

UDC 547.426.1+544.4+553.61

NATURAL ALUMINOSILICATES MODIFIED WITH ARENESULFONIC ACID FRAGMENTS AS CATALYSTS FOR ACETALIZATION OF GLYCEROL WITH CYCLOHEXANONE

Araksia S. Davtian*,¹ Olha O. Levchenko,¹ Gerbert L. Kamalov,¹ Pavlo S. Yaremov,²
Mykhailo M. Kurmach²

¹O. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, Lustdorfska Doroga, 86, Odesa, 65080, Ukraine

²L. V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine, prosp. Nauki, 31, Kyiv, 03028, Ukraine

Received 24 May 2024; accepted 28 June 2024; available online 20 October 2024

Abstract

The kinetics of the reaction of glycerol with cyclohexanone in the presence of natural aluminosilicates of the domestic deposit (bentonite, clinoptilolite and trepel) modified with fragments of arenesulfonic acid were studied. The influence of the mass fraction of the catalyst, the reaction temperature and the molar ratio of the reagents on glycerol conversion was determined. It was found that in the presence of bentonite and trepel, unlike clinoptilolite, regardless of the influence of these factors, the glycerol conversion reaches ~100 %. The main product of the reaction is the five-membered cyclic ketal 1.4-dioxaspiro[4,5]decane-2-methanol with a selectivity of 99 % (determined on gas chromatograph Shimadzu GC-2030, Japan). The adsorption and acidic characteristics of the catalysts (pore size, surface area, Brønsted and Lewis acid centers) were studied and the influence of these characteristics on their catalytic properties was compared. It was established that the activity of the catalyst is due to a larger surface area and pore structure. Using the method of «double inverse values» (Lineweaver-Burk plot method), the features of the reaction were investigated, the Michaelis constants and maximum reaction rates and the concentration order of glycerol were determined. A possible reaction mechanism under conditions of heterogeneous acid catalysis is proposed. It is shown that the formation of the cyclohexanone-catalyst complex at the same rate is common to the three samples of catalysts and the subsequent «route» of the reaction differs depending on the concentration order of glycerol.

Keywords: catalyst; reaction rate; kinetics; activity; aluminosilicates; glycerol; cyclohexanone; ketal.

ПРИРОДНІ АЛЮМОСИЛКАТИ МОДИФІКОВАНІ ФРАГМЕНТАМИ АРЕНСУЛЬФОНОВОЇ КИСЛОТИ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ АЦЕТАЛІЗАЦІЇ ГЛІЦЕРИНУ ЦИКЛОГЕКСАНОНОМ

Араксія С. Давтян*,¹ Ольга О. Левченко,¹ Герберт Л. Камалов,¹ Павло С. Яремов,²
Михайло М. Курмач²

¹Фізико-хімічний інститут імені О. В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

²Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського НАН України, просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна

Анотація

Досліджено кінетику реакції гліцерину з циклогексаном у присутності модифікованих фрагментами аренсульфонової кислоти природних алюмосилікатів вітчизняного походження (бентоніт, кліноптилоліт і трепел). З'ясовано вплив масової частки каталізатора, температури реакції та мольного співвідношення реагентів на конверсію гліцерину. Виявлено, що у присутності бентоніту і трепелу, на відміну від кліноптилоліту, незалежно від зміни зазначених факторів, конверсія гліцерину досягає ~100 %. Основним продуктом реакції є п'ятичленний циклічний кеталь 1.4-діоксаспіро[4,5]декан-2-метанол з селективністю 99 % (визначали на газовому хроматографі Shimadzu GC-2030, Японія). Вивчено структурно-адсорбційні та кислотні характеристики каталізаторів (розмір пор, площа поверхні, Бренстедовські та Льюїсівські кислотні центри) і співставлено вплив цих характеристик на їх каталітичні властивості. Встановлено, що активність каталізатора обумовлена більшою площею поверхні та структурою пор. З використанням методу «подвійних зворотних величин» (метод Лайнуївера-Берка) досліджено особливості реакції, визначено константи Міхаеліса і максимальні швидкості реакції та концентраційний порядок за гліцерином. Запропоновано можливий механізм реакції в умовах гетерогенного кислотного каталізу. Показано, що спільним для трьох зразків каталізаторів є утворення з однаковою швидкістю комплексу циклогексанон-каталізатор, а подальший «маршрут» реакції відрізняється в залежності від концентраційного порядку за гліцерином.

Ключові слова: каталізатор; швидкість реакції; кінетика; активність; алюмосилікати; гліцерин; циклогексанон; кеталь.

*Corresponding author: e-mail: araksya2103@gmail.com

© 2024 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v32i3.304786

Вступ

В останні роки зріс інтерес до альтернативних палив, необхідність в яких виникає здебільшого з точки зору збереження навколишнього середовища. Одним із таких моторних палив все частіше називають біодизель, основним багатотоннажним відходом якого є гліцерин (GL) [1–3]. У зв'язку із зростанням обсягів біодизелю (за різними даними більш 15 млн т на рік) закономірно зростають і обсяги GL (до 150–200 кг на 1 т біодизелю), проблема подальшого використання (утилізації) якого стає все більш актуальною. За оцінкою експертів, до 2025 р. у світі вироблятиметься приблизно 6 млн т GL в рік. Сфера використання GL надзвичайно широка і різноманітна, а розроблені в останні десятиліття методи каталітичного органічного синтезу дозволяють, в принципі, реалізувати технології трансформації GL в широку гаму сполук з корисними властивостями [4; 5]. Серед перспективних напрямів використання (утилізації) GL є перетворення його в циклічні ацетали (кеталі), що знаходять застосування в якості добавки до моторного палива [6; 7], а також як напівпродукти («building blocks») в синтезі різноманітних органічних сполук, які широко застосовують у харчовій, фармацевтичній, парфумерно-косметичній промисловостях.

Ацетали (кеталі) покращують експлуатаційні властивості палив для авіації загального призначення, оскільки слугують високооктановими компонентами бензинів та зменшують їх схильність до смолоутворення, знижують температуру замерзання дизельних палив, покращують мастильні властивості та зменшують викиди твердих частинок [8–11]. Добавки в кількості 1–5 % суттєво збільшують стійкість до окиснення бензинів. Циклічні ацетали (кеталі) GL є екологічно безпечними: не виявляють токсичної дії в разі потрапляння в ґрунт чи водойми, здатні до гідролітичного розщеплення з утворенням також нетоксичних продуктів. Крім того, важливо, що вже є технології [12; 13], які дозволяють отримувати з відходів виробництва біодизелю GL з чистотою понад 98 %.

Важливим фактором є також економічна доцільність подальшої переробки зазначеного відходу, що зумовлюється доступністю каталізаторів. Основою для створення подібних каталізаторів можуть стати вітчизняні природні алюмосилікати та кремнеземи, на родовища яких багата Україна.

Це створює реальні передумови для розроблення доступних каталітичних систем, які забезпечать високу ефективність переробки GL та його похідних. У наших попередніх роботах нами показана перспективність використання модифікованих нітратною кислотою природних алюмосилікатів як ефективних каталізаторів ацилування та ацеталізації GL [14–16].

Метою роботи є дослідження каталітичних властивостей природних алюмосилікатів з родовищ України – бентоніту (Bent, Дашуковське родовище), кліноптилоліту (CLI, Сокирницьке родовище) та трепелу (Tr, Коноплянське родовище), модифікованих фрагментами аренсульфонової кислоти (AS) в ацеталізації GL циклогексаном (CHone); вивчення впливу природи таких алюмосилікатів на конверсію GL та стабільність їх роботи.

Експериментальна частина

Модифікування природних алюмосилікатів фрагментами аренсульфонової кислоти проводили за методикою, запропонованою в роботі [17]. До 50 г природного бентоніту, кліноптилоліту та трепелу додавали 100 мл 0.1 М водного розчину соляної кислоти та перемішували за 90 °C протягом 24 год. Після чого фільтрували та промивали водою і етанолом до нейтрального pH, потім висушували за 150 °C протягом 12 год.

Для модифікування поверхні Bent, CLI та Tr бензильними групами до 10 г кислотно-модифікованого зразку додавали 50 мл бензилового спирту та 200 мл толуолу, кип'ятили зі зворотним холодильником та насадкою Діна-Старка за 110 °C протягом 24 год. Потім промивали толуолом та етанолом, фільтрували і висушували на повітрі. До отриманого зразку додавали 93 мл хлороформу та за інтенсивного перемішування за кімнатної температури додавали по краплях 5 мл хлорсульфонової кислоти. Суспензію кип'ятили зі зворотним холодильником за 60 °C протягом 4 год. Отриманий зразок промивали водою та етанолом і висушували за 80 °C протягом 12 год.

Кислотні властивості приготвлених каталізаторів досліджували методом адсорбції піридину (Py) як спектрального зонду. Таблетки масою 10 мг та площею 64 см² одержували шляхом пресування порошків алюмосилікатів без зв'язуючої речовини.

Таблетки активували 1 год за температури 350 °C у вакуумі. Сорбцію Ru проводили за температури 150 °C (30 хв), після чого фізично сорбований Ru видаляли шляхом прогрівання протягом 30 хв зразків у вакуумі за даної температури. Зразки охолоджували та записували їх ІЧ-спектри з використанням Фур'є-ІЧ спектрометра «Spectrum one» (Perkin-Elmer). Зразки послідовно нагрівали до температур 250 °C і 350 °C та витримували за заданих температур 30 хв, потім охолоджували і реєстрували відповідні ІЧ-спектри. Концентрації кислотних центрів Бренстеда та Льюїса розраховували за методикою, описаною в роботі [18].

Тестування каталітичної активності приготовлених каталізаторів здійснювали в термостатованому скляному реакторі (25 мл), оснащеному зворотним холодильником і магнітною мішалкою. Безводний GL (1.24 г, 0.0135 моль) та CHone (3.969 г, 0.0405 моль) поміщали в мірну колбу (25 мл) і доводили об'єм ізопропанолом. Приготовлений розчин поміщали в реактор і, після нагрівання системи до необхідної температури (40–60 °C) додавали каталізатор (1–5 % мас. від маси GL+CHone) і засікали час реакції. Протягом 4 год, спочатку через 5 хв, потім через 15, 30 і 60 хв відбирали проби у центрифужні пробірки (2 мл) і охолоджували до кімнатної температури для запобігання подальшій реакції та витрат під час випаровування. Для розділення каталізатора і реакційної суміші проби центрифугували протягом 5 хв на мініцентрифугі (IKA® mini G). Пробі аналізували на газовому хроматографі (Shimadzu GC-2030, Японія), оснащеному полум'яно-іонізаційним детектором, використовуючи капілярну колонку ZB-624 (30 м × 0.32 мм × 1.80 мкм). Температура колонки спочатку була встановлена на 80 °C (4 хв), подальше нагрівання здійснювали зі швидкістю 50 °C/6 хв до 230 °C. Температура детектора 350 °C, а інжектора – 250 °C. Швидкість газа-носія (гелій) – 35.5 см³/с, коефіцієнт розподілу – 100. Аналіз проводили методом внутрішнього стандарту, використовуючи пропиловий спирт. До пробі 0.5 мл додавали 0.03 мл внутрішнього стандарту, в інжектор подавали 0.2 мкл пробі.

Конверсію GL визначали через 4 год перебігу реакції. Початкову швидкість його витрати визначали графічно через тангенс кута нахилу дотичної до кривої залежності концентрації від часу: $W^0 = \text{tg } \alpha / 60$, моль/л·с.

Результати та їх обговорення

Структурно-адсорбційні характеристики приготовлених каталізаторів. На рис. 1 показані ізотерми ад(де)сорбції азоту (77 К) зразками приготовлених каталізаторів (AS-Bent, AS-CLI та AS-Tr). На основі класичної класифікації ізотерм ад(де)сорбції Брунауера, Демінга, Демінга і Теллера, представлені ізотерми відносяться до типу II (AS-Bent, AS-CLI) і IV (помітний перегин на адсорбційній гілці ізотерми для зразка AS-Tr) [19]. Такого типу ізотерма супроводжується капілярною конденсацією, на що вказує наявність петлі гістерезису між адсорбційною та десорбційною гілками, і формально властива для мезопористих твердих тіл [19; 20].

Явище капілярної конденсації пов'язано з тим, що пари адсорбованого газу конденсуються в порах зразку за тисків нижче тиску насиченої пари. Поява петлі гістерезису на ізотермі ад(де)сорбції пов'язана з різним механізмом протікання десорбції та заповнення пор. Наявність гістерезису, який починається (закінчується) за відносного тиску ~ 0.45 , зумовлений межею міцності рідкого меніску адсорбата, і відповідний максимум на кривих розподілу об'єму мезопор за розмірами не відповідає розміру мезопор і є відомим артефактом. Наявність такого гістерезису пов'язана з утрудненою десорбцією в плякоподібних порах (в ділянках звужень) або, як в даному випадку, наявністю шаруватих пор з розмірами, співрозмірними з кінетичним діаметром молекул адсорбата. Для приблизної оцінки розміру мезопор в даному випадку доцільно використовувати середні значення, розраховані з адсорбційної або десорбційної гілки ізотерм. Ізотерма зразка AS-CLI характерна для адсорбції в суто непористих матеріалах (II тип ізотерми і може бути зумовлена блокуванням адсорбції в мікропорах малого розміру і за наявності катіонів металів. Слід зауважити, що форма ізотерм адсорбції для зразків AS-Bent та AS-Tr без урахування ад(де)сорбційного гістерезису схожа також на II тип ізотерми, тобто немає вираженого перегину за високих значень відносного тиску, характерного для S-подібних ізотерм IV типу. Така форма ізотерм характерна для шаруватих матеріалів. Адсорбція в зразках AS-Bent та AS-Tr за відсутності мікропор відбувається в мезопорах (утруднено) і на їх зовнішній поверхні; сумарна поверхня відповідає відповідному

значенню питомої поверхні, визначеної за методом Брунауера-Еметта-Теллера (БЕТ).

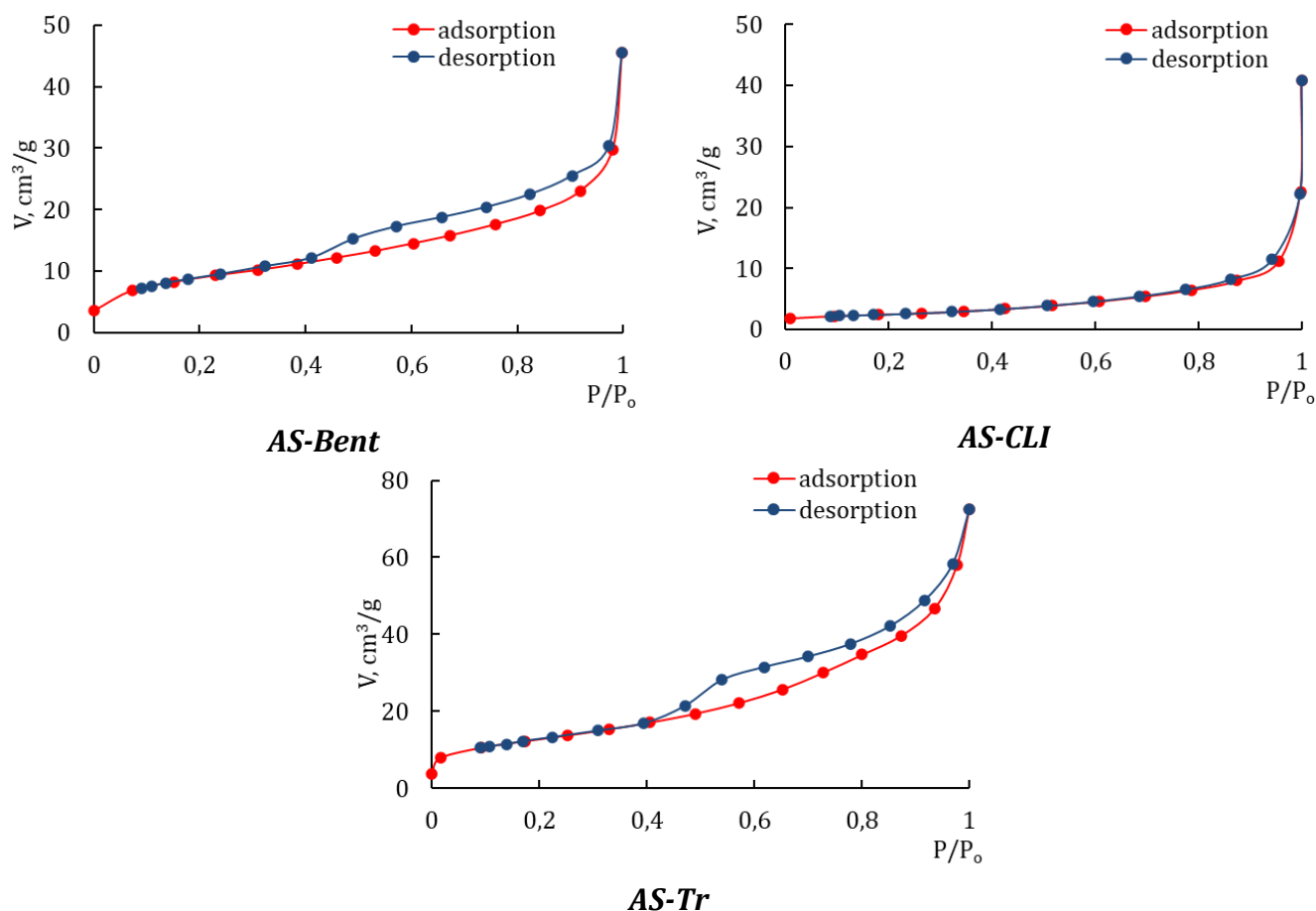


Fig. 1. Nitrogen ad(desorption) isotherms by samples of prepared catalysts
Рис. 1. Ізотерми ад(де)сорбції азоту зразками приготовлених каталізаторів

Отримані ізотерми адсорбції проаналізували за допомогою рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ. Для розрахунку питомої площі поверхні рівняння представляють у вигляді прямолінійної залежності $1/V(P_0/P-1)$ від P/P_0 [21; 22]. Величини площі поверхні для приготовлених каталізаторів показані в табл. 1. Поряд з питомою площею поверхні важливими

характеристиками також є розподіл пор за розмірами. Зручну класифікацію пор за розмірами запропонував М.М. Дубінін. У даний час ця класифікація офіційно прийнята Міжнародним союзом з теоретичної та прикладної хімії (IUPAC), згідно з якою пори поділяються на види за розмірами: мікропори (<2 нм), мезопори (2–50 нм) і макропори (>50 нм) [19].

Structural and adsorption characteristics of prepared catalysts

Table 1

Таблиця 1

Структурно-адсорбційні характеристики приготовлених каталізаторів			
Характеристика	AS-Bent	AS-CLI	AS-Tr
Загальний об'єм пор за $P/P_0 = 0.99$, cm^3/g	0.06	0.03	0.10
Площа поверхні (БЕТ), m^2/g	30	10	45
Середній діаметр пор ($dV/d\log D$), нм	~11	-	~12

Як видно, AS-Tr має більш високу площу поверхні ($S_{\text{meso}}+S_{\text{external}}$), що забезпечує легшу дифузію (доступність) до активних центрів реагентів і продуктів реакції. Це в свою чергу

впливає на його каталітичні властивості, тобто чим більша площа поверхні, тим активніший каталізатор. Також AS-Tr порівняно з AS-Bent і AS-CLI має більшу площу

мезопор (рис. 2), а мікропори відсутні для трьох каталізаторів. У випадку досліджуваних зразків (форма ізотерми) розрізнити адсорбцію в мезопорах і на зовнішній поверхні неможливо ($S_{\text{meso}}+S_{\text{external}}$, $V_{\text{meso}}+V_{\text{external}}$).

Загальний адсорбційний об'єм за $P/P_0 = 0.99$ (cm^3/g) для AS-Bent складає 0.069 і для AS-CLI – 0.062, натомість у AS-Tr цей параметр вище – 0.111.

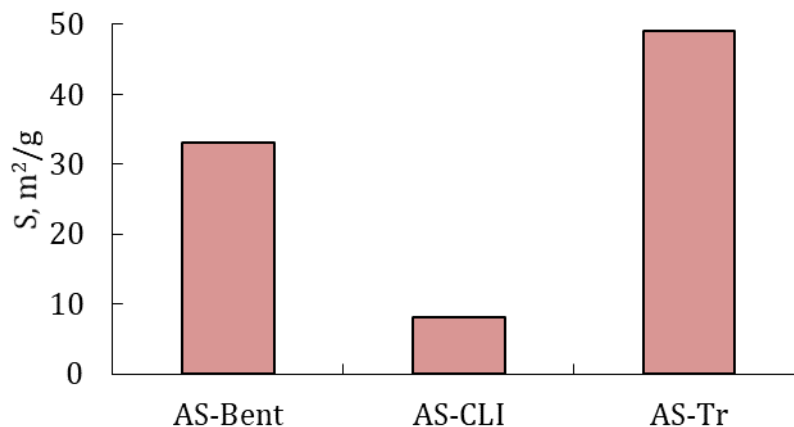


Fig. 2. The total mesopore area of investigated catalysts
Рис. 2. Загальна площа мезопор досліджених каталізаторів

За допомогою ступінчатої адсорбції Pu визначено концентрацію кислотних центрів Бренстеда (BAS) та Льюїса (LAS) приготвлених зразків каталізаторів. Аналізуючи частоти валентних коливань молекули Pu , можна розрізнити смуги поглинання, що відносяться до координаційно зв'язаного Pu , адсорбованого на LAS (1446 cm^{-1}) та

іону піридонію, що утворюється під час взаємодії піридину з BAS (1545 cm^{-1}) [23; 24]. Згідно з даними адсорбції Pu за температур 150°C , 250°C і 350°C зразок AS-Bent характеризується відсутністю BAS, в той час як AS-CLI і AS-Tr характеризуються незначною концентрацією цих центрів, що не перевищує 10 мкмоль/г (рис. 3).

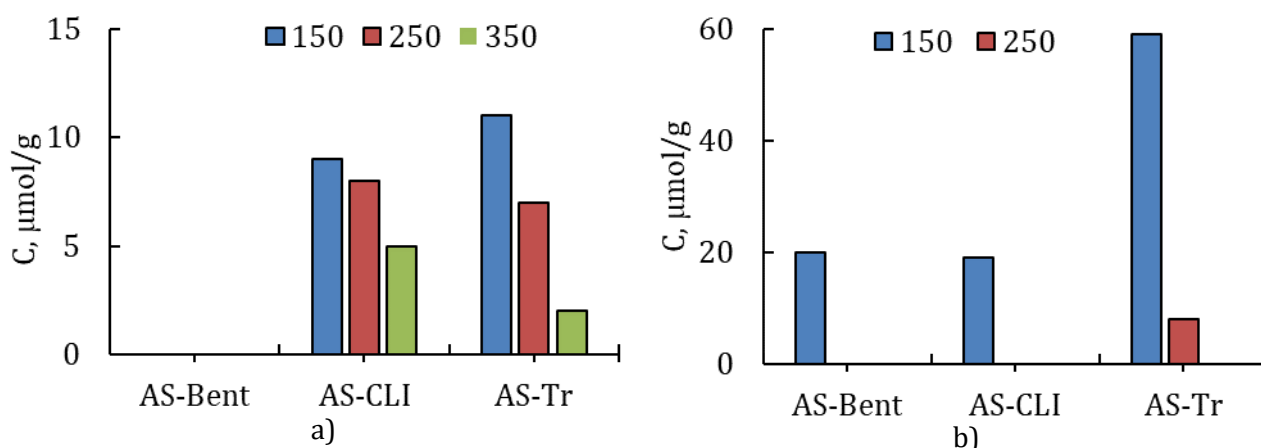


Fig. 3. Distribution of Brønsted (a) and Lewis (b) acid centers
Рис. 3. Розподіл кислотних центрів Бренстеда (a) та Льюїса (b)

Для AS-CLI за температури 150°C і 250°C кількість утримуваного Pu на кислотних центрах Бренстеда практично не змінюється (9 та 8 мкмоль/г , відповідно), що може свідчити про незначну частку слабких BAS. Частка сильних BAS, на яких Pu утримується за температур 350°C , складає близько 50% . Для AS-Tr частка сильних центрів BAS є меншою в

порівнянні з AS-CLI. Для AS-Bent і AS-CLI концентрація LAS складає 20 мкмоль/г , тоді як для AS-Tr = 60 мкмоль/г . LAS в таких матеріалах є слабкими, про що свідчить суттєве зменшення концентрації утримуваного на них Pu вже за 250°C у випадку AS-Tr, а для AS-Bent і AS-CLI повне зникнення.

Дослідження каталітичної активності приготвлених каталізаторів в ацеталізації гліцерину циклогексаноном. Під час взаємодії GL з СНone утворюються циклічні кеталі з п'яти- та шестичленним циклом [25; 26]. Встановлено, що основним продуктом є 1.4-діоксаспіро[4,5]декан-2-метанол (п'ятичленний циклічний кеталь) з селективністю 99 %. У роботі було досліджено вплив масової частки каталізатору, температури реакції та мольного співвідношення реагентів на конверсію GL.

Виявлено, що в присутності AS-CLI, незалежно від його масової частки ($M_{\text{кат}}$), початкова швидкість витрати GL (W°) взагалі не змінюється (рис. 4), а конверсія GL (Z_{GL}) зростає до 60 %. Натомість, у присутності AS-Tr та AS-Bent W° зростає із збільшенням $M_{\text{кат}}$, водночас Z_{GL} не змінюється для обох зразків (95 %) і досягається протягом 30–60 хв від початку реакції. Помітно, що зразок на основі трепелу проявляє більшу активність, ніж бентоніт і кліноптилоліт. AS-Bent вже на другому циклі роботи втрачає активність ($Z_{\text{GL}} = 15\%$), а AS-Tr – на третьому ($Z_{\text{GL}} = 8\%$).

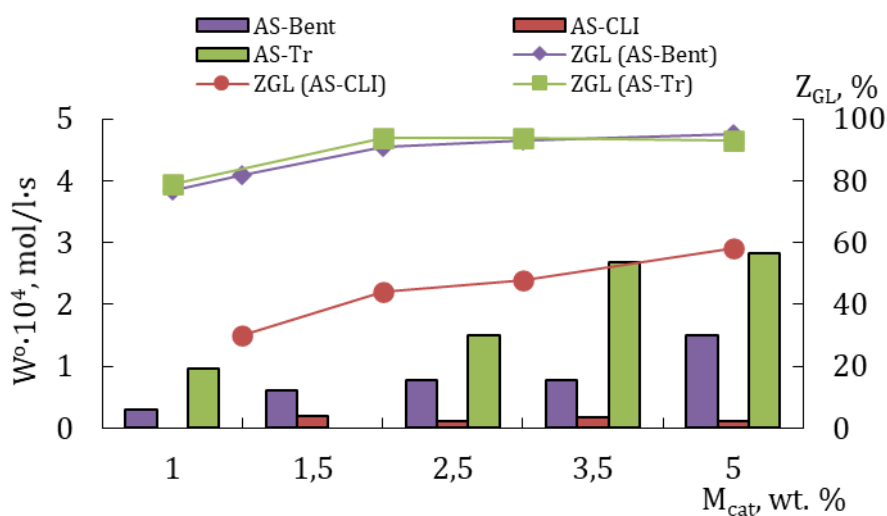


Fig. 4. Influence of catalyst mass fraction on glycerol conversion and the initial rate of its consumption (GL : СНone = 1 : 3; 40°C; 4 h)

Рис. 4. Вплив масової частки каталізатору на конверсію гліцерину та початкову швидкість його витрати (GL : СНone = 1 : 3; 40°C; 4 год)

Із збільшенням температури реакції (рис. 5) для трьох зразків каталізаторів швидкість реакції зростає майже в 2 рази, а найбільшу активність проявляє AS-Tr. У присутності AS-Tr та AS-Bent величина Z_{GL} практично не

змінюється (95 %) незалежно від температури реакції. А у присутності AS-CLI конверсія GL зростає із збільшенням температури на кожні 10 °C: 44 % (40 °C), 67 % (50 °C) і 87 % (60 °C).

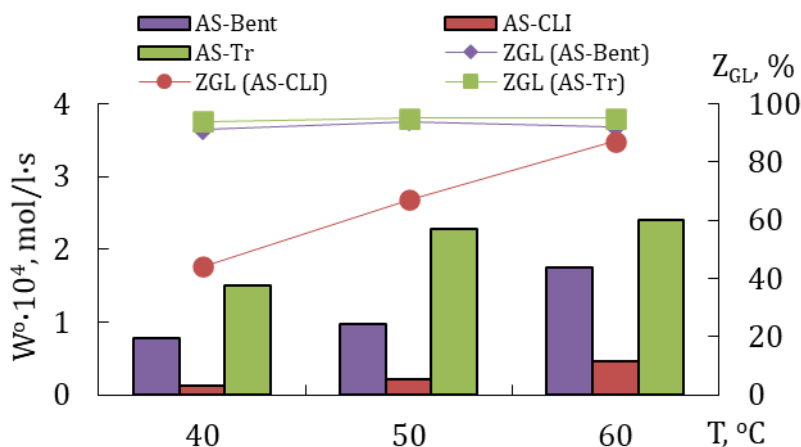


Fig. 5. Influence of reaction temperature on glycerol conversion and the initial rate of its consumption (GL : СНone = 1 : 3; $M_{\text{cat}} = 2.5$ wt.%; 4 h)

Рис. 5. Вплив температури реакції на конверсію гліцерину та початкову швидкість його витрати (GL : СНone = 1 : 3; $M_{\text{кат}} = 2.5\%$ мас.; 4 год)

У присутності AS-Bent та AS-Tr за мольного співвідношення GL:CHone (табл. 2) у діапазоні (1 : 1.3)–(1 : 3) конверсія зростає на $\geq 30\%$, і з подальшим збільшенням GL:CHone не змінюється та складає $\sim 100\%$. Натомість, у присутності AS-CLI, конверсія досягає $\sim 100\%$ лише за співвідношення 1 : 8. Початкові швидкості витрати GL зростають з кожним збільшенням GL : CHone. За своєю каталітичною активністю зразки досліджених каталізаторів можна розмістити у наступний ряд: AS-Tr > AS-Bent > AS-CLI.

Можна зазначити, що активність AS-Tr зумовлена наявністю більшої площі поверхні і особливістю структури пор. Оскільки чим більша площа поверхні, тим більше активних центрів доступно для взаємодії молекул реагентів, і це призводить до збільшення швидкості реакції. Це пов'язано з тим, що каталізатори, адсорбуючи молекули реагентів на своїй поверхні, сприяють утворенню нових зв'язків, і тому каталізатори з вищою площею поверхні мають більше можливостей для адсорбції реагентів, що приводить до підвищення реакційної здатності.

Influence of GL : CHone molar ratio on glycerol conversion and the initial rate of its consumption
(40 °C; $M_{\text{cat}} = 2.5 \text{ wt.}\%$; 4 h)

Table 2

Вплив мольного співвідношення GL : CHone на конверсію гліцерину і початкову швидкість його витрати
(40 °C; $M_{\text{кат}} = 2.5\% \text{ мас.}$; 4 год)

Таблиця 2

AS-Bent			AS-CLI			AS-Tr		
GL:CHone	$Z_{\text{GL}}, \%$	$W_0 \cdot 10^4, \text{ моль/л}\cdot\text{с}$	GL:CHone	$Z_{\text{GL}}, \%$	$W_0 \cdot 10^4, \text{ моль/л}\cdot\text{с}$	GL:CHone	$Z_{\text{GL}}, \%$	$W_0 \cdot 10^4, \text{ моль/л}\cdot\text{с}$
1:1.3	55	0.38	1:3	44	0.12	1:1.3	67	0.37
1:3	91	0.78	1:6	82	0.37	1:3	94	1.50
1:6	98	2.33	1:8	96	1.05	1:4.5	92	5.70
1:8	98	3.37	1:10	97	1.30	1:6	95	4.75

Особливості реакції GL з CHone у присутності приготовлених зразків каталізаторів досліджували у відповідності до моделі Міхаеліса-Ментен. Використовуючи метод «подвійних зворотних величин» (метод Лайнуівера-Берка), графічно визначали константи Міхаеліса (K_M) та максимальні швидкості (W_{max}) реакції [27]. Побудувавши графічну залежність $1/W$ від $1/C_{\text{GL}}$, отримали пряму лінію з нахилом K_M/W_{max} , і перетином осі ординат в точці $(1/W_{\text{max}})$, а осі абсцис в точці $(-1/K_M)$.

Виявлено, що концентраційний порядок реакції (n) по GL у присутності AS-Bent та AS-Tr дорівнює трьом, а у присутності AS-CLI $n = 2$. Це вказує на те, що в лімітуючій стадії процесу беруть участь три або дві молекули GL відповідно. В табл. 3 представлені константи Міхаеліса та максимальні швидкості реакції, які практично схожі для досліджених каталізаторів. У випадку AS-CLI, через його меншу активність за 40 °C, необхідно збільшувати температуру реакції до 60 °C, щоб визначити K_M (0.54) та W_{max} (0.13).

Michaelis constants and maximum reaction rates of glycerol with cyclohexanone
(GL : CHone = 1 : 3; 40°C; $M_{\text{cat}} = 2.5 \text{ wt.}\%$; 4 h)

Table 3

Константи Міхаеліса та максимальні швидкості реакції гліцерина з циклогексаном
(GL : CHone = 1 : 3; 40°C; $M_{\text{кат}} = 2.5\% \text{ мас.}$; 4 год)

Таблиця 3

Каталізатор	K_M	W_{max}
AS-Bent	0.53	0.20
AS-Tr	0.50	0.13

Порівнянні значення величин K_M , ймовірно, пов'язані з тим, що для досліджуваних каталізаторів з однаковою швидкістю відбувається утворення комплексу CHone-каталізатор, після чого останній взаємодіє з GL. Потім відбувається розпад комплексу CHone-каталізатор-GL на продукти реакції та регенерація каталізатора відповідно.

Таким чином, слід зазначити, що у присутності досліджених зразків каталізаторів по-різному реалізується

механізм реакції GL з CHone. Спільним є те, що для усіх зразків з однаковою швидкістю відбувається утворення комплексу CHone-каталізатор. А вже подальший «маршрут» реакції для AS-Tr та AS-Bent «протікає» за напрямком, де приймають участь три молекули GL, а для AS-CLI – дві, відповідно.

Авторами [28] запропонований можливий механізм реакції, згідно з яким її можна контролювати за допомогою однієї з наступних стадій, а саме: стадії адсорбції,

- [8] Nanda, M. R., Yuan, Z., Qin, W., Ghaziaskar, H. R., Poirier, M.-A., Xu, C. C. (2014). Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive. *Fuel*, 117, 470–477. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.066>
- [9] Garcia, E., Laca, M., Pe´rez, E., Garrido A., Peinado, J. (2008). New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component. *Energy Fuels*, 22(6), 4271–4280. <https://doi.org/10.1021/ef800477m>
- [10] Mota, C. J. A., da Silva, C. X. A., Rosenbach, Jr. N., Costa, J., da Silva F. (2010). Glycerin derivatives as fuel additives: the addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines. *Energy Fuels*, 24(4), 2733–2736. <https://doi.org/10.1021/ef9015735>
- [11] Olson, A. L., Tun´er, M., Verhelst, S. (2023). A concise review of glycerol derivatives for use as fuel additives. *Heliyon*, 9, 13041–13054. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13041>
- [12] Raman, A. A. A., Tan, H. W., Buthiyappan, A. (2019). Two-step purification of glycerol as a value added by product from the biodiesel production process. *Front. Chem.*, 7, 774–782. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00774>
- [13] Attarbach, T., Kingsley, M. D., Spallina, V. (2023). New trends on crude glycerol purification: A review. *Fuel*, 340, 127485. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127485>
- [14] Davtian, A. S., Levchenko, O. O., Chikhichin, D. G., Yaremov, P. S., Kamalov, G. L. (2021). [Acetalization of glycerine at presence of acid-modified clinoptilolite, bentonite and tripolite from the domestic deposits]. *New functional substances and materials for hemical engineering*. «Akademperiodyka», 296–310 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.296>
- [15] Davtian, A. S., Chikhichin, D. G., Levchenko, O. O., Kamalov, G. L. (2024). Effect of the acidic treatment on the catalytic properties of natural aluminosilicates in glycerol acetylation. *Theor. Exp. Chem.*, 59(6), 412–417.
- [16] Davtian, A. S., Chikhichin, D. G., Levchenko, O. O., Kamalov, G. L. (2023). [Interaction of glycerol with acetone in the presence of acid-modified clinoptilolite]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 28(3(86)), 28–34 (in Ukrainian). [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297809](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297809)
- [17] Tangestanifard, M., Ghaziaskar, H. S. (2017). Arenesulfonic acid-functionalized bentonite as catalyst in glycerol esterification with acetic acid. *Catalysts*, 7(7), 211–221. <https://doi.org/10.3390/catal7070211>
- [18] Emeis, C. A. (1993). Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *J. Catal.*, 141(2), 347–354. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>
- [19] Alothamn, Z. A. (2012). A Review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Mater.*, 5(12), 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
- [20] Guzenko, N. V., Lodewyckx, P., László, K., Thommes, M. (2019). [The features of water vapour adsorption on micro- and mesoporous activated carbons]. *Ximiya, fizyka ta texnologiya poverxni*, 10(1), 22–37 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/hftp10.01.022>
- [21] Bardestania, R., Patienceb, G. S., Kaliaguine, S. (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements – BET, BJH, DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781–2791. <https://doi.org/10.1002/cjce.23632>
- [22] L´opez-P´erez, L., Zarubina, V., Meli´an-Cabrera, I. (2021). The Brunauer-Emmett-Teller model on alumino-silicate mesoporous materials. How far is it from the true surface area? *Microporous Mesoporous Mater.*, 319, 111065. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111065>
- [23] Zholobenko, V., Freitas, C., Jendrlin, M., Bazin, P., Travert, A., Thibault-Starzyk, F. (2020). Probing the acid sites of zeolites with pyridine: quantitative AGIR measurements of the molar absorption coefficients. *J. Catal.*, 385, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.03.003>
- [24] Vifttaria, M., Nurhayati, Anita, S. (2019). Surface acidity of sulfuric acid activated Maredan clay catalysts with boehm titration method and pyridine adsorption-FTIR. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 1351(1) 012040. doi:10.1088/1742-6596/1351/1/012040
- [25] Sun, S., He, M., Dai, Y., Li, X., Liu, Z., Yao, L. (2017). Catalytic acetalization: An efficient strategy for high-value utilization of biodiesel-derived glycerol. *Catalysts*, 7(6), 184–194. <https://doi.org/10.3390/catal7060184>
- [26] Amri, S., G´omez, J., Balea, A., Merayo, N., Srasra, E., Besbes, N., Ladero, M. (2019). Green production of glycerol ketals with a clay-based heterogeneous acid catalyst. *Appl. Sci.*, 9(21), 448–4509. <https://doi.org/10.3390/app9214488>
- [27] Segel, I. H. (2013). Enzyme kinetics. *Encycl. Biol. Chem. (2nd Ed.)*, 216–220. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-378630-2.00012-8>
- [28] Yadav, G. D., Yadav, A. R. (2012). Solid acid catalyzed solventless highly selective, effective and reusable method for synthesis of 1, 4-dioxanol using glycerol and cyclohexanone. *Rev. Chem. Eng.*, 4(6), 608–619.
- [29] Hagui, W., Essid, R., Amri, S., Feris, N., Khabbouchi, M., Tabbene, O., Limam, F., Srasra, E., Besbes, N. (2019). Acid-activated clay as heterogeneous and reusable catalyst for the synthesis of bioactive cyclic ketal derivatives. *Turk. J. Chem.*, 43(2), 435–451. doi:10.3906/kim-1807-58