



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **158417** (13) **U**  
(51) МПК (2025.01)  
**C07C 15/46** (2006.01)  
**C01B 39/00**

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

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

|                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Номер заявки: <b>u 2024 02894</b>                                         | (72) Винахідник(и):<br><b>Романовська Наталія Іванівна (UA),<br/>Кучмач Михайло Миколайович (UA),<br/>Яремов Павло Степанович (UA),<br/>Циріна Валентина Василівна (UA),<br/>Швець Олексій Васильович (UA),<br/>Манорик Петро Андрійович (UA),<br/>Шульженко Олександр Васильович (UA)</b> |
| (22) Дата подання заявки: <b>30.05.2024</b>                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| (24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>06.02.2025</b> |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| (46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>05.02.2025, Бюл.№ 6</b> | (73) Володілець (володільці):<br><b>ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМЕНІ Л.В.<br/>ПИСАРЖЕВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ<br/>АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,<br/>просп. Науки, 31, м. Київ, 03028 (UA)</b>                                                                                                            |

## (54) СПОСІБ ОДНОРЕАКТОРНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ СТИРЕНУ В ЦИКЛІЧНИЙ КАРБОНАТ СТИРЕНУ

### (57) Реферат:

Спосіб одnoreакторного перетворення стирену в циклічний карбонат стирену включає використання стирену, гідроперексиду трет-бутилу й діоксиду вуглецю у виді вуглекислого газу як реагентів, води як розчинника, тетрабутиламонію галогеніду як гомогенного каталізатора, мезопористого матеріалу, що містить катіони титану, як гетерогенного каталізатора й автоклава як реактора. Водять в автоклав стирену, гідроперексиду трет-бутилу, води та зазначених каталізаторів, герметизацію автоклава, напускання в автоклав стисненого вуглекислого газу до створення в його порожнині надлишкового тиску. Нагрівають реакційну суміш в автоклаві. Перемішують реакційну суміш в автоклаві впродовж часу, що необхідний для завершення процесу утворення циклічного карбонату стирену. Здійснюють охолодження автоклава, зниження в ньому тиску до атмосферного, вилучення вмісту автоклава й відділення від нього циклічного карбонату стирену. Використовують додатково як розчинник ацетонітрил, а як гомогенний каталізатор - тетрабутиламоній йодид, як гетерогенний каталізатор - матеріал гідроталькитного типу, що містить окрім катіонів титану катіони магнію й алюмінію, воду й карбонат-аніони та в якому мольне співвідношення магній(II): алюміній(Ш): титан(ГУ) = 2:1:1,5, а частка катіонів титану, що перебувають в тетраедричному оточенні, становить 9,14 %. Активують зазначений гетерогенний каталізатор його нагріванням і витриманням у нагрітому стані до видалення з нього фізично сорбованої води, вводять в автоклав до його герметизації ацетонітрил, зазначений гетерогенний каталізатор у нагрітому стані. Напускають в автоклав стиснений вуглекислий газ до створення в його порожнині надлишкового тиску 2 МПа. Нагрівають реакційну суміш в автоклаві до температури 100 °С й перемішують реакційну суміш в автоклаві при дотриманні цієї температури впродовж 22 годин.

UA 158417 U

UA 158417 U

Корисна модель належить до способів одержання циклічного карбонату стирену зі стирену в присутності співкаталізаторів. Технологічні процеси на основі корисної моделі можуть бути використані в хімічній промисловості для здійснення однореакторного каталітичного процесу перетворення стирену в циклічний карбонат стирену.

Циклічні карбонати є, як відомо (див., наприклад, North M., Pasquale R., Young C. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub> // *Green Chem.* - 2010. - 12. - P. 1514-1539 або Nataliya V. Maksimchuk, Irina D. Ivanchikova, Artem B. Ayupov, Oxana A. Kholdeeva. One-step solvent-free synthesis of cyclic carbonates by oxidative carboxylation of styrenes over a recyclable Ti-containing catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental.* - 2016. - 181. - P. 363-370), основою для виробництва таких перспективних полімерних матеріалів як полікарбонати. Їх також широко використовують як апротонні полярні розчинники, електроліти в літєвих акумуляторних батареях, пластифікатори й вихідні матеріали для різноманітних хімічних перетворень (див., наприклад, Nataliya V. Maksimchuk, Irina D. Ivanchikova, Artem B. Ayupov, Oxana A. Kholdeeva. One-step solvent-free synthesis of cyclic carbonates by oxidative carboxylation of styrenes over a recyclable Ti-containing catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental.* - 2016. - 181. - P. 363-370) Зазначене актуалізує необхідність удосконалення відомих та розроблення нових ефективних підходів щодо одержання циклічних карбонатів і, зокрема, циклічного карбонату стирену.

Зазвичай циклічний карбонат стирену одержують двома загально відомими способами.

Перший з них полягає в приєднанні до епоксиду стирену діоксиду вуглецю (узятого як реагент у вигляді вуглекислого газу під надлишковим тиском) в присутності каталізатора, що характеризується високою основністю (див, наприклад, Kirm I., Medina F., Rodriguez X. Epoxidation of styrene with hydrogen peroxide using hydrotalcites as heterogeneous catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* - 2004. - 272 (1-2). - P. 175-185 та багато ін.). Зважаючи на значну вартість епоксиду стирену як реагенту та на його нестабільність, вартість синтезу циклічного карбонату стирену за цим першим способом є доволі високою (див., наприклад, Beibei Gu, Tong Xu, Guangran Xu, Jie Bai, Chunping Li. Synthesis of styrene carbonate from styrene and CO<sub>2</sub> catalyzed by walnut-like zeolite LZ-276 // <https://doi.org/10.1016/i.micromeso.2019.109779>).

Другий спосіб передбачає одержання циклічного карбонату стирену безпосередньо з дешевого й легко доступного стирену шляхом використання однореакторного процесу, що включає стадії епоксидування стирену в присутності каталізатора, що має кислотні активні центри, та подальше циклоприєднання до утвореного епоксиду стирену діоксиду вуглецю (узятого як реагент у вигляді вуглекислого газу під надлишковим тиском) в присутності каталізатора, що характеризується високою основністю (див, наприклад, Nataliya V. Maksimchuk, Irina D. Ivanchikova, Artem B. Ayupov, Oxana A. Kholdeeva. One-step solvent-free synthesis of cyclic carbonates by oxidative carboxylation of styrenes over a recyclable Ti-containing catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental.* - 2016. - 181. - P. 363-370). Тобто зазначений однореакторний процес одержання циклічного карбонату стирену передбачає використання співкаталізаторів (як гомогенних, так і гетерогенних), кожний з яких за рахунок наявності відповідних активних центрів каталізує або одну із зазначених стадій процесу або ж додатково впливає й на перебіг другої стадії процесу (за рахунок наявності в ньому як основних, так і кислотних активних центрів).

Слід зазначити, що в разі, коли кожен зі стадій процесу синтезу циклічного карбонату стирену (стадію епоксидування стирену чи стадію циклоприєднання до епоксиду стирену діоксиду вуглецю) проводити як окрему хімічну реакцію в присутності каталізатора з певними властивостями, то в результаті перебігу кожної з цих окремо взятих каталітичних реакцій можна досягти високих показників щодо величини конверсії вихідної речовини (стирену або епоксиду стирену, відповідно), виходу кінцевого продукту (епоксиду стирену або циклічного карбонату стирену, відповідно) та селективності за цими кінцевими продуктами (див, наприклад, Yu Xiong, Wenming Sun, Pingyu Xin, Wenxing Chen, Xusheng Zheng, Wensheng Yan, Lirong Zheng, Juncai Dong, Jian Zhang, Dingsheng Wang, and Yadong Li. Gram-Scale Synthesis of High-Loading Single-Atomic-Site Fe Catalysts for Effective Epoxidation of Styrene // *Adv. Mater.* - 2020. - (doi: 10.1002/adma.202000896), C.V. Rode, U.N. Nehete, M.K. Dongare. Alkali promoted selective epoxidation of styrene to styrene oxide using TS-1 catalyst // *Catalysis Communications.* - 2003. - 4. - P. 365-369, Jince Sebastian, Krishna Mohan Jinka, Raksh Vir Jasra. Effect of alkali and alkaline earth metal ions on the catalytic epoxidation of styrene with molecular oxygen using cobalt(II)-exchanged zeolite X // *Journal of Catalysis.* - 2006. - 244. - P. 208-218, Ilham Kirm, Francesc Medina, Xavier Rodriguez, Yolanda Cesteros, Pilar Salagre, Jesus Sueiras. Epoxidation of styrene with hydrogen peroxide using hydrotalcites as heterogeneous catalysts // *Applied Catalysis A: General.* - 2004. - 272. - P. 175-185 та CA. Montoya, A.B. Paninho, P.M. Felix, M.E. Zakrzewska, J. Vital, V. Najdanovic-Visak, A.V.M. Nunes. Styrene carbonate synthesis from CO<sub>2</sub> using tetrabutylammoniumbromide as a

non-supported heterogeneous catalyst phase // J. of Supercritical Fluids. - 2015. - 100. - P. 155-159, O. V. Shvets, M. M. Kurmach, P. S. Yaremov, Yu. G. Voloshyna, N. D. Shcherban. Zeolite nanocomposites with variable acid and basic properties: effective catalysts for fine chemical synthesis and industrial reaction // Applied Nanoscience. - 2023. - 13. - P. 7545-7553, відповідно.

5 Однак, при спробі здійснити більш економічний однореакторний процес перетворення стирену в циклічний карбонат стирену в присутності двох каталізаторів, кожний з яких каталізує відповідну стадію процесу або ж додатково впливає й на перебіг другої стадії зазначеного процесу, одержати значних результатів щодо всіх зазначених вище показників поки не вдавалось.

10 Так, наприклад, з наукової публікації (Beibei Gu, Tong Xu, Guangran Xu, Jie Bai, Chunping Li. Synthesis of styrene carbonate from styrene and CO<sub>2</sub> catalyzed by walnut-like zeolite LZ-276 // <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109779>) відомий спосіб однореакторного перетворення стирену в циклічний карбонат стирену, що передбачає використання стирену, гідроперексиду трет-бутилу й діоксиду вуглецю (у вигляді вуглекислого газу) як реагентів, ацетонітрилу як розчинника, цеоліту LZ-276 як гетерогенного каталізатора, йодиду калію як гомогенного каталізатора, автоклава як реактора, введення в автоклав стирену, гідроперексиду трет-бутилу, ацетонітрилу та зазначених каталізаторів, герметизацію автоклава, напускання в автоклав стисненого вуглекислого газу до створення в його порожнині надлишкового тиску 0,5 МПа, нагрівання реакційної суміші в автоклаві до температури 140 °С, перемішування реакційної суміші в автоклаві впродовж 10 годин, охолодження автоклава, вилучення вмісту автоклава й відділення від нього циклічного карбонату стирену як цільового продукту.

20 При використанні цього відомого способу максимальний вихід циклічного карбонату стирену, якого можна досягти, не перевищує 77 %. Це свідчить про те, що в результаті перебігу зазначеної каталітичної реакції може утворюватись не тільки циклічний карбонат стирену як цільовий продукт, а також можуть утворюватись і побічні продукти. Або не увесь вихідний стирен може зазнавати каталітичних перетворень. Тобто ані селективність, ані конверсія при реалізації цього способу не досягають 100 %.

Найближчим аналогом є спосіб однореакторного перетворення стирену в циклічний карбонат стирену (див. Nataliya V. Maksimchuk, Irina D. Ivanchikova, Artem B. Ayupov, Oхana A. Kholdeeva. One-step solvent-free synthesis of cyclic carbonates by oxidative carboxylation of styrenes over a recyclable Ti-containing catalyst // Applied Catalysis B: Environmental. - 2016. - 181. - P. 363-370), що передбачає використання стирену, гідроперексиду трет-бутилу й діоксиду вуглецю (у вигляді вуглекислого газу) як реагентів, мезопористого титанвмісного силікату Ti-MMM-E як гетерогенного каталізатора, тетрабутиламонію броміду як гомогенного каталізатора, автоклава як реактора, введення в автоклав стирену, гідроперексиду трет-бутилу та зазначених каталізаторів, герметизацію автоклава, напускання в автоклав стисненого вуглекислого газу до створення в його порожнині надлишкового тиску 8 бар (приблизно 0,8 МПа), нагрівання реакційної суміші в автоклаві до температури 50 °С, перемішування реакційної суміші в автоклаві впродовж 48 годин, охолодження автоклава, вилучення вмісту автоклава й відділення від нього циклічного карбонату стирену як цільового продукту.

40 Цей спосіб перетворення стирену в циклічний карбонат стирену не вимагає використання органічних розчинників. Крім цього, перебіг хімічної каталітичної реакції, передбаченої способом, відбувається за більш м'яких (порівняно з попереднім способом) температурних умов. При використанні цього відомого способу можна досягти величини конверсії стирену аж до 92-98,5 %. Однак досягти високих показників щодо селективності співкаталізаторів за цільовим продуктом - циклічним карбонатом стирену не вдається (не більше за 70 %). Тобто, співкаталізатори, використання яких передбачене зазначеним способом, каталізують також і процеси утворення побічних продуктів.

50 В основу корисної моделі поставлена задача, що полягає у виборі оптимальних умов для здійснення однореакторного перетворення стирену в циклічний карбонат стирену, а саме - використанням підходящих реагентів, додаванням до реакційної суміші нового за хімічним складом і станом деяких складових гетерогенного каталізатора, іншого за якісним вмістом галогеніду гомогенного каталізатора й додатковим використанням ще одного розчинника, дотриманням певних режимів здійснення синтезу (температура реакційної суміші й надлишковий тиск вуглекислого газу в автоклаві, час перебігу хімічної каталітичної реакції) досягти максимально можливих результатів щодо конверсії вихідної речовини (стирену), виходу цільового продукту (циклічного карбонату стирену) та селективності за цим цільовим продуктом.

Поставлена задача вирішена тим, що в способі однореакторного перетворення стирену в циклічний карбонат стирену, що передбачає використання стирену, гідроперексиду трет-бутилу й діоксиду вуглецю у вигляді вуглекислого газу як реагентів, води як розчинника,

тетрабутиламонію галогеніду як гомогенного каталізатора, мезопористого матеріалу, що містить катіони титану, як гетерогенного каталізатора й автоклава як реактора, введення в автоклав стирену, гідроперексиду трет-бутилу, води та зазначених каталізаторів, герметизацію автоклава, напускання в автоклав стисненого вуглекислого газу до створення в його порожнині надлишкового тиску, нагрівання реакційної суміші в автоклаві, перемішування реакційної суміші в автоклаві впродовж часу, що необхідний для завершення процесу утворення циклічного карбонату стирену, охолодження автоклава, зниження в ньому тиску до атмосферного, вилучення вмісту автоклава й відділення від нього циклічного карбонату стирену, згідно з корисною моделлю, використовують додатково як розчинник ацетонітрил, використовують як гомогенний каталізатор - тетрабутиламоній йодид, як гетерогенний каталізатор - матеріал гідроталькитного типу, що містить окрім катіонів титану катіони магнію й алюмінію, воду й карбонат-аніони та в якому мольне співвідношення магній(II): алюміній(III): титан(IV) = 2:1:1,5, а частка катіонів титану, що перебувають в тетраедричному оточенні, становить 9,14 %, активують зазначений гетерогенний каталізатор його нагріванням і витримуванням у нагрітому стані до видалення з нього фізично сорбованої води, вводять в автоклав до його герметизації ацетонітрил, зазначений гетерогенний каталізатор у нагрітому стані, напускають в автоклав стиснений вуглекислий газ до створення в його порожнині надлишкового тиску 2 МПа, нагрівають реакційну суміш в автоклаві до температури 100 °С й перемішують реакційну суміш в автоклаві при дотриманні цієї температури впродовж 22-ох годин.

Перша додаткова відмінність полягає в тому, що перед напусканням в автоклав стисненого вуглекислого газу його порожнину продувають інертним газом.

Друга додаткова відмінність полягає в тому, що перед герметизацією автоклава в нього додатково вводять 1,3,5-триметилбензен як внутрішній стандарт для аналізу методом газової хроматографії утворених кінцевих продуктів.

Найкращі варіанти втілення корисної моделі Далі суть корисної моделі пояснюється конкретними прикладами: - одержання й ідентифікації різними незалежними способами нового за хімічним складом і станом певної складової гетерогенного каталізатора (титану) – матеріалу гідроталькитного типу, що містить окрім катіонів титану катіони магнію й алюмінію, воду й карбонат-аніони та в якому мольне співвідношення магній(II): алюміній(III): титан(IV) = 2:1:1,5, а частка катіонів титану, що перебувають в тетраедричному оточенні, становить 9,14 %;

- конкретними прикладами реалізації способу однореакторного перетворення стирену в циклічний карбонат стирену в присутності зазначених співкаталізаторів та визначення таких основних показників за результатами перебігу процесу перетворення як величина конверсії вихідної речовини (стирену), вихід кінцевого продукту (циклічного карбонату стирену) і селективність співкаталізаторів відносно до зазначеного кінцевого продукту.

Одержані результати представлені у вигляді ілюстрацій, де зображено на:

- фіг. 1 - результати дослідження методом скануючої електронної мікроскопії зразка одержаного гетерогенного каталізатора;

- фіг. 2 - результати рентгенофазового аналізу зразка одержаного гетерогенного каталізатора;

- фіг. 3 - ізотерми адсорбції-десорбції азоту для зразка одержаного гетерогенного каталізатора;

- фіг. 4 - електронний спектр дифузного відбиття для зразка одержаного гетерогенного каталізатора;

- фіг. 5 - величини конверсії стирену як вихідної речовини, виходу циклічного карбонату стирену як цільового продукту й селективності співкаталізаторів за циклічним карбонатом стирену, одержані в результаті реалізації способу однореакторного перетворення стирену в циклічний карбонат стирену, що заявляється.

Як гомогенний каталізатор для реалізації способу однореакторного перетворення стирену в циклічний карбонат стирену використовували готовий тетрабутиламоній йодид кваліфікації «х.ч.».

Матеріал гідроталькитного типу, що містить окрім катіонів титану катіони магнію й алюмінію, воду й карбонат-аніони та в якому мольне співвідношення магній(II): алюміній(III): титан(IV) = 2:1:1,5, а частка катіонів титану, що перебувають в тетраедричному оточенні, становить 9,14 %, як новий за хімічним складом і станом титану гетерогенний каталізатор для реалізації зазначеного способу одержували таким чином.

20 мл 1 М розчину  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  та 10мл 1 М розчину  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  додавали до 150 мл буферного водного розчину (рН 12), в якому концентрація NaOH і  $Na_2CO_3$  складала відповідно 1,6 М і 0,1 М. У результаті утворювалась суспензія. До отриманої суспензії додавали 7,5 мл 2М розчину  $TiCl_4$  (мольні співвідношення Mg/Al/Ti в реакційній суміші становили 2/1/1,5) і

перемішували суміш протягом 1 години. Після цього суміш переносили в тефлонову посудину, цю посудину розміщували в автоклаві й останній герметизували. Нагрівали автоклав до температури 180 °C і, підтримуючи цю температуру, піддавали суміш в автоклаві гідротермальній обробці протягом 24 години. Далі автоклав охолоджували й вилучали з нього суміш. Центрифугуванням суміші відділяли утворений осад від маточного розчину. Відмивали осад дистильованою водою доти, поки в промивних водах не фіксували відсутність Cl<sup>-</sup>-іонів (для цього використовували AgNO<sub>3</sub> як індикатор на хлорид-іони) та промивали його гарячою дистильованою водою до досягнення нейтрального значення pH промивних вод (до видалення з осаду залишків іонів натрію). Очищений осад сушили при температурі 100 °C протягом 6 годин і таким чином одержували гетерогенний каталізатор.

Слід зазначити, що при одержанні матеріалів гідроталькитної будови в присутності карбонатів (в даному випадку було використано Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) і води, карбонат-аніони й вода обов'язково входять в прошарки гідроталькиту, тобто не входять до каркасу цього матеріалу. При цьому карбонат-аніони в гідроталькиту виконують роль компенсаторів заряду (див., наприклад, Nishimura S., Takagaki A., Ebitani K. // Green Chem. - 2013. - 15 (8). - P. 2026-2042).

Для підтвердження того факту, що одержаний гетерогенний каталізатор має будову гідроталькиту (шаруватого матеріалу, що складається з пластинок та прошарок між ними як в природному мінералі бруциті), було досліджено морфологію зазначеного каталізатора на скануючому електронному мікроскопі Mira 3 Tescan за прискорюючої напруги 10 кВ. Одержаний результат представлено на фіг. 1 у вигляді мікрофотографії зовнішнього вигляду каталізатора.

Як видно з мікрофотографії на цій фігурі, одержаний за вище наведеною методикою гетерогенний каталізатор має пластинчасту структуру, яка властива матеріалам гідроталькитного типу.

Для додаткового підтвердження зазначеного факту було також досліджено фазовий склад одержаного гетерогенного каталізатора на дифрактометрі Bruker D8 ADVANCE з CuK<sub>α</sub>-випромінюванням ( $\lambda = 0,15418$  нм) в діапазоні кутів  $2\theta=10-80^\circ$ , з кроком  $2\theta=0,05^\circ$  та накопиченням сигналу протягом 3 сек/крок. Одержаний результат у вигляді дифрактограми зазначеного каталізатора представлено на фіг. 2.

Як видно з цієї фігури, в дифрактограмі одержаного гетерогенного каталізатора спостерігаються вузькі рефлекси при 20 11,3; 22,9; 34,6; 60,4; 61,8° та широкі рефлекси при 39,1; 47,7°, які можна віднести до (003), (006), (009), (110), (113) та (015), (018) характеристичних рефлексів кристалічної фази гідроталькиту (подвійних гідроксидів з бруцитоподібними шарами, JCPDS № 38-487).

Кількісний склад одержаного гетерогенного каталізатора стосовно вмісту в ньому магнію, алюмінію та титану було визначено методом рентгенфлуоресцентного аналізу з використанням спектрометра Elva X (Elvatech) та попередньо побудованих калібрувальних графіків. Результати цього аналізу представлені в другій колонці таблиці 1. Для порівняння в першій колонці цієї таблиці представлено також (у %) мольне співвідношення магнію, алюмінію та титану в реакційній суміші, що була використана для одержання зазначеного гетерогенного каталізатора.

Таблиця 1  
Результати елементного аналізу одержаного гетерогенного каталізатора

| Мольне співвідношення металів (Mg/Al/Ti) у реакційній суміші, % | Мольне співвідношення металів (Mg/Al/Ti) у одержаному гетерогенному каталізаторі, % |      |      |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|------|
|                                                                 | Mg                                                                                  | Al   | Ti   |
| 2/1/1,5                                                         | 44,4                                                                                | 22,1 | 33,2 |

Як видно з двох колонок цієї таблиці, мольне співвідношення магній(II): алюміній(III): титан(IV) в одержаному гетерогенному каталізаторі практично відповідає мольному співвідношенню між цими металами в реакційній суміші.

Характеристики пористої структури одержаного гетерогенного каталізатора досліджували за допомогою приладу Sorptomatic 1990. Перед дослідженням зазначений каталізатор попередньо дегазували при температурі 130 °C протягом 4 годин. Розмір мезопор в каталізаторі визначали за методом Барнетта-Джонейра-Халенди (див. Грег С., Синг К. Адсорбція. Удельная поверхность. Пористость. - М.: Мир, 1984). Загальну ж питому поверхню S оцінювали за рівнянням БЕТ (див. там же). На фіг. 3 представлені ізотерми ад/десорбції азоту для одержаного гетерогенного каталізатора, які були використані для розрахунку розміру мезопор в каталізаторі та загальної питомої поверхні каталізатора.

З наведеної на фіг. 3 ізотерми ад/десорбції азоту видно, що одержаний за вище наведеною методикою гетерогенний каталізатор є мезопористим, оскільки ізотерму для нього можна віднести до IV типу. Розрахований з використанням цієї ізотерми за методом Барнетта-Джонейра-Халенди середній діаметр мезопор одержаного каталізатора становить 22 нм, а розрахована з використанням цієї ізотерми за рівнянням БЕТ його питома поверхня - 65 м<sup>2</sup>/г.

Як відомо (див., наприклад, Nataliya V. Maksimchuk, Irina D. Ivanchikova, Artem B. Ayupov, Oxana A. Kholdeeva. One-step solvent-free synthesis of cyclic carbonates by oxidative carboxylation of styrenes over a recyclable Ti-containing catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2016. - 181. - P. 365), стан титану в титанвмісних гетерогенних каталізаторах суттєво впливає на каталітичну ефективність останніх. Тому задля визначення частки катіонів титану в одержаному гетерогенному каталізаторі, що перебуває в тетраедричному оточенні, на спектрометрі Specord M40 було записано електронний спектр дифузного відбиття для зазначеного каталізатора. Він представлений на фіг. 4.

Як видно, в електронному спектрі дифузного відбиття для одержаного каталізатора спостерігаються смуги при 220 нм, які можна віднести до перенесення заряду з O<sup>2-</sup> на ізолюваний тетраедрично-координований катіон титану, та смуги при 260 та 290 нм, які можна віднести до переносу заряду з O<sup>2-</sup> ліганду на октаедрично координовані, відповідно, ізолювані та неізолювані іони Ti<sup>4+</sup> (див. наприклад, Eimer G. A., Casuscelli S. G., Ghione G.E. // *Appl. Catal. A Gen.* - 2006. - 298. - P. 232-242). Для розрахунку частки іонів Ti<sup>4+</sup>, що перебувають в одержаному каталізаторі в тетраедричному та октаедричному оточеннях було використано деконволюцію електронного спектра на 3 компоненти (220, 260 та 290 нм). На підставі одержаного результату було визначено частку катіонів титану в одержаному гетерогенному каталізаторі, що перебуває в тетраедричному оточенні (9,14 %), як добуток тетраедричного титану в зазначеному каталізаторі на мольну долю титану в ньому.

Таким чином, за результатами досліджень морфології, фазового й елементного (переважно щодо вмісту металів) аналізів, одержаного за вище наведеною методикою гетерогенного каталізатора доведено, що зазначений каталізатор є мезопористим матеріалом гідроталькитного типу й містить окрім катіонів титану катіони магнію й алюмінію, воду й карбонат-аніони. Мольне співвідношення в ньому магній(II): алюміній(III): титан(IV) = 2: 1: 1,5, а частка катіонів титану в ньому, що перебувають в тетраедричному оточенні, становить 9,14 %.

Спосіб однореакторного перетворення стирену в циклічний карбонат стирену (4-феніл-1,3-діоксолан-2-он) в присутності гомогенного та гетерогенного каталізаторів (відповідно тетрабутиламонію йодиду та мезопористого матеріалу гідроталькитного типу, що містить окрім катіонів титану катіони магнію й алюмінію, воду й карбонат-аніони та в якому мольне співвідношення магній(II): алюміній(III): титан(IV) = 2:1:1,5, а частка катіонів титану, що перебувають в тетраедричному оточенні, становить 9,14 %) реалізовували таким чином.

Зазначений гетерогенний каталізатор попередньо активували його нагріванням і витриманням у нагрітому стані до видалення з нього фізично сорбованої води (для цього, наприклад, достатньо було нагріти гетерогенний каталізатор до температури 150 °C і витримати його при цій температурі 8 годин).

Як реактор використовували автоклав марки РВД-2-250 (Ріва Сталь) високого тиску, оснащений тефлоновим стаканом. У тефлоновий стакан, розміщений в автоклаві, вносили 0,43 мл стирену, 0,67 мл 70 %-ного водного розчину гідроперексиду трет-бутилу, 70 мг тетрабутиламонію йодиду як гомогенного каталізатора, 5,0 мл ацетонітрилу, 1,3,5-триметилбензену як внутрішнього стандарту для аналізу методом газової хроматографії утворених кінцевих продуктів та 50 мг щойно активованого зазначеного гетерогенного каталізатора у нагрітому стані (150 °C). Автоклав герметизували й відкривши клапани на з'єднаних з автоклавом патрубках та з'єднавши один з патрубків з джерелом чистого (99,99 %) стисненого аргону, продували порожнину автоклава цим інертним газом задля видалення з неї залишків повітря. Закривали клапани на обох патрубках, від'єднували від одного з них джерело стисненого аргону й замість цього джерела з'єднували патрубок з джерелом чистого (99,99 %) стисненого вуглекислого газу. Відкривали на цьому патрубку клапан і напускали в порожнину автоклава стиснений вуглекислий газ до створення в ній надлишкового тиску 2 МПа. Перекривали клапан на напускному патрубку й від'єднували від патрубка джерело стисненого вуглекислого газу. Нагрівали автоклав і, відповідно, реакційну суміш в ньому до температури 100 °C та, підтримуючи цю температуру, перемішували реакційну суміш в його порожнині обертанням автоклава навколо осі впродовж 22-ох годин. Після цього автоклав охолоджували та, відкривши клапан на одному з патрубків, знижували тиск у порожнині автоклава до атмосферного, відкривали автоклав і виймали з нього тефлоновий стакан з реакційною сумішшю.

Із реакційної суміші відбирали аліквоту 1 мл та центрифугуванням відділяли в ній гетерогенний каталізатор. Аліквоту (0,2 мл) утвореного після центрифугування розчину розводили до 1-го мл метанолом та якісно й кількісно ідентифікували продукти каталітичної реакції перетворення стирену в циклічний карбонат стирену в діапазоні аналізованих мас від 33 до 550 m/z за допомогою газового хромато-мас-спектрометра Agilent 5975CVLMSD, оснащеного хроматографічною колонкою HP-5MS 30 м × 0,25 мм з нанесеним на внутрішню поверхню її капілярної трубки шаром неполярного феніл-аріленового полімеру товщиною 0,25 мкм. При цьому швидкість потоку гелію по капілярній трубці становила 1 мл/хв., а тиск цього газу на вході в трубку - 0,98 атм.

Якісний та кількісний склад продуктів каталітичної реакції перетворення стирену в циклічний карбонат стирену визначали шляхом порівняння одержаних даних з даними попередньо здійсненого калібрування приладу з використанням певних сполук високої кваліфікації за чистотою як можливих продуктів реакції. Відношення піків на мас-спектрах до певних речовин здійснювали за допомогою відповідної бази даних Spectral Base.

На підставі одержаних даних за відомими методиками (див., наприклад, O. V. Shvets, M. M. Kurmach, P. S. Yaremov, Yu. G. Voloshyna, N. D. Shcherban. Zeolite nanocomposites with variable acid and basic properties: effective catalysts for fine chemical synthesis and industrial reaction //Applied Nanoscience. - 2023. - 13. - P. 7545-7553) визначали величини конверсії стирену як вихідної речовини, селективності співкаталізаторів відносно до циклічного карбонату стирену як цільового продукту й виходу цільового продукту - циклічного карбонату стирену. Величини цих трьох показників, одержаних в результаті перебігу каталітичного процесу перетворення стирену в циклічний карбонат стирену, представлені на фіг. 5.

Як видно з цієї фігури, реалізація способу однореакторного перетворення стирену в циклічний карбонат стирену, відповідно до формули корисної моделі, дозволяє одержати максимально можливі показники (практично 100 %) щодо величини конверсії стирену як вихідної речовини, селективності співкаталізаторів по відношенню до циклічного карбонату стирену як цільового продукту й виходу циклічного карбонату стирену як цільового продукту.

Промислова придатність

Запропонований спосіб може бути легко відтворений промисловим шляхом й забезпечує максимально можливі результати щодо конверсії вихідної речовини (стирену), виходу цільового продукту (циклічного карбонату стирену) та селективності співкаталізаторів за цим цільовим продуктом.

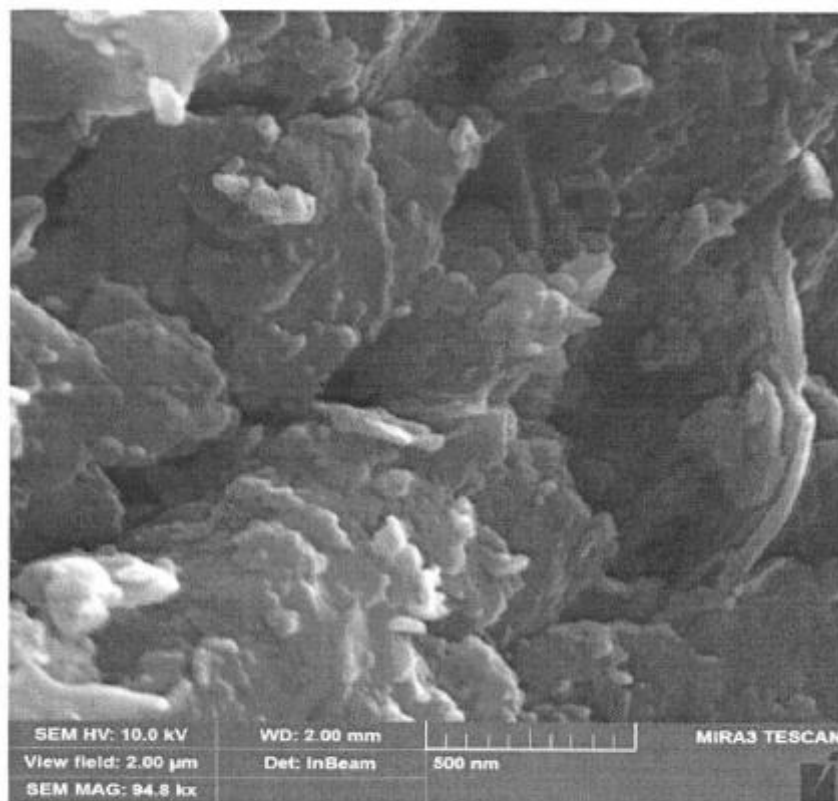
#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб однореакторного перетворення стирену в циклічний карбонат стирену, що включає використання стирену, гідроперексиду трет-бутилу й діоксиду вуглецю у вигляді вуглекислого газу як реагентів, води - як розчинника, тетрабутиламонію галогеніду - як гомогенного каталізатора, мезопористого матеріалу, що містить катіони титану, - як гетерогенного каталізатора, й автоклава - як реактора, введення в автоклав стирену, гідроперексиду трет-бутилу, води та зазначених каталізаторів, герметизацію автоклава, напускання в автоклав стисненого вуглекислого газу до створення в його порожнині надлишкового тиску, нагрівання реакційної суміші в автоклаві, перемішування реакційної суміші в автоклаві впродовж часу, що необхідний для завершення процесу утворення циклічного карбонату стирену, охолодження автоклава, зниження в ньому тиску до атмосферного, вилучення вмісту автоклава й відділення від нього циклічного карбонату стирену, який **відрізняється** тим, що використовують додатково як розчинник ацетонітрил, використовують як гомогенний каталізатор тетрабутиламонію йодид, як гетерогенний каталізатор - матеріал гідроталькитного типу, що містить окрім катіонів титану катіони магнію й алюмінію, воду й карбонат-аніони та в якому мольне співвідношення магній (II): алюміній (III): титан (IV) становить 2:1:1,5, а частка катіонів титану, що перебувають в тетраедричному оточенні, становить 9,14 %, активують зазначений гетерогенний каталізатор його нагріванням і витримуванням у нагрітому стані до видалення з нього фізично сорбованої води, вводять в автоклав до його герметизації ацетонітрил, зазначений гетерогенний каталізатор у нагрітому стані, напускають в автоклав стиснений вуглекислий газ до створення в його порожнині надлишкового тиску 2 МПа, нагрівають реакційну суміш в автоклаві до температури 100 °С й перемішують реакційну суміш в автоклаві при дотриманні цієї температури впродовж 22-ох годин.

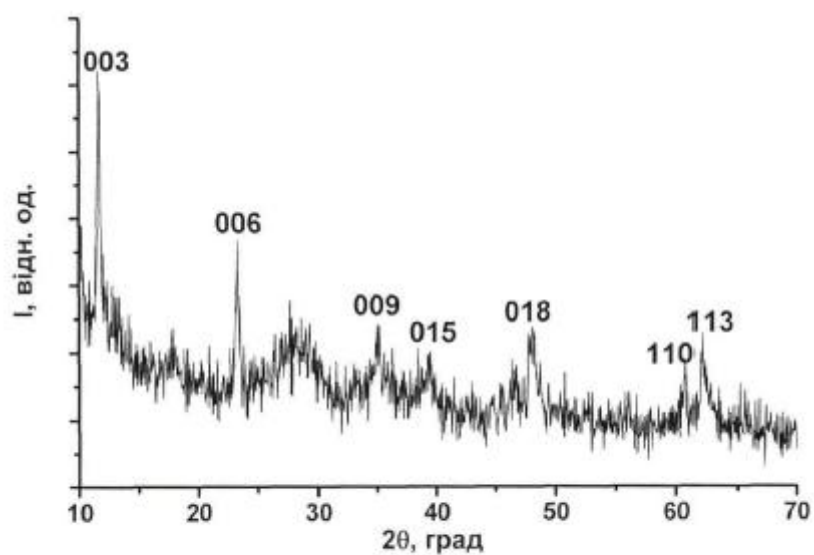
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що перед напусканням в автоклав стисненого вуглекислого газу його порожнину продувають інертним газом.



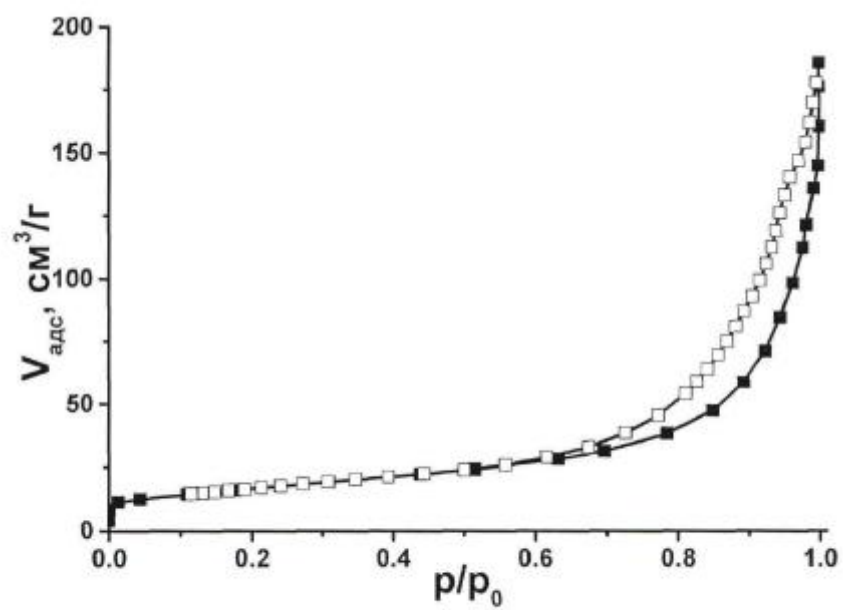
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що перед герметизацією автоклава в нього додатково вводять 1,3,5-триметилбензен як внутрішній стандарт для аналізу методом газової хроматографії утворених кінцевих продуктів.



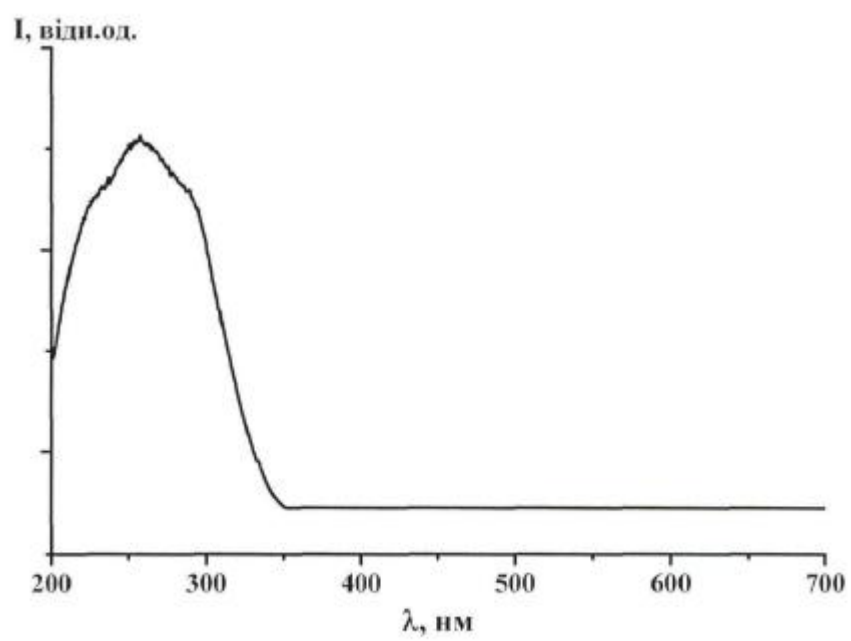
Фіг. 1



Фіг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

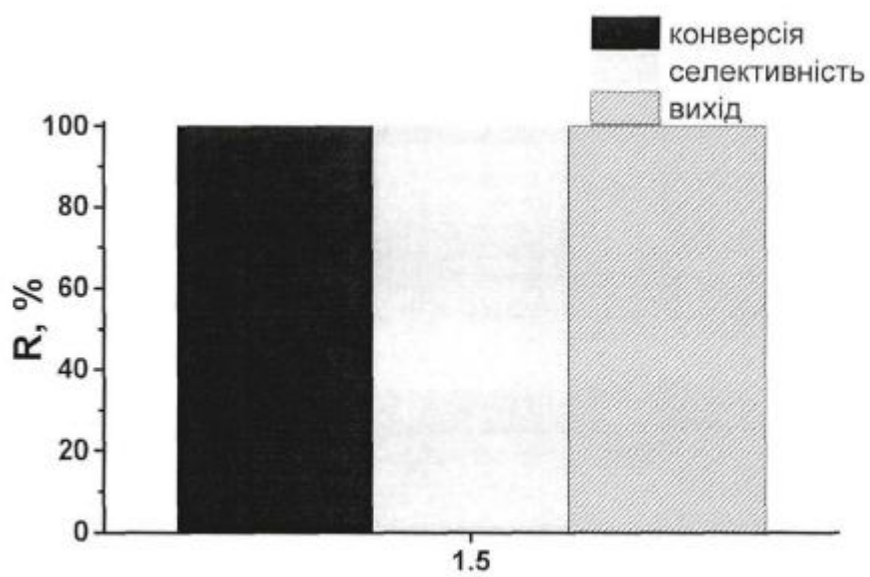


Fig. 5