрогелів 7,5 мг/мл.

Ці результати підтверджують високу поверхневу активність модифікованого Se-вмісного мікрогелевого каталізатора iSe, яка забезпечує ефективну стабілізацію емульсій у двофазному середовищі. Здатність каталізатора ефективно працювати в умовах значного надлишку водної фази підтверджує його перспективність для застосування в гетерогенних системах, особливо у промислових умовах.

4.3.3. Порівняння активності мікрогелевих каталізаторів в гетерофазних системах із різним органічними розчинниками

Порівняння активності мікрогелевих каталізаторів у гетерофазних системах з різними органічними розчинниками необхідне для визначення оптимального середовища реакції, що забезпечує найвищі показники виходу та селективності. Це дозволяє вивчити вплив розчинників на стабільність каталізатора, швидкість реакції та його ефективність (рис. 4.8.).

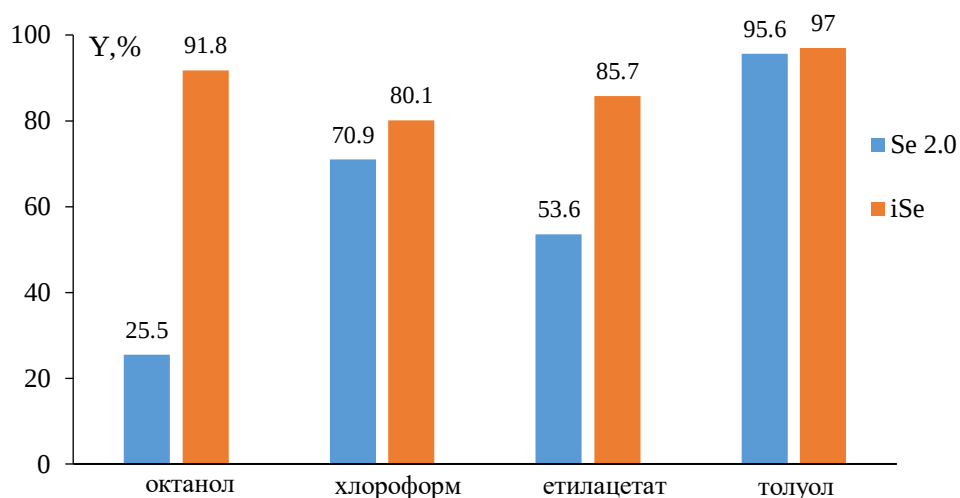


Рис. 4.8. Вплив природи розчинника на вихід бензойної кислоти (Y). Співвідношення органічний розчинник:вода – 4:1. Температура реакції – 50 °С. Час реакції – 8 год. Співвідношення Бензальдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (БА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³; С (кат) = 0,0044 моль/дм³.

Ефективність мікрогелевих каталізаторів B1.5Se2.0 та iSe порівняно в ряді реакційних систем із використанням різних органічних розчинників, зокрема

хлороформу, етилацетату та 1-октанолу, у вигляді емульсій з водою (співвідношення органічний розчинник:вода – 4:1). Дослідження ефективності мікрогелевих каталізаторів B1.5Se2.0 і iSe в системах хлороформ/вода, етилацетат/вода та 1-октанол/вода (співвідношення 4:1) показало, що активність ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора iSe є вищою за B1.5Se2.0 незалежно від розчинника. У хлороформі вихід бензойної кислоти становив 80,1 % для iSe проти 70,9 % для B1.5Se2.0. В етилацетаті iSe досягнув 85,7 %, тоді як B1.5Se2.0 – лише 53,6 %, через стійкість iSe до впливу полярного середовища. Найвища ефективність iSe (91,8 %) спостерігалася у 1-октанолі, тоді як B1.5Se2.0 мав лише 25,5 %.

У всіх системах каталізатор iSe демонструє вищу ефективність порівняно з B1.5Se2.0. Це може бути пов'язано із його кращими поверхневими властивостями в умовах реакції та, частково з будовою та морфологією мікрогелю iSe. Суттєво вищий вихід бензойної кислоти в 1-октанолі додатково пояснюється вищою здатністю до диспергування iSe каталізатора (рівномірного розподілення частинок мікрогелевого каталізатора) порівняно з B1.5Se2.0 каталізатором в даному розчиннику.

4.3.4. Порівняння активності мікрогелевих каталізаторів в процесах одержання інших ароматичних кислоти в умовах гетерофазного середовища

Дослідження активності мікрогелевих каталізаторів B1.5Se2.0 і iSe в окисненні ароматичних альдегідів показало, що B1.5Se2.0 забезпечує вищу ефективність у утворенні кислот для альдегідів із меншою кількістю замісників, тоді як iSe демонструє більшу селективність до інших продуктів реакції (рис. 4.9.).

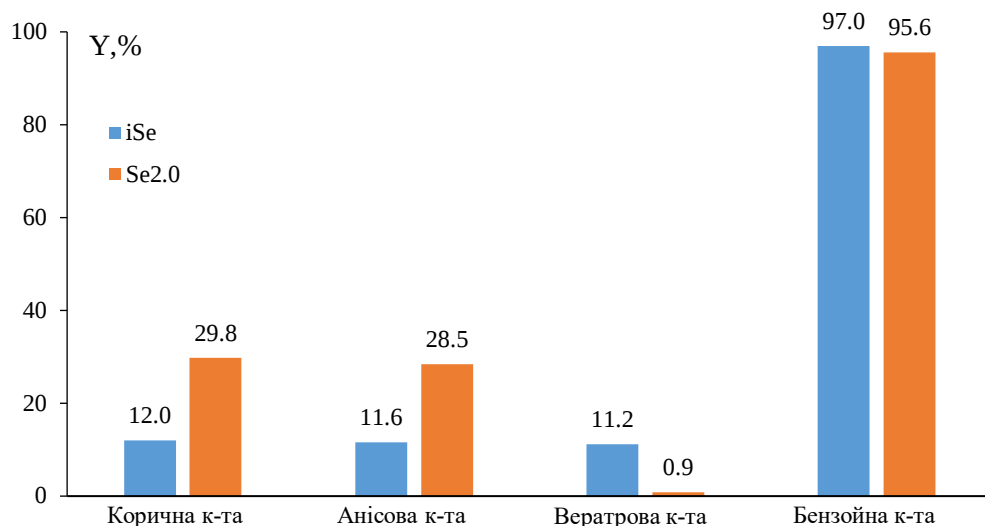


Рис. 4.9. Вплив активності мікрогелевих каталізаторів на вихід ароматичних кислот. Співвідношення толуол:вода – 4:1. Температура реакції – 50 °C. Час реакції – 8 год.

Наприклад, у процесі окиснення коричневого альдегіду B1.5Se2.0 досяг виходу коричневої кислоти 29,8 % і гідрокумарину 9,8 %, тоді як iSe забезпечив лише 12,0 % і 6,7 % відповідно. В окисненні анісальдегіду B1.5Se2.0 також був ефективнішим (28,5 % анісової кислоти), порівняно з iSe (11,6 %). Водночас iSe виявив кращу здатність утворювати вератрову кислоту (11,2 %), тоді як B1.5Se2.0 сприяв переважно формуванню 3,4-диметоксифенолу (39,0 %). Наявність електронодонорних замісників, таких як метокси-групи, може знижувати утворення кислот на обох каталізаторах, збільшуючи різноманітність продуктів реакції.

4.4. Рециркуляція Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів

Важливою перевагою розроблених мікрогелевих каталізаторів є їх здатність відділення від реакційних продуктів і повторного використання у багатьох каталітичних циклах. Повторне використання каталізатора є важливим фактором як з екологічної, так і з економічної точки зору. Можливість ефективно рециркулювати каталізатор показано на прикладі мікрогелевих каталізаторів B1.5Se2.0 та iSe після їх відокремлення від реакційного середовища в процесі

гетерофазного окиснення бензальдегіду в розчиннику толуол:вода 4:1 (рис. 4.10.).

Після чергового каталітичного циклу каталізатор B1.5Se2.0 осаджували гексаном (мікрогелі на основі PVCL маю низьку розчинність в гексані), відфільтровували і повторно використовували в реакції за аналогічних умов здійснення процесу та концентрацій реагентів. Осадження проводили кілька разів, щоб забезпечити повне відділення мікрогелю від продуктів реакції. Тривалість кожного каталітичного циклу становила 8 годин.

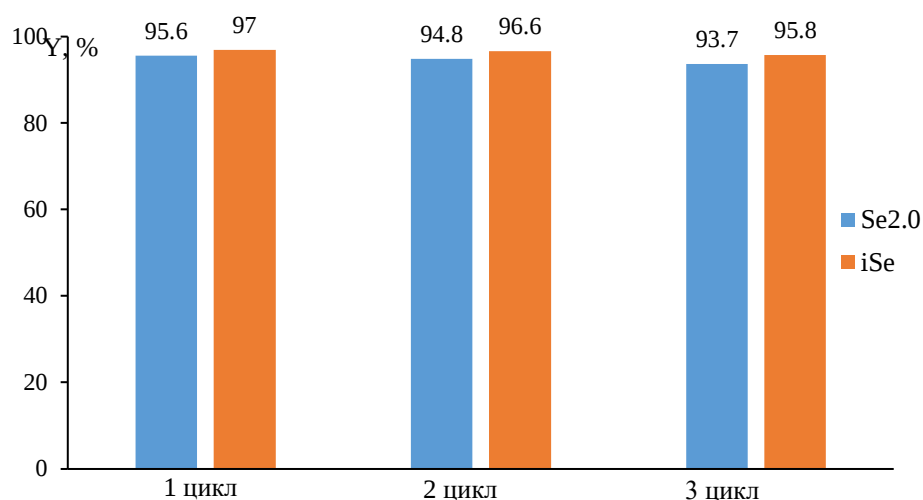


Рис. 4.10. Залежність виходу бензойної кислоти (Y), розчинник – толуол/вода 4:1, каталізатор – B1.5Se2.0 та iSe, час реакції – 8 год. Співвідношення Бензальдегід/H₂O₂ = 1:1,3. С (БА) = 2 моль/дм³; С (H₂O₂) = 2,6 моль/дм³; С (кат) = 0,0044 моль/дм³).

Каталізатор iSe виділяли з реакційної суміші шляхом осадження пониженням температури до 5 °С. У кожному каталітичному циклі об'єм реакційної суміші та кількість реагентів коригували відповідно до кількості відновленого Se-вмісного мікрогелю, щоб зберегти незмінну початкову концентрацію протягом усього процесу. Тривалість кожного каталітичного циклу становила 8 годин.

Як видно з рис. 4.10., каталітична активність мікрогелевих каталізаторів B1.5Se2.0 та iSe залишалася майже незмінною, оскільки мікрогелеві каталізатори зберігають свою активність і забезпечують високий вихід бензойної кислоти.

При цьому після третього реакційного циклу зниження виходу цільового пролукту не перевищувало 3% як для каталізатора B1.5Se2.0, так і для iSe.

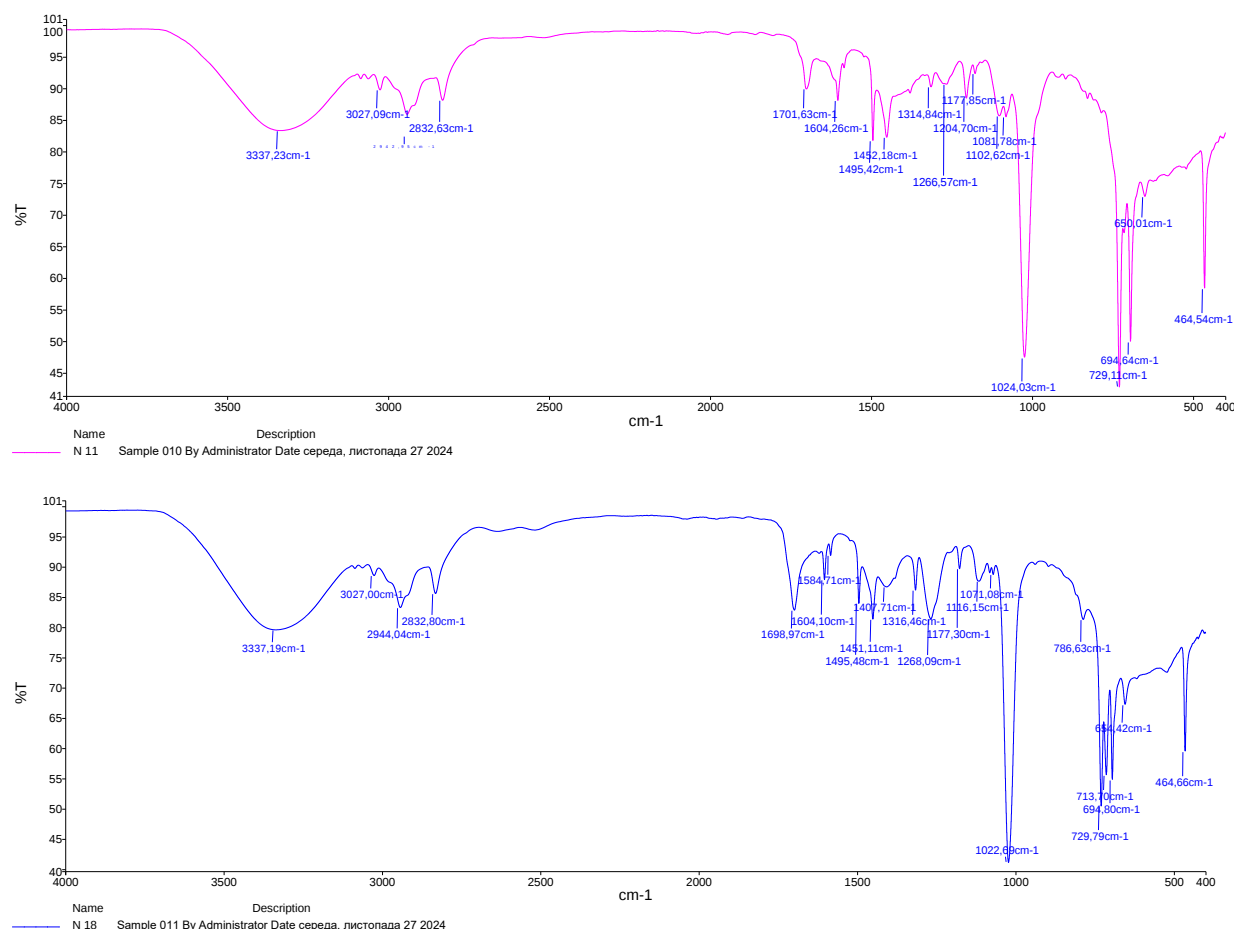


Рис. 4.11. ІЧ-спектри мікрогелю: N11 – після першого циклу використання (8 год), N18 – після третього циклу використання (24 год).\

Додатковий ІЧ-аналіз (рис. 4.11) використаного мікрогелю (після реакції) підтверджує його хімічну стабільність, оскільки після трьох каталітичних циклів не спостерігається жодних структурних змін. Збереження зв'язків Se=O і Se–ОН у мікрогелі свідчить про його цілісність після 24 годин використання.

4.5. Висновки до розділу

Виявлено, що зміна розчинника суттєво впливає на склад продуктів реакції та дозволяє розширити номенклатуру цінних продуктів реакції. Зокрема, проведення процесу в середовищі 1-октанол/вода забезпечило вихід бензойної

кислоти – 91,8 % та октилбензоату – 7,6 % на розробленому мікрогелевому каталізаторі iSe та 25,5 % бензойної кислоти та 23,3 % октилбензоату на каталізаторі B1.5Se2.0. Використання етилацетату як органічного розчинника дозволило досягти виходу бензойної кислоти на рівні 85,7 % та 53,6 % для iSe та B1.5Se2.0 відповідно. Застосування хлороформу дало результати 80,1 % для iSe та 70,9 % для B1.5Se2.0. Одержані результати свідчать про високу ефективність розробленого ізоселеназольного каталізатора iSe, а також демонструють його універсальність та здатність ефективно працювати в широкому діапазоні розчинників.

Встановлено, що ізоселеназольний мономер, інтегрований в структуру мікрогелю на основі полі(N-ізопропілакриламід) (PNIPAm), проявляє високу селективність в процесі гетерофазного окиснення бензальдегіду перексидом водню до бензойної кислоти, що пов'язано з його кращими поверхнево-активними властивостями в умовах реакції.

Показано, що мікрогелеві Se-вмісні каталізатори є ефективними в процесах гетерофазного окиснення широкого ряду ароматичних альдегідів, зокрема коричневого, анісового та вератрового, забезпечуючи сумісний синтез цінних продуктів. Встановлено, що ізоселеназольний мікрогелевий каталізатор iSe є більш ефективним в процесах гетерофазного окиснення ряду ароматичних альдегідів у порівнянні із використанням мікрогелевого каталізатора B1.5Se2.0. Зокрема, при окисненні коричневого було отримано 11,6 % коричневої кислоти та 36,4 % гідрокумарину. Аналогічна реакція з анісовим альдегідом забезпечила вихід 18,0 % анісової кислоти та 42,2 % мехінолу. У випадку вератрового альдегіду вдалося синтезувати 8,6 % вератрової кислоти та досягти високого виходу 3,4-диметоксифенолу (51,5 %).

Проведені дослідження підтвердили можливість багаторазового використання Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів. Після трьох циклів окиснення зниження виходу бензойної кислоти не перевищувало 3 %, що свідчить про їхню стабільність і стійкість до дезактивації.

Таким чином, використання розробленого мікрогелевого каталізатора iSe у процесі гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів дозволяє досягти високої селективності та виходу цільових продуктів за м'яких умов реакції. Це робить даний підхід перспективною альтернативою промисловим методам отримання ароматичних кислот і їх похідних, особливо для малотоннажного виробництва.

Наступним ключовим етапом у розробці технології синтезу ароматичних кислот є встановлення кінетичних закономірностей перебігу реакції на найефективнішому з досліджених мікрогелевих каталізаторів iSe, створення кінетичної моделі для оптимізації процесу, а також розроблення принципових технологічних схем одержання ароматичних кислот та їх похідних із використанням ізоселеназольного каталізатора.

РОЗДІЛ 5.

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ГЕТЕРОФАЗНОГО СИНТЕЗУ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ НА МІКРОГЕЛЕВОМУ КАТАЛІЗАТОРІ iSe

5.1. Кінетичні закономірності процесу одержання бензойної кислоти за реакцією гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню в присутності мікрогелевого каталізатора iSe

Кінетичні дослідження реакції гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню виконано в присутності ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора, який є оптимальним за виходом бензойної кислоти та її селективністю. Дослідження здійснювали в реакторі з мішалкою при низькій конверсії реагентів в кінетичній області перебігу реакції. Концентрацію бензальдегіду змінювали в межах $0,26 \cdot 10^{-3} - 2,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Кінетичні дослідження виконано при трьох температурах: 30, 40 і 50 °С при співвідношенні толуол:вода = 4:1. На рис. 5.1. представлені кінетичні криві зміни концентрації бензальдегіду та бензойної кислоти від часу.

Для підтвердження того, що реакція відбувається в кінетичній області, було проведено дослідження з використанням каталізатора iSe при різних швидкостях перемішування (350, 450, 550, 660 об/хв). Отримані результати показали відсутність змін у конверсії бензальдегіду та виході бензойної кислоти, що спростовує можливість проходження реакції в зовнішньодифузійній області.

Крім того, проведено дослідження за участю каталізатора iSe з різними значеннями гідродинамічного радіуса (80 – 120 нм). У цьому випадку також не спостерігалось впливу на конверсію бензальдегіду та вихід бензойної кислоти, що виключає ймовірність впливу внутрішньої дифузії. Одержані результати дозволяють зробити висновок, що реакція протікає в кінетичній області.

Реакція гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню за участю ізоселеназольного мікрогелю як каталізатора відбувається за таким механізмом. Спочатку ізоселеназольні зв'язки всередині мікрогелю активуються пероксидом водню, утворюючи групу Se=O, яка надалі при взаємодії з пероксидом водню утворює перселенінову групу, що діє як каталізатор¹⁰⁰. На

наступному етапі перселенінова кислота взаємодіє з бензальдегідом, утворюючи проміжний продукт, який згодом перетворюється на бензойну кислоту.

Порядок реакції за пероксидом водню не визначався, оскільки як каталізатор діє перселенінова кислота, активована пероксидом водню, а концентрація останнього підтримувалась у значному надлишку відносно концентрації каталізатора. Це дозволяє вважати концентрацію окисника сталою протягом усього експерименту, і рівною концентрації каталізатора. Порядок за каталізатором припускаємо рівним одиниці.

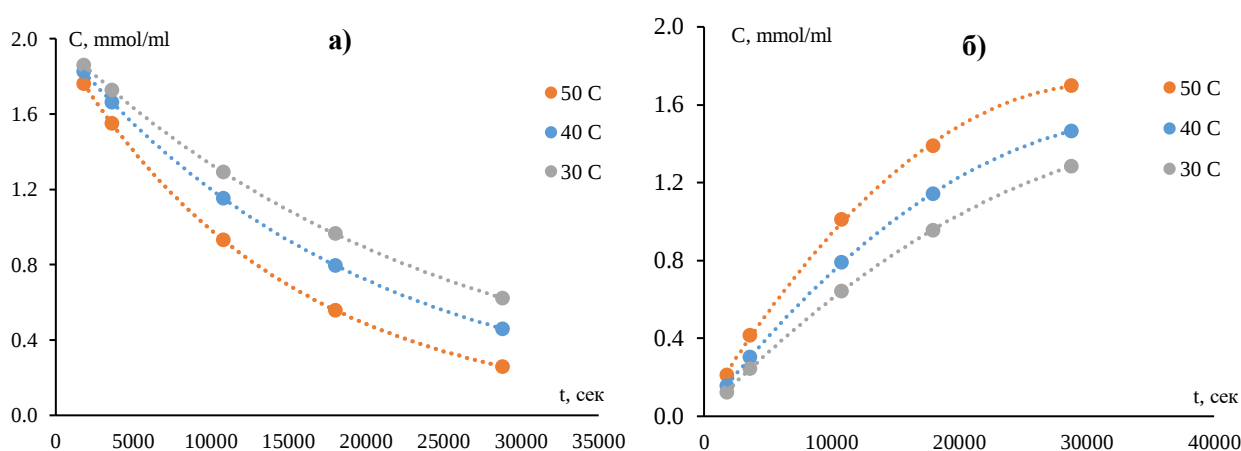


Рис. 5.1. а) Кінетичні криві залежності зміни концентрації бензальдегіду від часу при температурі реакції 30, 40 та 50 °C; б) Кінетичні криві залежності зміни концентрації бензойної кислоти від часу при температурі реакції 30, 40 та 50 °C

Розрахунки швидкості перетворення бензальдегіду та утворення бензойної кислоти виконано у програмі Mathcad шляхом диференціювання кінетичних кривих (рис. 5.1). Досліджено вплив концентрації вихідних реагентів на швидкість їхнього перетворення та утворення продуктів реакції. Отримані залежності мають лінійний характер, що дозволяє припустити, що дана реакція

має перший порядок як за бензальдегідом, так і за бензойною кислотою.

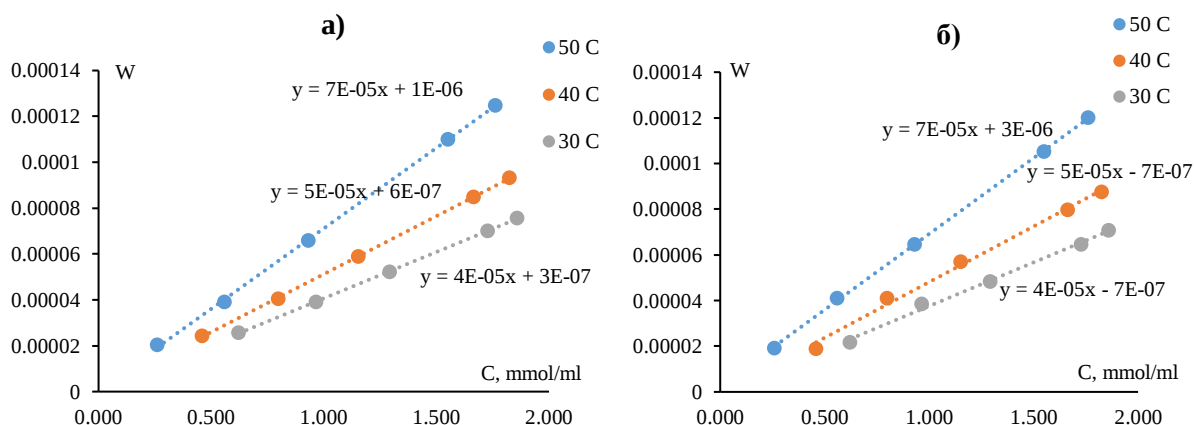


Рис. 5.2. а) Вплив концентрації бензальдегіду на швидкість витрати бензальдегіду при 30, 40 та 50 °С відповідно; б) Вплив концентрації бензальдегіду на швидкість утворення бензойної кислоти при 30, 40 та 50 °С відповідно

Для підтвердження цього припущення було проаналізовано залежності витрати бензальдегіду та утворення бензойної кислоти в логарифмічних координатах (рис. 5.3). Отримані результати свідчать про відповідність реакції першому порядку як за бензальдегідом (0,95–0,98).

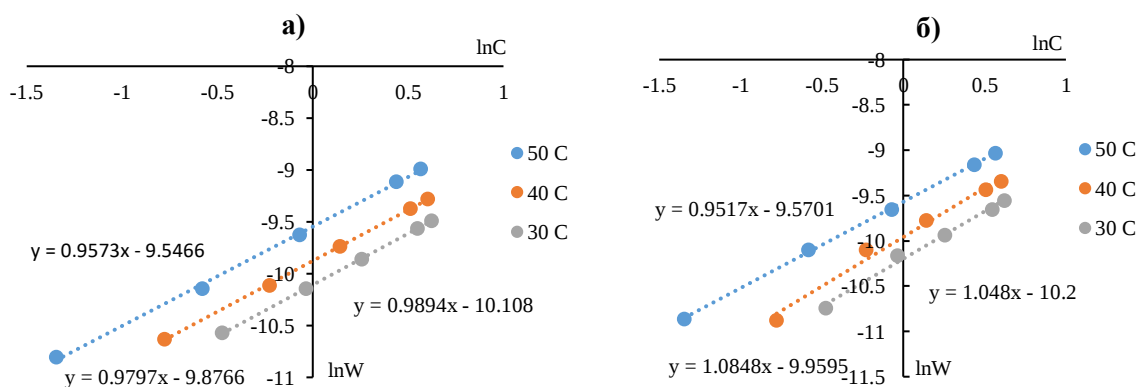


Рис. 5.3. а) Вплив логарифму концентрації бензальдегіду на логарифм швидкість витрати бензальдегіду при 30, 40 та 50 °С відповідно; б) Вплив логарифму концентрації бензальдегіду на логарифм швидкість утворення бензойної кислоти при 30, 40 та 50 °С відповідно.

Оскільки реакція підтверджена як реакція першого порядку, кінетичні рівняння швидкості витрати бензальдегіду та утворення бензойної кислоти мають наступний вигляд (5.1, 5.2). Інтегрована форма цих рівнянь залежності від часу представлена у вигляді рівнянь 5.3 та 5.4 відповідно.

$$r_{\text{БА}} = -k_1 C_{\text{ise}} C_{\text{БА}} \quad (5.1)$$

$$r_{\text{БК}} = k_2 C_{\text{ise}} C_{\text{БА}} \quad (5.2)$$

$$C_{\text{БА}} = C_{\text{БА}}^0 e^{-k_1 t} \quad (5.3)$$

$$C_{\text{БК}} = C_{\text{БА}}^0 (1 - e^{-k_2 t}) \quad (5.4)$$

$$\ln C_{\text{БА}} = \ln C_{\text{БА}}^0 - k_1 t \quad (5.5)$$

$$\ln \left(1 - \frac{C_{\text{БК}}}{C_{\text{БА}}} \right) = k_2 t \quad (5.6)$$

Константи k_1 , k_2 , K_{eq1} і K_{eq2} розраховано лінеаризацією рівняння (5.3 та 5.4.) в координатах $\ln C - t$ (рис. 5.4). Одержані значення констант наведено в таблиці 5.1.

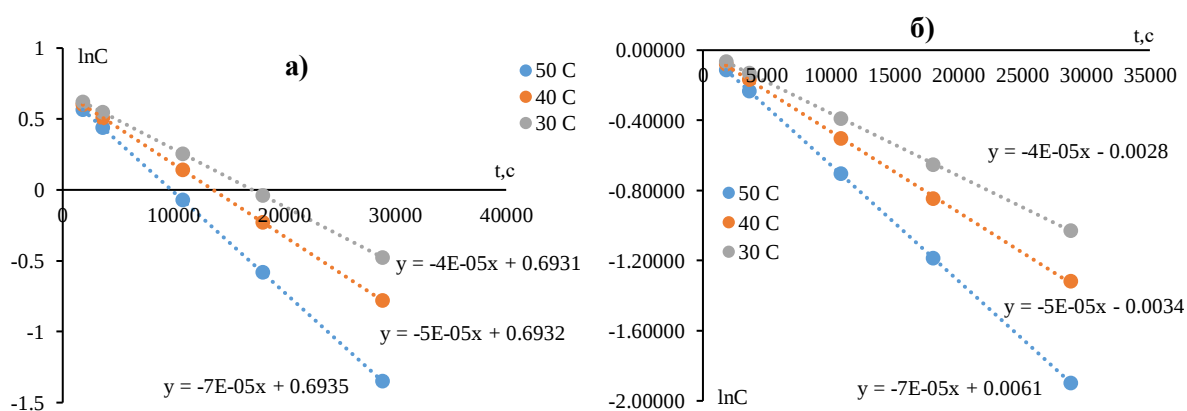


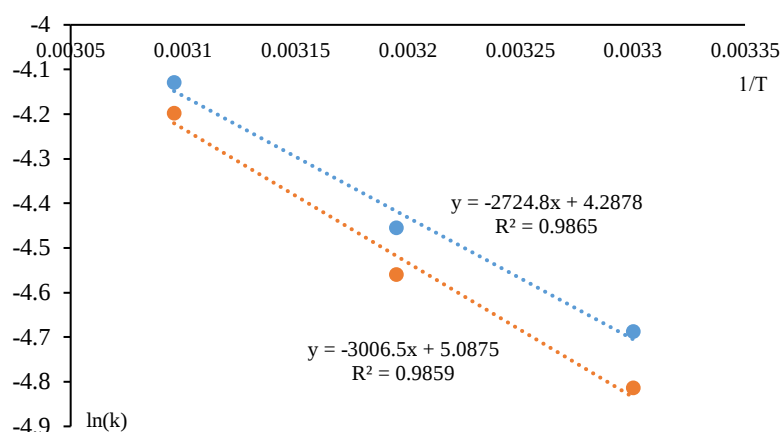
Рис. 5.4. а) Залежність логарифму концентрації бензальдегіду від часу при 30, 40 та 50 °С відповідно; б) Залежність логарифму концентрації бензойної кислоти від часу при 30, 40 та 50 °С відповідно.

Таблиця 5.1.

Константи швидкості кінетичних рівнянь та їхні енергії активації

T, К	k_1 , дм ³ /м ² ·с	$\ln(k_1)$	k_2 , дм ³ /м ² ·с	$\ln(k_2)$
303	0,00922	-4,68689	0,00811	- 4,81436
313	0,01162	-4,45544	0,01046	- 4,56036
323	0,01610	-4,12885	0,01502	- 4,19861
E_a , кДж/моль	22,7		25,0	

Значення енергій активації і передекспоненційних множників реакцій було визначено з графічної залежності $\ln k_i$ від $1/T$ (рис.5.5.).

Рис. 5.5. Залежність $\ln k_i$ (1,2) від $1/T$.

Таким чином, результати виконаних кінетичних досліджень показали, що кінетика реакції гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню в ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора описується рівняннями (5.1) – (5.2). Коефіцієнт кореляції теоретично виведених кінетичних рівнянь з експериментальними даними знаходиться в межах 0,95-0,99. Це підтверджує правильність зробленого раніше припущення про перший порядок реакції за

каталізатором. Отже, розроблена кінетична модель достатньо добре описує досліджений процес, і її можна використовувати для технологічного розрахунку.

5.2. Оптимізація процесу одержання бензойної кислоти за реакцією гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню в присутності мікрогелевого каталізатора iSe

Цільовим продуктом процесу є бензойна кислота. Швидкості утворення продуктів реакції і швидкості витрати реагентів описуються виведеними кінетичними рівняннями (5.1) – (5.2). Оптимізацію процесу розраховано в температурному інтервалі 303 – 323 К. Інтегрування рівнянь (5.1) – (5.2) здійснено за допомогою програмного пакету математичної обробки даних Mathcad 13.

Оптимізацію виконано за умови максимізації продуктивності, яку оцінювали як пропорційну до відношення виходу бензойної кислоти до тривалості одного реакційного циклу процесу з врахуванням додатково 1 год на вивантаження продуктів, завантаження реагентів та підігрів до температури реакції ($\frac{Y_{БА}}{t+1}$), та мінімізації енергозатрат на рециркуляцію непрореагованих реагентів, які оцінювали як обернено пропорційні до конверсії ($\frac{1}{X_{Бальд}}$), та енергозатрат на нагрів, які оцінювали як пропорційні температурі процесу ($T - 273$). Загальний критерій для максимізації з врахуванням вказаних параметрів розраховували за формулою:

$$F = \frac{\frac{Y_{БК}}{t+1}}{\frac{1}{X_{БА}} \cdot (T - 273)} = \frac{Y_{БК} \cdot X_{БА}}{(t+1) \cdot (T - 273)}$$

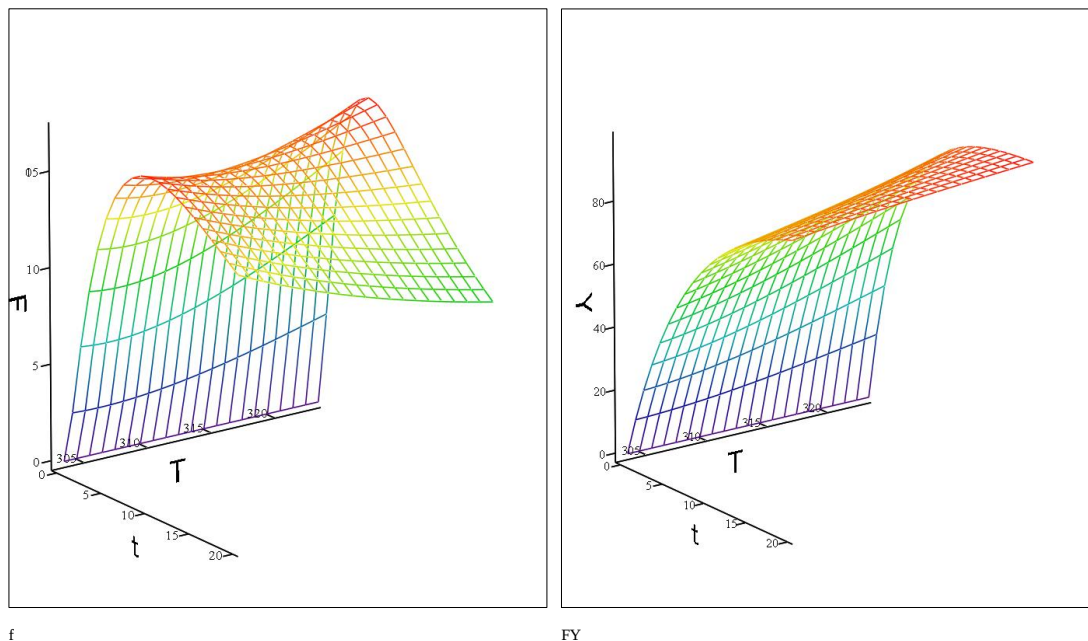


Рис. 5.6. Критерії оптимізації процесу гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню у присутності ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора

На основі даних оптимізації (рис. 5.6) прийнято наступні параметри технологічного режиму процесу гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню у присутності ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора:

- температура – 50 °С
- тривалість реакції – 6,1 год
- концентрація бензальдегіду – 2,0 моль/дм³.
- концентрація пероксиду – 2,6 моль/дм³.

В даних умовах **конверсія БА становить 78,9 %, вихід БК 76,6 % при селективності 97,1 %**, що підтверджено додатковими експериментальними дослідженнями (рис. 5.7). Як видно з наведених даних, співпадіння теоретично розрахованих і експериментальних даних є задовільним. Таким чином, вибрані умови приймаємо за оптимальні для проектування технології виробництва БК методом окиснення БА на мікрогелевому iSe каталізаторі.

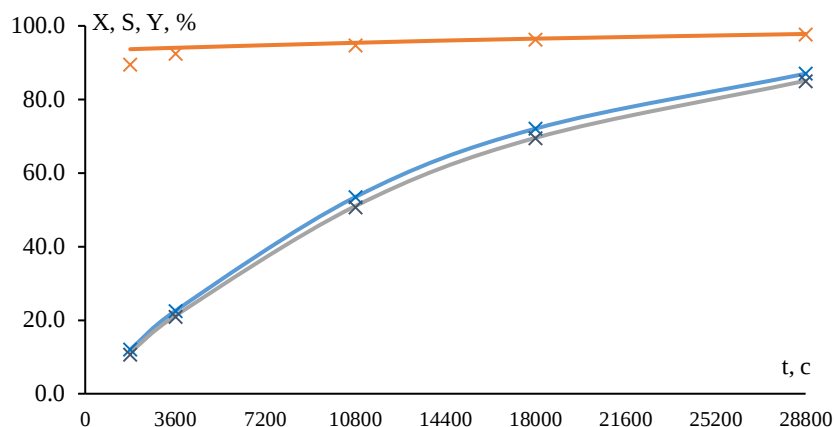


Рис. 5.7. Теоретично розраховані (суцільні лінії) та експериментальні (точки) залежності конверсії бензальдегіду та виходу і селективності утворення бензойної кислоти від тривалості процесу. $T = 323 \text{ K}$.

Витратні коефіцієнти розраховано з урахуванням рециркуляції непрореагованих реагентів. При цьому вихід БК складає 97,1 %. Питома продуктивність каталізатора iSe в таких умовах складає $24,7 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{год}$.

Для гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом пропонується використовувати реактор із механічною мішалкою. Температура процесу регулюватиметься подачею теплоносія (води) в кожух реактора.

Таблиця 5.2.

**Витратні коефіцієнти одержання бензойної кислоти
окисненням бензальдегідом**

Сировина	Витрата на одиницю готового продукту, т/т
Бензальдегід	0,895 кг
H_2O_2	0,62 кг

5.3. Принципова технологічна схема процесу одержання бензойної кислоти за реакцією гетерофазного окиснення бензальдегіду пероксидом водню

При розробленні принципової технологічної схеми процесу одержання бензойної кислоти гетерофазним окисненням бензальдегіду пероксидом водню в присутності ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора iSe необхідно забезпечити виконання таких завдань:

1. Забезпечити проведення реакції гетерофазного окиснення та розділення продуктів.
2. Виділити цільовий продукт, а саме бензойну кислоту, як товарний продукт.
3. Рециркулювати непрореагований бензальдегід.
4. Виділити другий продукт реакції – фенол (як товарний продукт).

На основі вищезазначених вимог запропоновано принципову технологічну схему процесу одержання бензойної кислоти реакцією гетерофазного окисненням бензальдегіду пероксидом водню (рис. 5.8.).

Важливим моментом є те, що вихідні реагенти та продукти реакції (бензойна кислота, бензальдегід, пероксид водню, толуол, вода) утворюють азеотропні суміші. Зокрема вода і толуол (8,9 % і 91,1 %); бензальдегід і фенол (49% і 51 %); вода і фенол (90,8 % і 9,2 %). Оскільки реагенти та продукти реакції утворюють азеотропи, це ускладнює їхнє розділення традиційною ректифікацією. Температури кипіння та замерзання вихідних речовин та продуктів реакції наведено в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3.

Температури кипіння та замерзання речовин

Речовина	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{крис}}, ^\circ\text{C}$
Вода	100	0
Толуол	110,6	-95
Пероксид водню	150,2	-0,5
Бензальдегід	179	-26
Бензойна кислота	249	122

Технологічний процес починається з підготовки реакційної суміші. У реактор поз. 1 з мішалкою завантажують мікрогелевий ізоселеназольний каталізатор, а також розчинники – толуол і воду. Суміш залишають перемішуватися для забезпечення розчинення каталізатора, одночасно нагріваючи її до температури реакції. Підігрів до температури реакції 50 °С та подальше регулювання температурного режиму роботи реактора відбувається шляхом подачі теплоносія (води) в кожух реактора поз. 1. Реактор працює при атмосферному тиску. Режим роботи реактора можна організувати як періодичним, так і безперервним способом.

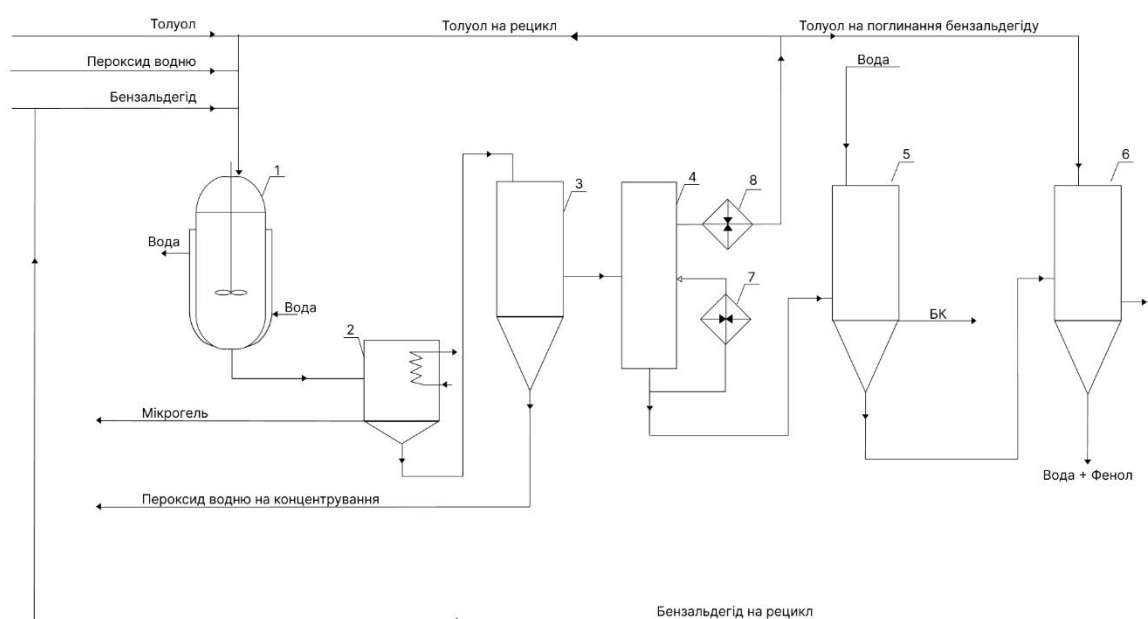


Рис. 5.8. Принципова технологічна схема процесу одержання бензойної кислоти гетерофазним окисненням бензальдегіду перексидом водню в присутності ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора іSe: 1 – реактор; 2, 5 – фільтр; 3, 6 – сепаратори; 4 – випарний апарат; 7 – кип'ятильник; 8 – холодильник

Після досягнення необхідних умов до реактора вводять реагенти: свіжий і рециркульований бензальдегід і перекис водню. Момент додавання перексиду водню вважають за початок реакції. Процес триває протягом 6,1 год. при постійній температурі 50°C та інтенсивному перемішуванні.

По завершенню реакції необхідно здійснити відділення цільового продукту та його очищення. Першим кроком є видалення мікрогелевого каталізатора. Оскільки мікрогелевий ізоселеназольний каталізатор випадає в осад при охолодженні, реакційну суміш охолоджують до 5 °С в апараті (поз. 2), та після випадіння осаду мікрогелевого каталізатора його відокремлюють фільтрацією.

Далі відфільтрована суміш, яка містить толуол, воду, бензальдегід, пероксид водню, фенол та бензойну кислоту, подається у сепаратор (поз. 3), де розділяється на дві фази: водну та органічну. Водна фаза включає переважно пероксид водню та воду, тоді як органічна містить бензальдегід, фенол, бензойну кислоту та толуол. Водна фаза надходить на установку концентрування, де вміст пероксиду водню доводиться до 60%, для повторного використання в технологічному процесі. Органічна фаза спрямовується у випарник (поз. 4), де відбувається випаровування толуолу. Далі толуол конденсується в холодильнику (поз. 8). Частина толуолу може повертатися в систему як рецикл, інша частина направляється до сепаратора (поз. 6) для екстракції бензальдегіду.

Залишок після випаровування, що складається з бензальдегіду, фенолу та бензойної кислоти, подається на фільтр (поз. 5), де промивається водою з метою очищення та виділення бензойної кислоти. Бензойна кислота залишається на фільтрі у вигляді осаду, а рідкий залишок, який містить воду, фенол та бензальдегід, надходить у сепаратор (поз. 6), куди додатково подається толуол для екстракції бензальдегіду. У цьому сепараторі відбувається поділ на водну фазу, що включає воду та фенол, і органічну фазу, що складається з бензальдегіду та толуолу, яка може бути подана на рециркуляцію.

Для порівняння розробленої технології виробництва бензойної кислоти з промисловою технологією виробництва бензойної кислоти окисненням толуолу здійснено розрахунок витрат на виробництво одиниці продукції та розрахунок продуктивності реакційного об'єму. Результати цих розрахунків, а також параметри процесів, для яких виконано ці розрахунки (конверсія реагентів, селективність утворення та вихід продуктів, температура реакції, тиск), зведено у табл. 5.3.

Порівняння технологій одержання бензойної кислоти

Метод одержання БК	X, %	S, %	Y, %	T, °C	P, МПа	Витрати на сировину, євро/т
<i>Окиснення толуолу (промисловий процес)</i>	30 – 45	80	86 – 90	150	0,5 – 1,2	2450
Окиснення бензальдегіду на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі iSe	78,9	97,1	76,6	50	0,1	1950

Запропонований метод одержання бензойної кислоти з бензальдегіду на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі iSe дозволяє суттєво знизити енергетичні затрати виробництва за рахунок зниження температури реакції з 150 °C до 50 °C та тиску з 1,2 МПа до атмосферного при вищій селективності утворення бензойної кислоти (97,1 %). Крім того, застосування розробленого мікрогелевого каталізатора iSe дозволяє знизити витрати на сировину на 20,4 %.

Застосування мікрогелевого каталізатора iSe для виробництва бензойної кислоти **за реакцією окиснення бензальдегіду** доцільно використовувати у випадку малотоннажного виробництва. Ключовими особливостями процесу є:

- повнота використання сировини (досягається за рахунок високої селективності утворення бензойної кислоти – 97,1 %);
- відсутність побічних продуктів процесу (може спростити схему виділення цільового продукту і, таким чином, знизити капітальні затрати на виробництво);
- можливість здійснення процесу на Se-вмісному мікрогелевому каталізаторі iSe в м'яких умовах (20 – 50 °C) дозволяє вести синтез при мінімальних енергозатратах;
- можливість відділення та повторного використання каталізатора в умовах гетерофазного процесу.

5.4. Принципова технологічна схема процесу одержання анісової кислоти та мехінолу за реакцією гетерофазного окиснення анісового альдегіду пероксидом водню

При розробленні принципової технологічної схеми процесу одержання анісової кислоти та мехінолу гетерофазним окисненням анісового альдегіду пероксидом водню в присутності ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора iSe необхідно забезпечити виконання таких завдань:

1. Забезпечити проведення реакції гетерофазного окиснення та розділення продуктів.
2. Виділити цільовий продукт, а саме анісову кислоту та мехінол, як товарний продукт.
3. Рециркулювати непрореагований анісовий альдегід.

На основі вищезазначених вимог запропоновано принципову технологічну схему процесу одержання анісової кислоти та мехінолу гетерофазним окисненням анісового альдегіду пероксидом водню в присутності ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора iSe (рис. 5.9.).

Температури кипіння та замерзання вихідних речовин та продуктів реакції наведено в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4.

Температури кипіння та замерзання речовин

Речовина	T _{кип} , °C	T _{крист} , °C
Вода	100	0
Толуол	80,1	5,5
Пероксид водню	150	-0,5
Анісовий альдегід	248	1
Анісова кислота	280	184
Мехінол	243	52,5

Рис. 5.9. Принципова технологічна схема процесу одержання анісової кислоти та мехінолу гетерофазним окисненням анісового альдегіду пероксидом водню в присутності ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора iSe: 1 – реактор; 2, 7 – фільтр; 3 – сепаратор; 5, 10 – випарний апарат; 6 – кип’ятильник; 8 – кристалізатор; 11 – холодильник.



По завершенню реакції необхідно здійснити відділення цільового продукту та його очищення. Першим кроком є видалення мікрогелевого каталізатора. Оскільки мікрогелевий ізоселеназольний каталізатор випадає в осад при охолодженні, реакційну суміш охолоджують до 5 °С. Після випадіння осаду мікрогелевий каталізатор відокремлюють із суміші методом фільтрації, відправляючи на фільтраційну установку поз. 2.

У процесі розділення вихідна рідка фаза містить толуол, воду, непрореагований анісовий альдегід та пероксид водню, мехінол та анісову кислоту. Через утворення емульсії ця суміш розділяється на дві фази: водну (що містить пероксид водню та воду) та органічну (що включає анісовий альдегід, анісову кислоту, мехінол та толуол).

У сепараторі (поз. 3) відбувається поділ цих фаз. Водна фаза (пероксид водню та вода) спрямовується на концентрування розчину пероксиду водню до 60%, після чого він повертається в процес для повторного використання (рецикл). Органічна фаза поступає в вакуум-випарний апарат (поз. 5), де випарюється толуол та повертається в процес для повторного використання. Залишок складу анісова кислота, анісовий альдегід та мехінол промивається гексаном. В гексані нерозчинний один з компонентів суміші – мехінол. Його фільтрують на фільтрі (поз. 7). Залишок, що складається з анісового альдегіду та анісової кислоти направляють в ємність (поз. 8) для кристалізації анісової кислоти та її відділення. Далі суміш, що складається з анісового альдегіду та гексана направляється у випарник (поз. 10) для випарювання гексану і відділення анісового альдегіду для повторного використання.

ВИСНОВКИ

1. У дисертації наведено теоретичне узагальнення і нове вирішення наукової задачі – розроблення основ технології гетерофазного окиснення ароматичних альдегідів, що дозволяє одержувати ароматичні кислоти з високим виходом та селективністю в м'яких умовах реакції (температура 20 – 50 °C, атмосферний тиск, екологічний окисник – пероксид водню).
2. Розроблено поверхнево-активні Se-вмісні каталізатори для гетерофазного окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти на основі мікрогелевих полімерних носіїв полівінілкапролактаму (PVCL) та полі(N-ізопропілакриламід) (PNIPAm), які завдяки своїй тривимірній добрепроникній структурі та поверхневими властивостям здатні відмінно стабілізувати емульсії, рівномірно розподілятися на межі фаз і забезпечувати ефективний контакт реагентів, а тому володіють суттєво вищою каталітичною активністю порівняно з низькомолекулярними Se-вмісними каталізаторами окиснення ароматичних альдегідів та дозволяють отримувати бензойну кислоту з виходом до 97,0 % при селективності її утворення 98,6 %, при цьому полімерна природа каталізатора дозволяє забезпечити їх ефективну рециркуляцію зі збереженням каталітичної активності в подальших каталітичних циклах.
3. Показано, що мікрогелевий ізоселеназольний каталізатор (iSe) демонструє високу ефективність навіть за температури реакції 20 °C і забезпечує вихід бензойної кислоти 51,1 % при селективності її утворення 95 %, що демонструє високий потенціал його застосування в процесах тонкого органічного синтезу.
4. Встановлено, що активність Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів залежить від їх поверхнево-активних властивостей (здатності понижувати поверхневий натяг реакційної суміші) та морфології, яка в свою чергу визначається густиною зшивки мікрогелю та гідродинамічним радіусом частинок мікрогелю. Підвищення активності розроблених Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів на основі полівінілкапролактаму та полі(N-

ізопропілакриламід) відбувається за рахунок зменшення поверхневого натягу при оптимальних значеннях гідродинамічного радіусу частинок мірогелевого каталізатора, що не перевищує 120 нм.

5. Показано, що заміна полімерної основи та Se-вмісного каталітично-активного фрагменту каталізатора впливає на його каталітичні властивості, при цьому каталізатор на основі полі(N-ізопропілакриламід) показує вищу активність при збільшених кількостях води в реакційній суміші, порівняно з мірогелевим каталізатором на основі полівінілкапролактаму, що в основному пов'язано з його кращими поверхнево-активними властивостями в умовах реакції. За встановлених оптимальних технологічних параметрів здійснення процесу для каталізатора на основі полівінілкапролактаму (B1.5Se2.0) (температура 50 °C, час реакції 8 годин, співвідношення толуол:вода 4:1) вихід бензойної кислоти становить 95,6 % при селективності її утворення 96,6 %; для ізоселеназольного каталізатора на основі полівінілкапролактаму (iSe) за температури 50 °C та часу реакції 6,1 годин та співвідношенні толуол:вода 1:1 вихід бензойної кислоти склав 76,6 % при селективності її утворення 97,1 %. Питома продуктивність каталізатора iSe в таких умовах складає 24,7 кг/м³·год.
6. Виявлено, що заміною розчинника можна впливати на склад продуктів реакції і сумісно синтезувати цінні продукти, зокрема, при проведенні процесу в середовищі 1-октанол/вода у співвідношенні 4:1 при температурі 50 °C з використанням ізоселеназольного мірогелевого каталізатора iSe одержано бензойну кислоту з високим виходом 91,8 %, а також октилбензоат з виходом 7,6 % (сумарний вихід цільових продуктів 99,4 %).
7. Показано, що ізоселеназольний мірогелевий каталізатор (iSe) також є ефективним в процесах гетерофазного окиснення широкого ряду ароматичних альдегідів, зокрема коричневого, анісового та вератрового, забезпечуючи сумісний синтез цінних продуктів. Зокрема, при окисненні коричневого альдегіду при 50 °C в середовищі толуол/вода у співвідношенні

1:1 отримано коричну кислоту з виходом 11,6 % та гідрокумарин з виходом 36,4 %. Аналогічно, окисненням анісового альдегіду одержано анісову кислоту та мехінон (вихід 18,0 % та 42,2 % відповідно), окисненням вератрового альдегіду – вератрову кислоту та 3,4-диметоксифенол (вихід 8,6 % та 51,5 % відповідно).

8. Встановлено кінетичні закономірності перебігу реакції на кращому з досліджених мікрогелевих каталізаторів. Відповідно до запропонованих кінетичних рівнянь розраховано кінетичні параметри, які добре описують реакцію гетерофазного окиснення бензальдегіду на ізоселеназольному мікрогелевому каталізаторі. Створено кінетичну модель процесу, на основі якої виконано його оптимізацію.
9. Запропоновано принципові технологічні схеми одержання бензойної кислоти та анісової кислоти й мехінолу гетерофазним окисненням бензальдегіду та анісового альдегіду відповідно в присутності ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора. Реалізація розробленого методу гетерофазного синтезу бензойної кислоти дозволить знизити затрати на сировину на 20,4 %, порівняно з діючим промисловим методом його виробництва. Крім того, здійснення процесу за низьких температур і атмосферному тиску дозволить зменшити енергетичні витрати, що додатково підвищує рентабельність виробництва.
10. Здійснено дослідно-промислову апробацію ізоселеназольного мікрогелевого каталізатора iSe одержання бензойної кислоти за реакцією гетерофазного окиснення бензальдегіду на ТОВ «ТЕХНОЛОДЖІ МУВМЕНТ» (м. Калуш, Івано-Франківська обл.), що підтверджено актами випробувань.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Organic building blocks of the chemical industry. *Choice Rev Online*. 1990;27(10). doi:10.5860/choice.27-5777
2. Luque R, Badamali SK, Clark JH, Fleming M, Macquarrie DJ. Controlling selectivity in catalysis: Selective greener oxidation of cyclohexene under microwave conditions. *Appl Catal A Gen*. 2008;341(1-2):154-159. doi:10.1016/j.apcata.2008.02.037
3. Clark JH. Catalysis for green chemistry. *Pure Appl Chem*. 2001;73(1):103-111. doi:10.1351/pac200173010103
4. Transition metals for organic synthesis: building blocks and fine chemicals (2 vols). *Focus Catal*. 2005;2005(5). doi:10.1016/s1351-4180(05)70983-1
5. Eisink NNHM, Minnaard AJ, Witte MD. Chemo- and Regioselective Oxidation of Secondary Alcohols in Vicinal Diols. *Synth*. 2017;49(4). doi:10.1055/s-0036-1589476
6. Malhotra NK. Basic Marketing Research : Pearson New International Edition. *Implicit Meas Attitudes*. Published online 2014.
7. Data RUSA. (12) United States Patent. 2003;1(12):1-4.
8. Us TN, Milton D, Us TN. (12) United States Patent. 2015;2(12).
9. WO2001053246A1 (1).pdf.
10. Data RUSA. (12) United States Patent. 2016;2(12).
11. Kunjapur AM, Prather KLJ. Microbial engineering for aldehyde synthesis. *Appl Environ Microbiol*. 2015;81(6). doi:10.1128/AEM.03319-14
12. Ricca E, Brucher B, Schrittwieser JH. Multi-enzymatic cascade reactions: Overview and perspectives. *Adv Synth Catal*. 2011;353(13). doi:10.1002/adsc.201100256
13. Rodriguez GM, Atsumi S. Toward aldehyde and alkane production by removing aldehyde reductase activity in Escherichia coli. *Metab Eng*. 2014;25. doi:10.1016/j.ymben.2014.07.012
14. Marx R, Wölk HJ, Mestl G, Turek T. Reaction scheme of o-xylene oxidation on vanadia catalyst. *Appl Catal A Gen*. 2011;398(1-2).

15. Takemoto T, Yasuda K, Ley S V. Solid-supported reagents for the oxidation of aldehydes to carboxylic acids. *Synlett*. 2001;(10). doi:10.1055/s-2001-17448
16. Quintavalla A, Carboni D, Sepe C, Mummolo L, Zaccheroni N, Lombardo M. Towards a More Sustainable Photocatalyzed α -Arylation of Amines: Green Solvents, Catalyst Recycling and Low Loading. *Adv Synth Catal*. 2023;365(2):252-262. doi:10.1002/ADSC.202201123
17. Fantoni T, Tolomelli A, Cabri W. A translation of the twelve principles of green chemistry to guide the development of cross-coupling reactions. *Catal Today*. 2022;397-399:265-271. doi:10.1016/j.cattod.2021.09.022
18. Edwards JK, Hutchings GJ. Palladium and Gold–Palladium Catalysts for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide. *Angew Chemie Int Ed*. 2008;47(48):9192-9198. doi:10.1002/anie.200802818
19. Rathi AK, Gawande MB, Pechousek J, et al. Maghemite decorated with ultra-small palladium nanoparticles (γ -Fe₂O₃–Pd): applications in the Heck–Mizoroki olefination, Suzuki reaction and allylic oxidation of alkenes. *Green Chem*. 2016;18(8):2363-2373. doi:10.1039/C5GC02264A
20. Dimitratos N, Edwards JK, Kiely CJ, Hutchings GJ. Gold catalysis: helping create a sustainable future. *Appl Petrochemical Res*. 2012;2(1-2). doi:10.1007/s13203-012-0011-9
21. Alshammari K, Niu Y, Palmer RE, Dimitratos N. Optimization of sol-immobilized bimetallic Au-Pd/TiO₂ catalysts: Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol for wastewater remediation: Efficient reduction of 4-nitrophenol. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. Vol 378. ; 2020. doi:10.1098/rsta.2020.0057
22. SAKTHIVEL A, SELVAM P. Mesoporous (Cr)MCM-41: A Mild and Efficient Heterogeneous Catalyst for Selective Oxidation of Cyclohexane. *J Catal*. 2002;211(1). doi:10.1006/jcat.2002.3711
23. Luan Z, Xu J, He H, Klinowski J, Kevan L. Synthesis and spectroscopic characterization of vanadosilicate mesoporous MCM-41 molecular sieves. *J Phys*

- Chem.* 1996;100(50). doi:10.1021/jp962353j
24. Kaur M, Ratan A, Kunchakara S, Dutt M, Singh V. Cr doped MCM-41 nanocomposites: an efficient mesoporous catalyst facilitating conversion of toluene to benzaldehyde, an industrial precursor. *J Porous Mater.* 2019;26(1):239-246. doi:10.1007/s10934-018-0642-z
 25. Sadiq M, Saeed K, Sadiq S, Munir S, Khan M. Liquid phase oxidation of cinnamyl alcohol to cinnamaldehyde using multiwall carbon nanotubes decorated with zinc-manganese oxide nanoparticles. *Appl Catal A Gen.* 2017;539:97-103. doi:10.1016/j.apcata.2017.04.007
 26. Piera J, Bäckvall J. Catalytic Oxidation of Organic Substrates by Molecular Oxygen and Hydrogen Peroxide by Multistep Electron Transfer—A Biomimetic Approach. *Angew Chemie Int Ed.* 2008;47(19):3506-3523. doi:10.1002/anie.200700604
 27. Rostami A, Akradi J. A highly efficient, green, rapid, and chemoselective oxidation of sulfides using hydrogen peroxide and boric acid as the catalyst under solvent-free conditions. *Tetrahedron Lett.* 2010;51(27):3501-3503. doi:10.1016/j.tetlet.2010.04.103
 28. Wirth T, ed. *Organoselenium Chemistry.* Wiley; 2011. doi:10.1002/9783527641949
 29. Wirth T, ed. *Organoselenium Chemistry.* Vol 208. Springer Berlin Heidelberg; 2000. doi:10.1007/3-540-48171-0
 30. Hori T, Sharpless KB. Synthetic applications of arylselenenic and arylseleninic acids. Conversion of olefins to allylic alcohols and epoxides. *J Org Chem.* 1978;43(9):1689-1697. doi:10.1021/jo00403a015
 31. Flohé L, Loschen G, Günzler WA, Eichele E. Glutathione Peroxidase, V. The kinetic mechanism. *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiol Chemie.* 1972;353(1):987-1000. doi:10.1515/bchm2.1972.353.1.987
 32. Prabhakar R, Vreven T, Morokuma K, Musaev DG. Elucidation of the Mechanism of Selenoprotein Glutathione Peroxidase (GPx)-Catalyzed Hydrogen Peroxide Reduction by Two Glutathione Molecules: A Density Functional

- Study. *Biochemistry*. 2005;44(35):11864-11871. doi:10.1021/bi050815q
33. Stadtman TC. SELENIUM BIOCHEMISTRY. *Annu Rev Biochem*. 1990;59(1):111-127. doi:10.1146/annurev.bi.59.070190.000551
 34. Alberto EE, Braga AL. Activation of Peroxides by Organoselenium Catalysts: A Synthetic and Biological Perspective. In: *Selenium and Tellurium Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg; 2011:251-283. doi:10.1007/978-3-642-20699-3_11
 35. Pal N, Bhaumik A. Mesoporous materials: versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations. *RSC Adv*. 2015;5(31):24363-24391. doi:10.1039/C4RA13077D
 36. Sugunan S, Paul A. Basicity and catalytic activity of ZrO₂–Y₂O₃ mixed oxides in the oxidation of cyclohexanol. *React Kinet Catal Lett*. 1998;65(2):343-348. doi:10.1007/BF02475274
 37. Yokoi T, Yoshioka M, Imai H, Tatsumi T. Diversification of RTH-Type Zeolite and Its Catalytic Application. *Angew Chemie Int Ed*. 2009;48(52):9884-9887. doi:10.1002/anie.200905214
 38. Dong XW, Yang Y, Che JX, et al. Heterogenization of homogeneous chiral polymers in metal–organic frameworks with enhanced catalytic performance for asymmetric catalysis. *Green Chem*. 2018;20(17):4085-4093. doi:10.1039/C8GC01323C
 39. Adhikary J, Guha A, Chattopadhyay T, Das D. Heterogenization of three homogeneous catalysts: A comparative study as epoxidation catalyst. *Inorganica Chim Acta*. 2013;406:1-9. doi:10.1016/j.ica.2013.06.045
 40. Copéret C, Chabanas M, Petroff Saint-Arroman R, Basset J. Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Bridging the Gap through Surface Organometallic Chemistry. *Angew Chemie Int Ed*. 2003;42(2):156-181. doi:10.1002/anie.200390072
 41. Hoffmann F, Cornelius M, Morell J, Fröba M. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Angew Chemie Int Ed*. 2006;45(20):3216-3251. doi:10.1002/anie.200503075
 42. Ying JY, Mehnert CP, Wong MS. Synthesis and Applications of Supramolecular-

- Templated Mesoporous Materials. *Angew Chemie Int Ed*. 1999;38(1-2):56-77. doi:10.1002/(SICI)1521-3773(19990115)38:1/2<56::AID-ANIE56>3.0.CO;2-E
43. Krüger AJD, Köhler J, Cichosz S, et al. A catalyst-free, temperature controlled gelation system for in-mold fabrication of microgels. *Chem Commun*. 2018;54(50):6943-6946. doi:10.1039/C8CC02478B
 44. Masaki Y, Yamazaki K, Kawai H, et al. Recyclable Polymeric .PI.-Acid Catalyst Effective on Mannich-Type Reaction in Water. *Chem Pharm Bull*. 2006;54(4):591-593. doi:10.1248/cpb.54.591
 45. Pich A. RW. *Chemical Design of Responsive Microgels*. Vol 1. 1st ed.; 2011.
 46. Dai Z, Ngai T. Microgel particles: The structure-property relationships and their biomedical applications. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 2013;51(14):2995-3003. doi:10.1002/pola.26698
 47. Herrmann WA, Kohlpaintner CW. Water-Soluble Ligands, Metal Complexes, and Catalysts: Synergism of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew Chemie Int Ed English*. 1993;32(11). doi:10.1002/anie.199315241
 48. Shen T, Zhou S, Ruan J, et al. Recent advances on micellar catalysis in water. *Adv Colloid Interface Sci*. 2021;287. doi:10.1016/j.cis.2020.102299
 49. Yadav GD. Insight into green phase transfer catalysis. *Top Catal*. 2004;29(3-4). doi:10.1023/b:toca.0000029797.93561.cd
 50. Binks BP. Particles as surfactants - Similarities and differences. *Curr Opin Colloid Interface Sci*. 2002;7(1-2). doi:10.1016/S1359-0294(02)00008-0
 51. Binks BP, Whitby CP. Silica Particle-Stabilized Emulsions of Silicone Oil and Water: Aspects of Emulsification. *Langmuir*. 2004;20(4). doi:10.1021/la0303557
 52. Kratz K, Hellweg T, Eimer W. Structural changes in PNIPAM microgel particles as seen by SANS, DLS, and EM techniques. *Polymer (Guildf)*. 2001;42(15):6631-6639. doi:10.1016/S0032-3861(01)00099-4
 53. Dalmont H, Pinprayoon O, Saunders BR. Study of pH-Responsive Microgels Containing Methacrylic Acid: Effects of Particle Composition and Added Calcium. *Langmuir*. 2008;24(6):2834-2840. doi:10.1021/la703597a

54. Zhang QM, Wang W, Su YQ, Hensen EJM, Serpe MJ. Biological Imaging and Sensing with Multiresponsive Microgels. *Chem Mater*. 2016;28(1):259-265. doi:10.1021/acs.chemmater.5b04028
55. Karg M, Pich A, Hellweg T, et al. Nanogels and Microgels: From Model Colloids to Applications, Recent Developments, and Future Trends. *Langmuir*. 2019;35(19):6231-6255. doi:10.1021/acs.langmuir.8b04304
56. Lu Y, Mei Y, Drechsler M, Ballauff M. Thermosensitive Core–Shell Particles as Carriers for Ag Nanoparticles: Modulating the Catalytic Activity by a Phase Transition in Networks. *Angew Chemie Int Ed*. 2006;45(5):813-816. doi:10.1002/anie.200502731
57. Schild HG. Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application. *Prog Polym Sci*. 1992;17(2):163-249. doi:10.1016/0079-6700(92)90023-R
58. Du J, Lu H. Polymeric Micelles. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley; 2012. doi:10.1002/0471440264.pst547
59. Cortez-Lemus NA, Licea-Claverie A. Poly(N-vinylcaprolactam), a comprehensive review on a thermoresponsive polymer becoming popular. *Prog Polym Sci*. 2016;53:1-51. doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.08.001
60. Schmid AJ, Dubbert J, Rudov AA, et al. Multi-Shell Hollow Nanogels with Responsive Shell Permeability. *Sci Rep*. 2016;6(1):22736. doi:10.1038/srep22736
61. Anakhov M V., Gumerov RA, Potemkin II. Stimuli-responsive aqueous microgels: properties and applications. *Mendeleev Commun*. 2020;30(5):555-562. doi:10.1016/j.mencom.2020.09.002
62. Arif M, Rauf A, Akhter T. A review on Ag nanoparticles fabricated in microgels. *RSC Adv*. 2024;14(27):19381-19399. doi:10.1039/D4RA02467B
63. Chang K, Yan Y, Zhang D, et al. Synergistic Bonding of Poly(N - isopropylacrylamide)-Based Hybrid Microgels and Gold Nanoparticles Used for Temperature-Responsive Controllable Catalysis of *p* -Nitrophenol Reduction. *Langmuir*. 2023;39(6):2408-2421. doi:10.1021/acs.langmuir.2c03236
64. Arif M. Noble metal nanoparticles encapsulated smart microgels: A critical

- review. *J Mol Liq.* 2024;403:124869. doi:10.1016/j.molliq.2024.124869
65. Pany B, Majumdar AG, Bhat S, Si S, Yamanaka J, Mohanty PS. Polymerized stimuli-responsive microgel hybrids of silver nanoparticles as efficient reusable catalyst for reduction reaction. *Heliyon.* 2024;10(5):e26244. doi:10.1016/j.heliyon.2024.e26244
66. Ma X, Kong S, Li Z, Zhen S, Sun F, Yang N. Effect of cross-linking density on the rheological behavior of ultra-soft chitosan microgels at the oil–water interface. *J Colloid Interface Sci.* 2024;672:574-588. doi:10.1016/j.jcis.2024.06.026
67. Nebesnyi R, Ivasiv V, Pikh Z, et al. Low Temperature Acrolein to Acrylic Acid Oxidation with Hydrogen Peroxide on Se-Organic Catalysts. *Chem Chem Technol.* 2019;13(1):38-45. doi:10.23939/chcht13.01.038
68. Tan KH, Xu W, Stefka S, et al. Selenium-Modified Microgels as Bio-Inspired Oxidation Catalysts. *Angew Chemie Int Ed.* 2019;58(29):9791-9796. doi:10.1002/anie.201901161
69. Cadogan SP, Hahn CJ, Rausch MH, Fröba AP. Study on the applicability of dynamic light scattering (DLS) to microemulsions including supercritical carbon dioxide-swollen micelles. *J Colloid Interface Sci.* 2017;499. doi:10.1016/j.jcis.2017.03.111
70. Ashizawa K. Nanosize particle analysis by dynamic light scattering (DLS). *Yakugaku Zasshi.* 2019;139(2). doi:10.1248/yakushi.18-00171-1
71. Neto LJ de L, Ramos AGB, de Freitas TS, et al. Evaluation of benzaldehyde as an antibiotic modulator and its toxic effect against drosophila melanogaster. *Molecules.* 2021;26(18). doi:10.3390/molecules26185570
72. Final report on the safety assessment of benzaldehyde. *Int J Toxicol.* 2006;25(SUPPL. 1). doi:10.1080/10915810600716612
73. He Z, Huang Z, Jiang W, Zhou W. Antimicrobial Activity of Cinnamaldehyde on *Streptococcus mutans* Biofilms. *Front Microbiol.* 2019;10. doi:10.3389/fmicb.2019.02241
74. Zhang G, Li T, Liu J, Wu X, Yi H. Cinnamaldehyde-Contained Polymers and

- Their Biomedical Applications. *Polymers (Basel)*. 2023;15(6). doi:10.3390/polym15061517
75. Xin Y, Zhang W, Lei Y, et al. Antifungal mechanism of p-anisaldehyde against *Aspergillus flavus* based on transcriptome analysis. *LWT*. 2024;195. doi:10.1016/j.lwt.2024.115844
 76. Che J, Chen X, Ouyang Q, Tao N. p-Anisaldehyde exerts its antifungal activity against *penicillium digitatum* and *penicillium italicum* by disrupting the cell wall integrity and membrane permeability. *J Microbiol Biotechnol*. 2020;30(6). doi:10.4014/jmb.1911.11032
 77. Johnson W, Bergfeld WF, Belsito D V., et al. Safety Assessment of Benzyl Alcohol, Benzoic Acid and its Salts, and Benzyl Benzoate. *Int J Toxicol*. 2017;36(3_suppl). doi:10.1177/1091581817728996
 78. Akhtar MK, Dandapani H, Thiel K, Jones PR. Microbial production of 1-octanol: A naturally excreted biofuel with diesel-like properties. *Metab Eng Commun*. 2015;2. doi:10.1016/j.meten.2014.11.001
 79. Sahidin I, Nohong N, Manggau MA, et al. Phytochemical Profile and Biological Activities of Ethylacetate Extract of Peanut (*Arachis hypogaea* L.) Stems: In-Vitro and In-Silico Studies with Bibliometric Analysis. *Indones J Sci Technol*. 2023;8(2). doi:10.17509/ijost.v8i2.54822
 80. Ha TKQ, Nguyen TKT, Huynh TN, Cao TPT, Nguyen VD, Pham-Khanh NH. A simple spectrophotometric method for chloroform quantification and its application in chloroform degradation from laboratory wastewater using polyphenolic co-activators. *Environ Technol Innov*. 2024;33. doi:10.1016/j.eti.2023.103498
 81. Lee A, Nandurkar D, Chandra R V. Methanol. In: *Neuroimaging Pharmacopoeia, Second Edition*. ; 2022. doi:10.1007/978-3-031-08774-5_3
 82. Ruwizhi N, Aderibigbe BA. Cinnamic acid derivatives and their biological efficacy. *Int J Mol Sci*. 2020;21(16). doi:10.3390/ijms21165712
 83. Da Silva GF, De Souza Júnior ET, Almeida RN, et al. The Response Surface Optimization of Supercritical CO₂ Modified with Ethanol Extraction of p-Anisic

- Acid from *Acacia mearnsii* Flowers and Mathematical Modeling of the Mass Transfer. *Molecules*. 2022;27(3). doi:10.3390/molecules27030970
84. Abdelbasset WK, Elkholi SM, Ismail KA, et al. Mequinol-loaded carboxymethyl cellulose/chitosan electrospun wound dressing as a potential candidate to treat diabetic wounds. *Cellulose*. 2022;29(14). doi:10.1007/s10570-022-04753-w
 85. Akkol EK, Genç Y, Karpuz B, Sobarzo-Sánchez E, Capasso R. Coumarins and coumarin-related compounds in pharmacotherapy of cancer. *Cancers (Basel)*. 2020;12(7). doi:10.3390/cancers12071959
 86. Grimm C, Lazzarotto M, Pompei S, et al. Oxygen-Free Regioselective Biocatalytic Demethylation of Methyl-phenyl Ethers via Methyltransfer Employing Veratrol- O-demethylase. *ACS Catal*. 2020;10(18). doi:10.1021/acscatal.0c02790
 87. Pikh Z, Nebesnyi R, Ivasiv V, Pich A, Vynnytska S. Oxidation of unsaturated aldehydes by organic peracids. *Chem Chem Technol*. 2016;10(4). doi:10.23939/chcht10.04.401
 88. Benjamin I. Polarity of the water/octanol interface. *Chem Phys Lett*. 2004;393(4-6). doi:10.1016/j.cplett.2004.06.083
 89. Corma A, Fornés V, Martín-Aranda RM, Rey F. Determination of base properties of hydrotalcites: Condensation of benzaldehyde with ethyl acetoacetate. *J Catal*. 1992;134(1). doi:10.1016/0021-9517(92)90209-Z
 90. Li K, Zhu H, Zhao Y, et al. Study on γ -valerolactone/1-octanol as green solvent for catalytic liquefaction of woody biomass. *Biomass Convers Biorefinery*. 2024;14(1). doi:10.1007/s13399-021-02270-7
 91. Durndell LJ, Cucuzzella C, Parlett CMA, Isaacs MA, Wilson K, Lee AF. Platinum catalysed aerobic selective oxidation of cinnamaldehyde to cinnamic acid. *Catal Today*. 2019;333. doi:10.1016/j.cattod.2018.02.052
 92. Du P, Su T, Luo X, Xie X, Qin Z, Ji H. Zr-modified zno for the selective oxidation of cinnamaldehyde to benzaldehyde. *Catalysts*. 2019;9(9). doi:10.3390/catal9090716
 93. Choury M, Lopes AB, Blond G, Gulea M. Synthesis of medium-sized

- heterocycles by transition-metal-catalyzed intramolecular cyclization. *Molecules*. 2020;25(14). doi:10.3390/molecules25143147
94. Marzullo P, Foschi F, Coppini DA, et al. Cannabidiol as the Substrate in Acid-Catalyzed Intramolecular Cyclization. *J Nat Prod*. 2020;83(10). doi:10.1021/acs.jnatprod.0c00436
95. Keeling J, Cardona L, Benitez A, Epstein R, Rendon M. Mequinol 2%/tretinoin 0.01% topical solution for the treatment of melasma in men: A case series and review of the literature. *Cutis*. 2008;81(2).
96. Yoganandhan N, Tamizhdurai P, Kavitha C, et al. TiO₂/SO₄/Ni@SBA-15 catalysts for the selective oxidation of veratryl alcohol to veratraldehyde in a continuous reactor. *Mol Catal*. 2023;546. doi:10.1016/j.mcat.2023.113250
97. Qu C, Ito K, Katsuyama I, Mitani T, Kashimura K, Watanabe T. Directly Microwave-Accelerated Cleavage of C–C and C–O Bonds of Lignin by Copper Oxide and H₂O₂. *ChemSusChem*. 2020;13(17). doi:10.1002/cssc.202000502
98. Hernández-Trujillo J. Electron density analysis of bent aromatic molecules: intramolecular interactions in small paracyclophanes. *Theor Chem Acc*. 2016;135(8). doi:10.1007/s00214-016-1960-3
99. Fukui K, Yonezawa T, Shingu H. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons. *J Chem Phys*. 1952;20(4). doi:10.1063/1.1700523
100. Orian L, Flohé L. Selenium-catalyzed reduction of hydroperoxides in chemistry and biology. *Antioxidants*. 2021;10(10). doi:10.3390/antiox10101560

ДОДАТОК А

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

1. Pavliuk A., Fiukowski O., Wagner J., Kharandiuk T., Ivasiv V., Nebesnyi R., Schnakenberg U., Pich A. (2025). Selenium-modified microgels as interfacial catalysts for the heterophase oxidation of aromatic aldehydes. *Reaction Chemistry and Engineering*, 10, 782–789. doi.org/10.1039/D4RE00516C
2. Pavliuk A., Ivasiv V., Nebesnyi R. (2025). Advances in heterogenization of catalysts for fine organic synthesis via catalytic oxidation in liquid medium: a review. *Chemistry & chemical technology*, 19 (1), 117–130. doi.org/10.23939/chcht19.01.117
3. Павлюк А., Івасів В., Небесний Р. (2024). Каталітичне окиснення ароматичних альдегідів на Se-модифікованих мікрогелях. *Каталіз та нафтохімія*, 35, 32–40. doi.org/10.15407/kataliz2024.35.032.
4. Pavliuk A., Kharandiuk T., Maykova S., Ivasiv V., Nebesnyi R. (2024). Study of Se-based microgel catalyst for heterophase benzaldehyde oxidation. *Chemistry, technology and application of substances*, 7 (1), 66–70. doi.org/10.23939/ctas2024.01.066.
5. Roman Nebesnyi, Anastasia Pavliuk, Kok Hui Tan, Tetiana Kharandiuk, Volodymyr Ivasiv, Andrij Pich. Se-driven microgel catalysts for oxidation processes // 3rd International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering” (Lviv, Ukraine, June 21 – 24, 2021). – 2021. – P. 102 – 104. doi.org/10.23939/cte2021.01
6. Roman Nebesnyi, Tetiana Kharandiuk, Anastasiya Pavliuk, Volodymyr Ivasiv, Kok-Hui Tan, Andrij Pich. Selenium-modified microgel catalysts for low temperature unsaturated aldehydes oxidation // Zjazd Naukowy PTChem (Lublin, Poland, 11 – 16 wrzesnia, 2022). – 2022. – P. 601.
7. R. Nebesnyi, T. Kharandiuk, A. Pavliuk, V. Ivasiv, K.H. Tan, A. Pich. Selenium-modified Microgels as Bio-inspired Catalysts for Unsaturated Aldehydes Oxidation // 84th Prague Meetings on Macromolecules Frontiers of polymer Colloids from

- Synthesis to Macro-Scale and Nano-Scale Applications. Book of Abstracts (Prague, July 24 – 28, 2022). – 2022. – P. 114.
8. Anastasia Pavliuk, Oliver Fiukowski, Tetiana Kharandiuk, Volodymyr Ivasiv, Roman Nebesnyi, Andrij Pich. Se-driven microgel catalysts for oxidation processes // 4th International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering” (Lviv, Ukraine, June 26 – 29, 2023). – 2023. – P. 155 – 156.
 9. Pavliuk A., Kharandiuk T., Ivasiv V., Nebesnyi R. Se-based microgel as a catalyst for heterophase benzaldehyde oxidation // XII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазовій промисловості та нафтохімії» (APGIP-12) (м. Львів, 20 – 24 травня 2024 р.). – 2024. – С. 112 –115.
 10. Pavliuk A., Fiukowski O., Wagner J., Ivasiv V., Nebesnyi R., Schnakenberg U., Pich A. Interfacial Oxidation Reactions Catalyzed by Se-containing Microgels at Mild Conditions // 12th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2024 (Uzgorod, Ukraine, August 21-24, 2024). – 2024. – P. 25.
 11. A. Pavliuk, O. Fiukowski, J. Wagner, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, U. Schnakenberg, A. Pich. Interfacial Microgel Catalysts for Fine Control of Oxidation Reactions // 4th International Conference on Innovative Materials and NanoEngineering (IMNE'2024) (Dovgoluha, Ukraine, September 13-16, 2024). – 2024. – P. 1–4.
 12. Патент України на корисну модель № 159152, Україна МПК C07C63/06 B01J27/02 B01J35/00 B01J37/00 C07B33/00 C08J3/24. Спосіб одержання бензойної кислоти в гетерофазних умовах з використанням Se-вмісного мікрогелевого каталізатора / Павлюк А. С., Небесний Р.В., Івасів В.В; заявник Національний університет «Львівська політехніка». – № u202405132; заявл. 30.10.2024; опубл. 30.04.2025, Бюл. № 18.

ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Генеральний директор
ТОВ "ТЕХНОЛОДЖІ МУВМЕНТ"

«21» лютого 2025 р.



АКТ

*випробувального зразка каталізатора для гетерофазного окиснення
бензальдегіду пероксидом водню*

«21» лютого 2025 р.

Комісія в складі:

від ТОВ «ТЕХНОЛОДЖІ МУВМЕНТ» – інженер-технолог Левченко
Анатолій Миколайович.

від Національного університету «Львівська політехніка» – завідувача
кафедри технології органічних продуктів (ТОП), д.т.н., професора Дзіняка Б.О.,
професора кафедри технології органічних продуктів, д.т.н. Небесного Р.В.,
аспіранта кафедри технології органічних продуктів Павлюк А.С.

складено даний акт у тому, що за період з «3» лютого до
«20» лютого 2025 р. ТОВ "ТЕХНОЛОДЖІ МУВМЕНТ" виконано
випробування ізоселенозольного мікрогелевого каталізатора для гетерофазного
окиснення бензальдегіду пероксидом водню, розробленого на кафедрі технології
органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка».

Дослідження процесу гетерофазного синтезу бензойної кислоти окисненням
бензальдегіду пероксидом водню виконано на зразку ізоселенозольного
мікрогелевого каталізатора (100 г) при температурі 50 °С та тривалості процесу
8 годин.

Отримано результати:

- вихід бензойної кислоти 96,9 %
- селективність утворення бензойної кислоти 98,5 %

За період досліджень зниження активності каталізатора не спостерігалось.

Виконані випробування показали, що :

1. Ізоселенозольний мікрогелевий каталізатор є ефективним в процесі гетерофазного синтезу бензойної кислоти окисненням бензальдегіду пероксидом водню;
2. Запропонований каталізатор може бути використаний для промислового одержання бензойної кислоти.

**Від ТОВ «ТЕХНОЛОДЖІ
МУВМЕНТ»**

Інженер-технолог



Анатолій ЛЕВЧЕНКО

Від НУ «Львівська політехніка»

Начальник науково-дослідної частини
проф., д.т.н.



Роман НЕБЕСНИЙ

Завідувач кафедри ТОП



Богдан ДЗІНЯК

Аспірант кафедри ТОП



Анастасія ПАВЛЮК

ДОДАТОК В





УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **159152** (13) **U**

(51) МПК (2025.01)

C07C 63/06 (2006.01)

B01J 27/02 (2006.01)

B01J 35/00

B01J 37/00

C07B 33/00

C08J 3/24 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2024 05132**
(22) Дата подання заявки: **30.10.2024**
(24) Дата, з якої є чинними
права інтелектуальної
власності: **01.05.2025**
(46) Публікація відомостей
про державну
реєстрацію: **30.04.2025, Бюл.№ 18**

(72) Винахідник(и):
**Павлюк Анастасія Сергіївна (UA),
Івасів Володимир Васильович (UA),
Небесний Роман Володимирович (UA)**
(73) Володілець (володільці):
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА",
вул. Ст. Бандери, буд. 12, м. Львів, 79013
(UA)**

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ В ГЕТЕРОФАЗНИХ УМОВАХ З ВИКОРИСТАННЯМ Se-ВМІСНОГО МІКРОГЕЛЕВОГО КАТАЛІЗАТОРА

(57) Реферат:

Спосіб одержання бензойної кислоти в гетерофазних умовах з використанням Se-вмісного мікрогелевого каталізатора, за яким здійснюють окиснення ароматичного компонента в присутності каталізатора при нагріванні. Як каталізатор використовують Se-вмісний мікрогелевий каталізатор на основі полівінілпропілактаму, зшитого одночасно тимчасовим Se-вмісним крослінкером та постійним крослінкером. Як ароматичний компонент використовують бензальдегід, який окиснюють пероксидом водню в присутності Se-вмісного мікрогелевого каталізатора з використанням органічного розчинника за температури в межах від 20 до 90 °С.

UA 159152 U

Корисна модель належить до каталізу, зокрема стосується каталізаторів окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти, яка широко застосовується в хімічній промисловості у виробництві капролактаму та віскози; в харчовій та косметичній промисловості, як консервант та барвник.

5 Відомий спосіб одержання ароматичних кислот - окиснення альдегідів, із застосуванням пероксиду водню як окисника. Ароматичні альдегіди можуть бути окиснені до карбонових кислот 30-60 % водним розчином H_2O_2 без використання органічних розчинників в м'яких умовах реакції (60-90 °C), з високими виходами (до 95-100 %). А саме, способом окиснювальної естерифікації ароматичних альдегідів перексидом водню (30 %) в присутності полімерного цинк-селенового комплексу, тривалістю 24 години, за температури 70 °C. Водний H_2O_2 є дешевим та безпечним окисником, який утворює лише воду, як побічний продукт. [Polymer Supported Zn-Salen Complexes: An Effective One-Pot Oxidative Esterification of Aldehydes to Carboxylic Esters / Balinge, K. R.; Khiratkhar, A. G.; Bhagat, P. R. // Journal of Molecular Liquids-2017. - Vol. 242. - PP.1085-1095].

10 Проте такий спосіб має недоліки, а саме низьку швидкість реакції і, відповідно, низьку продуктивність.

Відомий спосіб окиснення альдегідів до карбонових кислот перексидом водню зі сприятливою швидкістю реакції вимагає використання специфічних кислотних каталізаторів. Окиснення бензальдегіду перексидом водню проводили в присутності сульфон-карбонового каталізатора за температури 90 °C упродовж 7 годин. [Sulfonated Carbon Catalyzed Oxidation of Aldehydes to Carboxylic Acids by Hydrogen Peroxide / Zhou, L., Dong, B., Tang, S., Ma, H., Chen, C., Yang, X., Xu, J. // Journal of Energy Chemistry-2013. - Vol. 22 (4). - PP.659-664].

Проте такий спосіб передбачає застосування кислотних каталізаторів, що вимагає проведення реакції за високих температур і посилює корозію обладнання.

25 Найбільш близьким до пропонованого способу є спосіб одержання бензойної кислоти з толуолу, в якому здійснюють окиснення толуолу киснем повітря у присутності каталізатора октоату кобальту [Пат. № 3,631,204 США. Preparation of benzoic acid from toluene / від 28.12.1971]. Толуол з октоатом кобальту завантажують у реактор під тиском. Кисень повітря постійно подається в реактор і тісно змішується з толуолом, а тиск в реакторі підтримується на рівні 10,2 атм. Реактор нагрівають до температури близько 190 °C. Після досягнення бажаної концентрації бензойної кислоти (40-65 %) потік продукту безперервно відводять, охолоджують до температури нижче 110 °C, а тиск знижують до атмосферного.

Проте даний спосіб вимагає проведення процесу за великих температур, високого тиску та використання токсичних вихідних речовин, а додаткові стадії очищення бензойної кислоти від побічних продуктів значно збільшують операційні витрати.

35 В основу корисної моделі поставлена задача створити спосіб одержання бензойної кислоти в гетерофазних умовах з використанням Se-вмісного мікрогелевого каталізатора, в якому за рахунок використання нових компонентів, нового каталізатора, а саме Se-вмісного мікрогелю, забезпечуються м'які умови процесу, високі показники виходу і селективності бензойної кислоти, і за рахунок цього зростає загальна ефективність технологічного процесу, зменшуються витратні коефіцієнти і вплив на довкілля, а також підвищується якість кінцевого продукту.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання бензойної кислоти в гетерофазних умовах з використанням Se-вмісного мікрогелевого каталізатора здійснюють окиснення ароматичного компонента в присутності каталізатора при нагріванні, згідно з 45 корисною моделлю, як каталізатор використовують Se-вмісний мікрогелевий каталізатор на основі полівінілкапролактаму, зшитого одночасно тимчасовим Se-вмісним крослінкером та постійним крослінкером, як ароматичний компонент використовують бензальдегід, який окиснюють перексидом водню в присутності Se-вмісного мікрогелевого каталізатора з використанням органічного розчинника за температури в межах від 20 до 90 °C.

50 Завдяки застосуванню Se-вмісного мікрогелевого каталізатора, який має здатність набухати або колапсувати за певних умов, що дозволяє легко відокремлювати його від реакційної суміші, знижуються операційні витрати. Крім того, одержання бензойної кислоти запропонованим способом проводять в м'яких умовах - низька температура і атмосферний тиск, та отримують високі показники продуктивності процесу, а саме виходу та селективності цільового продукту, 55 що позитивно впливає на економічну та екологічну ефективність.

Спосіб одержання бензойної кислоти в гетерофазних умовах з використанням Se-вмісного мікрогелевого каталізатора здійснюють у реакційному апараті, оснащеному мішалкою і зворотним холодильником. Спочатку вводять попередньо синтезований Se-вмісний мікрогелевий каталізатор на основі полівінілкапролактаму, зшитого одночасно тимчасовим Se-вмісним крослінкером та постійним крослінкером, після чого додають органічний розчинник і 60

воду та нагрівають до температури в межах від 20 до 90 °C і продовжують перемішування. Надалі в реакційний апарат вводять ароматичний компонент - бензальдегід, і окисник - перексид водню. Процес окиснення бензальдегіду перексидом водню в присутності одержаного Se-вмісного мікрогелевого каталізатора та органічного розчинника триває протягом 8 годин.

5 Se-вмісний мікрогелевий каталізатор, який використовували у запропонованому способі, одержували наступним чином:

Se-вмісний мікрогелевий каталізатор синтезують шляхом інтеграції каталітично активних груп селену (Se) у водні мікрогелі на основі полівінілкапролактаму. Se-вмісний крослінкер (Se X-linker) синтезують та включають в мікрогелі за допомогою осаджувальної полімеризації, разом з постійним крослінкером N,N'-метиленбіс(акриламідом) (BIS). Диселенідні зв'язки всередині мікрогелю розщеплюються шляхом окиснення їх перексидом водню і перетворюються на групи селенової кислоти, зберігаючи при цьому 3D-структуру мікрогелю за рахунок постійного N,N'-метиленбіс(акриламід) крослінкера.

У способі одержання бензойної кислоти в гетерофазних умовах з використанням Se-вмісного мікрогелевого каталізатора були використані:

NaBH₄ (натрій боргідрид) х.ч.;
Se (селен), порошок х.ч.;
C₁₁H₂₃BrO (11-бромундеканол) х.ч.;
C₄H₈O (тетрагідрофуран), безводний х.ч.;
20 біс(11-гідроксундецил)диселенід х.ч.;
(C₂H₅)₃N (триетиламін) х.ч.;
C₃H₇ClO (акрилоїлхлорид) х.ч.;
C₆H₁₁NO (N-вінілкапролактан) х.ч.;
C₇H₁₀N₂O₂ (N,N'-метиленбіс(акриламід)) х.ч.;
25 біс(11-акрилоїлоксиундецил)диселенід х.ч.;
C₂H₆OS (диметилсульфоксид (ДМСО)) х.ч.;
азобіс(2-метилпропіонамідин)дигідрохлорид х.ч.;
вода H₂O х.ч.;
суміш розчинників C₆H₆:THF (бензол:тетрагідрофуран) х.ч.;
30 суміш C₆H₆:C₄H₈O₂ (бензол:бутанова кислота) х.ч.;
C₇H₆O бензальдегід х.ч.;
H₂O₂ перексид водню х.ч.;
C₆H₆ бензол х.ч.

Приклад 1. Одержання Se-вмісного мікрогелевого каталізатора з вмістом BIS 1,5 % мол. та Se X-linker 2,0 % мол. (умовне позначення B1.5Se2.0)

Наважки:
0,96 г натрію боргідрид (NaBH₄), розчинений у 7 мл води
2,00 г порошок селену
6,36 г C₁₁H₂₃BrO (11-бромундеканол), розчинений в 40 мл тетрагідрофурану
40 5,00 г біс(11-гідроксундецил)диселенід, розчинений в 200 мл тетрагідрофурану 2,02 г (C₂H₅)₃N (триетиламін)
1,8 г C₃H₇ClO (акрилоїлхлорид), розчинений в 10 мл тетрагідрофурану 1,00 г C₆H₁₁NO (N-вінілкапролактан)
16,6 мг C₇H₁₀N₂O₂ (N,N'-метиленбіс(акриламід)), розчинений в 85 мл води
45 131,2 мг біс(11-акрилоїлоксиундецил), розчинений в 10 мл ДМСО
23,4 мг азобіс(2-метилпропіонамідин)дигідрохлорид
18 мл вода дистильована
суміш розчинників C₆H₆:THF (бензол:тетрагідрофуран)
суміш C₆H₆:C₄H₈O₂ (бензол:бутанова кислота)
50 Синтез Se-вмісного мікрогелевого каталізатора (умовне позначення B1.5Se2.0) проводили наступним чином:

Синтез диселеніду натрію (Na₂Se₂)

Натрій боргідрид (0,96 г, 25,3 ммоль), розчинений у 7 мл води, додавали при перемішуванні магнітною мішалкою до порошку селену (1,00 г, 12,6 ммоль), суспендованого в 13 мл води при кімнатній температурі в середовищі N₂. Після того, як бурхлива реакція стихла (15 хв), додавали додаткову еквівалентну кількість селену (1,00 г, 12,6 ммоль). Реакційну суміш нагрівали до 50 °C з метою розчинення порошку селену. В результаті отримували коричнево-червоний водний розчин Na₂Se₂, готовий до подальшого використання.

Синтез біс(11-гідроксундецил)диселеніду (HOC₁₁SeSeC₁₁OH)

До розчину Na_2Se_2 додавали наважку 11-бромундеканола, попередньо розчинену в безводному тетрагідрофурани. Реакційну суміш перемішували протягом 12 годин при 50°C в середовищі N_2 . Після цього розчин фільтрували для відділення твердого залишку і висушували під вакуумом до отримання жовтуватого порошку. Його очищали хроматографічним методом, шляхом промивання розчинниками у два етапи. Під час першого етапу використовували суміш розчинників $\text{C}_6\text{H}_6:\text{THF}$ у співвідношенні 1:1, а для другого етапу співвідношення розчинників $\text{C}_6\text{H}_6:\text{THF}$ становить 7:1. У результаті отримали очищений жовтий порошок (вихід 87 %).

Синтез біс (11-акрилоїлоксундецил)диселеніду

$[\text{C}=\text{CC}(=\text{O})\text{OC}_{11}\text{SeSeC}_{11}\text{OC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}]$.

Se-вмісний крослінкер (Se X-linker) синтезували шляхом акрилювання. Наважку біс(11-гідроксундецил)диселеніду розчиняли в тетрагідрофурани. В суміш додавали триетиламін і охолоджували на крижаній бані. Акрилоїлхлорид, розчинений в тетрагідрофурани, додавали в реакційну суміш по краплях. Реакційну суміш витримували на крижаній бані при перемішуванні протягом 1 год. Потім реакцію продовжували протягом 12 годин без крижаної бані (при кімнатній температурі). Реакційну суміш фільтрували для відділення осаду. Для очищення крослінкера його промивали розчинниками у два етапи. На першому етапі використовували суміш $\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (співвідношення 40:1), а на другому - еквімолярну суміш $\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (1:1). Отриманий з виходом 50 % очищений продукт має вигляд жовтуватої в'язкої рідини.

Синтез ПВКЛ-мікрогелів, зшитих Se (Se-ПВКЛ)

Серії мікрогелів Se-ПВКЛ синтезували шляхом осаджувальної полімеризації. N-вінілкапролактан і постійний крослінкер N,N'-метиленбіс(акриламід) розчиняли у дистильованій воді в круглодонній колбі об'ємом 250 мл. Біс(11-акрилоїлоксундецил)диселенід розчиняли в 10 мл безводного диметилсульфоксиду, потім розчин додавали по краплях у вищевказану суміш. Отриману суміш перемішували при 70°C і продували азотом впродовж 1 год. Полімеризацію ініціювали додаванням водного розчину азобіс(2-метилпропіонамідин)дигідрохлориду до дистильованої води. Полімеризацію здійснювали протягом 6 год при 70°C , після чого проводили очистку методом діалізу в дистильованій воді. Отриманий Se-вмісний мікрогелевий каталізатор ліофілізували і зберігали в морозильній камері. Склад Se-вмісного мікрогелевого каталізатора наведено у табл. 1.

Приклад 2, 3. Синтез Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів з вмістом BIS 0,5 % мол. та Se X-linker 2,0 % мол. (умовне позначення B0.5Se2.0) та з вмістом BIS 1,0 % мол. та Se X-linker 2,0 % мол. (умовне позначення B1.0Se2.0) здійснювали аналогічно, як у прикладі 1, змінюючи кількості компонентів відповідно до складу, наведеного у табл. 1.

Таблиця 1

Склад Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів

Склад	Приклад 1	Приклад 2	Приклад 3
	B1.5Se2.0	B0.5Se2.0	B1.0Se2.0
Se-вмісний крослінкер, мг	12,1	12,1	12,1
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ (N-вінілкапролактан), мг	134,3	135,7	135,0
(N,N'-метиленбіс(акриламід)), мг	2,31	0,77	1,54

Приклад 4-6. Одержання бензойної кислоти

Окиснення бензальдегіду проводили в круглодонній скляній колбі, об'ємом 25 мл, зі зворотним холодильником та магнітною мішалкою (400 об./хв). Початкові концентрації реагентів (ммоль/мл): пероксид водню - 2,6; бензальдегід - 2). Співвідношення пероксид водню:бензальдегід - 1,3:1.

Об'єм реакційної суміші становив 2 мл. Спочатку додавали каталізатор, одержаний за прикладом 1-3 (таблиця 1), концентрація каталізатора становить 0,0044 ммоль/мл. Потім додавали розчинники: бензол та воду у співвідношенні 4:1. Після цього колбу з каталізатором і розчинниками нагрівали до температури 50°C і залишали перемішуватися до повного розчинення каталізатора. Надалі додавали бензальдегід і пероксид водню (у вигляді 60 % водного розчину). Суміш перемішували при зворотному холодильнику протягом 8 годин. При використанні даних каталізаторів, отримали наступні результати конверсії бензальдегіду (X) та виходу (Y) і селективності (S) бензойної кислоти (таблиця 2).

Таблиця 2

Результати синтезу бензойної кислоти

	Приклад 4	Приклад 5	Приклад 6
Каталізатор	B1.5Se2.0	B0.5Se2.0	B1.0Se2.0
X, %	98,9	91,5	86,6
S, %	96,6	99,4	96,9
Y, %	95,6	91,0	89,4

Приклад 7

Реакцію окиснення бензальдегіду проводили в круглодонній скляній колбі, об'ємом 25 мл, зі зворотним холодильником та магнітною мішалкою (400 об./хв). Початкові концентрації реагентів (ммоль/мл): пероксид водню - 2,6; бензальдегід - 2). Співвідношення пероксид водню:бензальдегід - 1,3:1. Об'єм реакційної суміші становив 2 мл. Спочатку додавали каталізатор, одержаний за прикладом 1, концентрація каталізатора становила 0,0044 ммоль/мл. Потім додавали розчинники: бензол та воду у співвідношенні 1:1. Після цього колбу з каталізатором і розчинником нагрівали до температури реакції 50 °C і залишали перемішуватися до повного розчинення каталізатора. Потім додавали бензальдегід і пероксид водню (у вигляді 60 % водного розчину). Суміш перемішували при зворотному холодильнику протягом 8 годин. Вихід бензойної кислоти, отриманої за цих умов, становив 44,8 % при конверсії бензальдегіду 64,1 % та селективності утворення бензойної кислоти 69,8 %.

Приклад 8

Реакцію окиснення бензальдегіду проводили в круглодонній скляній колбі, об'ємом 25 мл, зі зворотним холодильником та магнітною мішалкою (400 об./хв). Початкові концентрації реагентів (ммоль/мл): пероксид водню - 2,6; бензальдегід - 2). Співвідношення пероксид водню:бензальдегід - 1,3:1. Об'єм реакційної суміші становив 2 мл. Спочатку додавали Se-вмісний мікрогелевий каталізатор, одержаний за прикладом 1, концентрація каталізатора становила 0,0044 ммоль/мл. Потім додавали розчинники: бензол та воду у співвідношенні 4:1. Після цього колбу з каталізатором і розчинником нагрівали до температури реакції 20 °C і залишали перемішуватися до повного розчинення каталізатора. Потім додавали бензальдегід і пероксид водню (у вигляді 60 % водного розчину). Суміш перемішували при зворотному холодильнику протягом 8 годин. Вихід бензойної кислоти, отриманої за цих умов, становив 23,8 % при конверсії бензальдегіду 39,4 % та селективності утворення бензойної кислоти 60,5 %.

Приклад 9

Реакцію окиснення бензальдегіду проводили в круглодонній скляній колбі, об'ємом 25 мл, зі зворотним холодильником та магнітною мішалкою (400 об./хв). Початкові концентрації реагентів (ммоль/мл): пероксид водню - 2,6; бензальдегід - 2). Співвідношення пероксид водню:бензальдегід - 1,3:1. Об'єм реакційної суміші становив 2 мл. Спочатку додавали Se-вмісний мікрогелевий каталізатор, одержаний за прикладом 1, концентрація каталізатора становила 0,0044 ммоль/мл. Потім додавали розчинники: бензол та воду у співвідношенні 4:1. Після цього колбу з каталізатором і розчинником нагрівали до температури реакції 90 °C і залишали перемішуватися до повного розчинення каталізатора. Потім додавали бензальдегід і пероксид водню (у вигляді 60 % водного розчину). Суміш перемішували при зворотному холодильнику протягом 8 годин. Вихід бензойної кислоти, отриманої за цих умов, становив 91,8 % при конверсії бензальдегіду 93,0 % та селективності утворення бензойної кислоти 98,7 %.

Приклад 10-12

Реакцію окиснення бензальдегіду проводили в круглодонній скляній колбі, об'ємом 25 мл, зі зворотним холодильником та магнітною мішалкою (400 об./хв). Початкові концентрації реагентів (ммоль/мл): пероксид водню - 2,6; бензальдегід - 2). Співвідношення пероксид водню:бензальдегід - 1,3:1. Об'єм реакційної суміші становив 2 мл. Спочатку додавали Se-вмісний мікрогелевий каталізатор, одержаний за прикладом 1, концентрація каталізатора становила 0,0044 ммоль/мл. Потім додавали органічні розчинники, а саме октанол, хлороформ, етилацетат (приклади 10, 11, 12, відповідно) та воду у співвідношенні 4:1. Після цього колбу з каталізатором і розчинником нагрівали до температури реакції 50 °C і залишали перемішуватися до повного розчинення каталізатора. Потім додавали бензальдегід і пероксид водню (у вигляді 60 % водного розчину). Суміш перемішували при зворотному холодильнику

протягом 8 годин. При використанні даних органічних розчинників, отримали наступні результати конверсії бензальдегіду (X) та виходу (Y) і селективності (S) бензойної кислоти (таблиця 3).

Таблиця 3

Результати синтезу бензойної кислоти

Розчинник	Приклад 10	Приклад 11	Приклад 12
	Октанол	Хлороформ	Етилацетат
X, %	71,5	87,4	72,0
S, %	35,6	81,2	74,4
Y, %	25,5	70,9	53,6

- 5 Запропонований спосіб одержання бензойної кислоти в гетерофазних умовах з використанням Se-вмісного мікрогелевого каталізатора дозволяє за рахунок використання нового Se-вмісного мікрогелевого каталізатора забезпечити м'які умови процесу, високі показники виходу і селективності бензойної кислоти, що дозволяє підвищити ефективність
- 10 технологічного процесу, зменшити витратні коефіцієнти та вплив на довкілля, а також підвищити якість кінцевого продукту.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 15 Спосіб одержання бензойної кислоти в гетерофазних умовах з використанням Se-вмісного мікрогелевого каталізатора, за яким здійснюють окиснення ароматичного компонента в присутності каталізатора при нагріванні, який **відрізняється** тим, що як каталізатор використовують Se-вмісний мікрогелевий каталізатор на основі полівінілкапролактаму, зшитого одночасно тимчасовим Se-вмісним крослінкером та постійним крослінкером, як ароматичний
- 20 компонент використовують бензальдегід, який окиснюють пероксидом водню в присутності Se-вмісного мікрогелевого каталізатора з використанням органічного розчинника за температури в межах від 20 до 90 °С.