

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Зав. кафедри супрамолекулярної хімії

проф. Сергій Вікторович Рябухін

Протокол №_____засідання кафедри

Від «_____»_____2022 р.

**Синтез, характеристика і каталітична активність матеріалів на основі
цеолітів та нітриду вуглецю для отримання ацеталів фурфуролу**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра
студента спеціальності 102 «Хімія»
ОП «Хімія (високі технології)»
Копи Івана Дмитровича

Науковий керівник від кафедри:
доцент кафедри супрамолекулярної хімії
к.х.н. Гринь Світлана Валеріївна

Робота виконана у відділі пористих речовин та матеріалів
Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
під керівництвом д.х.н. **Щербань Наталії Дмитрівни**

Оцінка захисту роботи

Київ – 2022 р.

АНОТАЦІЯ

У роботі описана каталітична активність ієрархічних, звичайних бета-цеолітів та нітриду карбону в реакції ацеталізації фурфуролу спиртами. Наведені синтез і характеристика досліджуваних каталізаторів, побудовані кінетичні криві для реакцій ацеталізації спиртами, виміряні виходи та селективність утворення ацеталів фурфуролу на різних об'єктах. Проведено порівняння отриманих результатів з даними із різних джерел, наведена кореляція виходу продуктів реакції з кислотністю та розміром пор зразків.

Ключові слова: Ієрархічний бета-цеоліт; Графітоподібний нітрид вуглецю; Ацеталізація фурфуролу спиртами; Ацеталі фурфуролу; Мезопористість; Кислотність і основність.

ANNOTATION

The catalytic activity of hierarchical, conventional beta-zeolites and carbon nitride in the reaction of acetalization of furfural with alcohols is described. The synthesis and characterization of the studied catalysts are presented, the kinetic curves for acetalization reactions with alcohols are plotted, the yields and selectivity of furfural acetals formation over different objects are measured. The obtained results are compared with the data from different sources, the correlation of the reaction products yield with the acidity and pore size of the samples is presented.

Keywords: Hierarchical beta zeolite; Graphitic carbon nitride; Acetalization of furfural with alcohols; Furfural acetals; Mesoporosity; Acidity and basicity.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1 Застосування сучасних гетерогенних нецеолітних каталізаторів у реакції ацеталізації фурфуролу різними спиртами.....	6
1.2 Застосування комерційних цеолітів у реакції ацеталізації фурфуролу різними спиртами.....	14
1.3 Активність ієрархічних цеолітів і нітриду вуглецю C_3N_4 у реакції ацеталізації різних альдегідів спиртами	17
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	19
2.1 Характеризація та каталітична активність досліджуваних цеолітів...	19
2.2 Характеризація та каталітична активність зразків C_3N_4	23
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	29
ВИСНОВКИ.....	32
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	33

ВСТУП

Актуальність теми. У наш час все більше зростає інтерес до синтезу біопалива, як до одного з перспективних способів заміни викопних ресурсів, які за своєю природою є обмеженими, дорогими та неекологічними [1]. Це стимулює виробництво компонентів палива насамперед з використанням відновлюваної сировини та ефективних твердих каталізаторів.

Біомаса є ідеальною альтернативою викопним ресурсам – вона є сталим джерелом органічних сполук і була запропонована як ідеальний еквівалент нафти для виробництва палива та хімічних речовин [2]. Зараз більшість технологічних підходів зосереджені на ефективній попередній обробці саме лігноцелюлози для звільнення целюлози від лігніну та руйнування його жорсткої структури. Після цього проводять подальші перетворення набору похідних молекул біомаси (платформних молекул) в перспективні сполуки для різних галузей промисловості [3].

Одним із таких готових продуктів є фурфурол. Він є найпоширенішим промисловим хімікатом, платформою для синтезу широкого спектру корисних хімічних сполук. Однак сам фурфурол не є привабливим компонентом палива через його температуру плавлення та стабільність; але він може бути використаний як вихідний матеріал для виробництва різноманітних похідних фурану з високою доданою вартістю, а також для виробництва рідких алканів і присадок до палива [4].

Серед різних стратегій перетворення фуранових платформних молекул у вуглеводневе рідке паливо та паливні добавки виділяється реакція ацеталізації фурфуролу різними спиртами (**Схема 1**). Утворені ацеталі були описані як гарні добавки до біодизельного палива, оскільки

вони можуть покращувати в'язкість і холодні властивості біодизеля, та мають прийнятні стійкість до окислення та температуру спалаху [5].

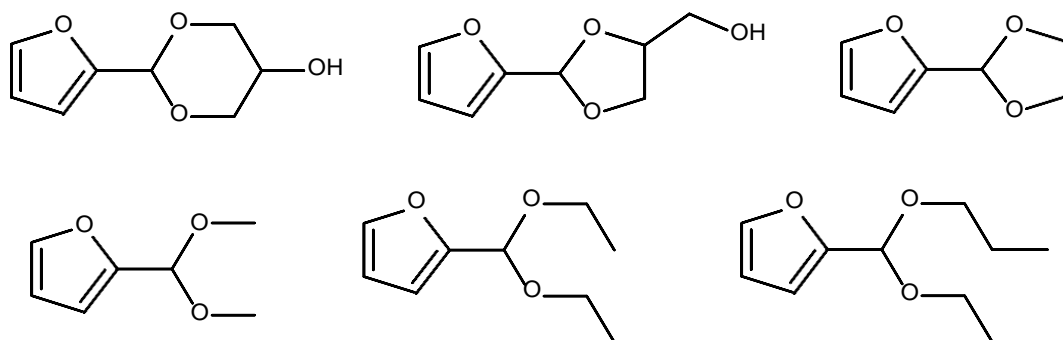


Схема 1. Деякі ацеталі фурфуролу як присадки до палива.

Зважаючи на перспективність ацеталів фурфуролу як присадок до біодизеля, необхідно створити та дослідити ефективні методи їх синтезу, використовуючи насамперед гетерогенні каталізатори, які є відновлювальними та екологічно безпечними.

Мета дослідження. Дослідження реакції ацеталізації фурфуролу спиртами на різних каталізаторах: звичайних та ієрархічних β -цеолітах, а також нітриді вуглецю C_3N_4 ; характеристика зразків; порівняння їхньої каталітичної активності; виявлення закономірностей результатів.

Особистий внесок здобувача. Систематизація літературних даних; експериментальна робота, пов'язана саме з дослідженням каталітичної активності зразків; оформлення отриманих результатів. Постановка завдання та обговорення результатів проводились разом з науковим керівником, д.х.н. Щербань Н.Д.

Структура та обсяг роботи. Дипломна робота викладена на 36 сторінках та складається із вступу, трьох розділів, висновків та переліку використаної літератури. В першому розділі приділяється увага літературному огляду використання різних матеріалів як каталізаторів реакції ацеталізації фурфуролу та активності цеолітів і C_3N_4 в інших каталітичних реакціях. Другий розділ присвячений обговоренню

результатів дослідження. У третьому розділі описана експериментальна частина роботи.

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

У ранній літературі реакції ацеталізації фурфуролу здійснювали в присутності кислот Бренстеда, таких як H_3PO_4 , HCl і п-толуолсульфонова кислота (PTSA) [6], як рідких каталізаторів, однак ці гомогенні процеси мають багато серйозних недоліків: великі втрати на етапах очищення продуктів, відновлення каталізатора, чистота продукту, використання дорогих та токсичних реагентів, корозія обладнання – все це робить процес екологічно небезпечним [7]. Щоб подолати їх, була перенесена увага на розробку більш стабільних та екологічно безпечних гетерогенних систем.

1.1 Застосування сучасних гетерогенних нецеолітних каталізаторів у реакції ацеталізації фурфуролу різними спиртами

В статті 2012 року автори порівнюють відомі солі Льюїса та тверді каталізатори (алюмосилікат MCM-41, монтморилоніт K-10, давікат SIAL-3113) у реакції фурфуролу з гліцерином при $100\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 годин [8]. Результати досліджень наведені на **Схема 1.**

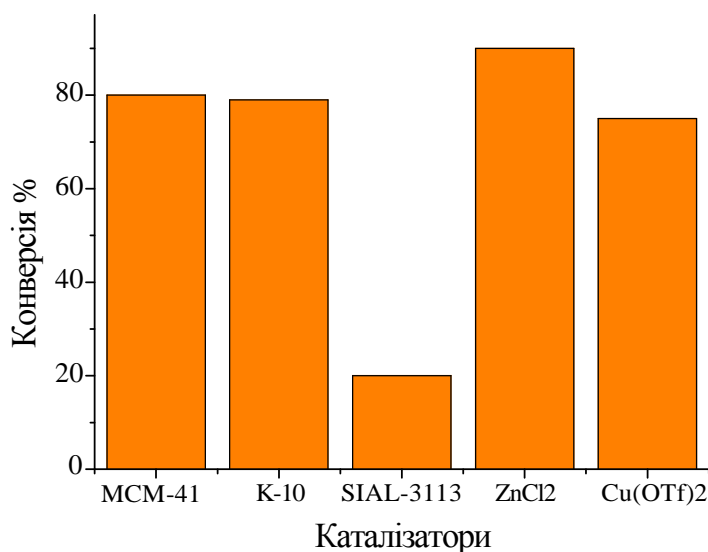


Схема 1.1 Активність твердих кислотних каталізаторів та кислот Льюїса у реакції ацеталізації фурфуролу гліцерином.

Крім того було досліджено вплив потоку N_2 над реакційною сумішшю (дозволило обійти інгібування реакції водою), що збільшило виходи бажаного продукту до 90% для алюмосилікату MCM-41.

В 2013 році були розроблені ефективні Mo і W-промотовані тверді кислоти SnO_2 для ацеталізації спиртів фурфуролом та його похідними за кімнатної температури без розчинника. Автори виявили, що введення іонів Mo^{+6} та W^{6+} в ґратку SnO_2 збільшує його активність за рахунок більшої кількості кислотних центрів завдяки розвиненій питомій поверхні, кращих окислювально-відновних властивостей та дефектів решітки. Були отримані виходи 51, 67 та 75 % ацеталів фурфуролу з гліцерином (кімнатна температура, 30 хв.) при використанні SnO_2 , WO_3/SnO_2 і MO_3/SnO_2 відповідно [9].

Konwar та інші в статті 2017 року продемонстрували високу активність (>93% конверсії гліцеролу) макро-/мезопористих матеріалів на основі лігносульфонату в реакції ацеталізації гліцерином ацетону, фурфуролу та метил левуліату при 100 °C. Такі результати пояснюються великою кількістю бренстедівських кислотних центрів, високою пористістю та стабільними центрами $-SO_3H$ [10].

У статті того ж року вчені повідомляють про високу каталітичну активність пористого полімеру на основі антрацену, функціоналізованого сульфаноною кислотою - AnPOP- SO_3H . Вже через 1,5 години реакції різних альдегідів (в тому числі фурфуролу) з гліцерином при 40 °C вихід цільового продукту складає >99 %, а співвідношення діоксолан : діоксан складає в середньому 96 : 4 для лінійних альдегідів, та 65 : 35 для ароматичних [11].

У 2018 році M.J. da Silva та інші дослідили активність каталізаторів перехідних металів у реакціях ацеталізації фурфуролу, що проводяться з різними спиртами при кімнатній температурі протягом 2 годин. Серед металвмісних каталізаторів найвищу активність забезпечував $FeCl_3$, досягаючи конверсії і селективності близько 90 % навіть при дуже низькій

концентрації (приблизно 5×10^{-3} моль %). Також було виявлено, що великий розмір та стеричні перешкоди вуглецевого залишку спирту негативно впливають на перебіг реакції [12]. Усі результати наведені на **Схема**.

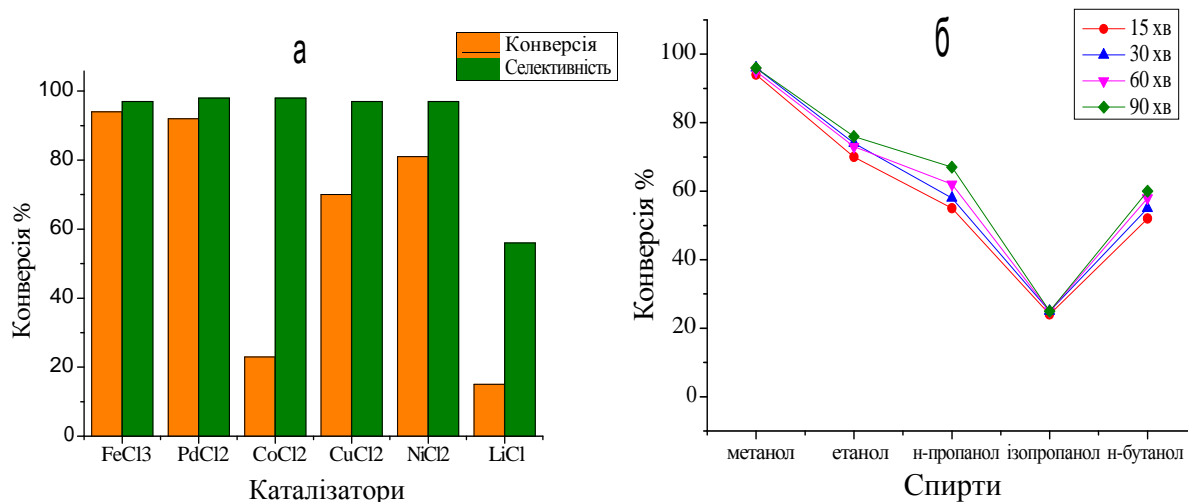


Схема 1.2 (а) Вплив каталізатора перехідного металу на ацеталізацію фурфуролу метиловим спиртом; (б) Вплив природи спирту на ацеталізацію фурфуролу (каталізатор FeCl₃).

Того ж року синтезували шаруваті подвійні гідроксиди NiAl-NO₃-LDH (отримані в кислому середовищі) та NiAl-CO₃-LDH (отримані в лужному середовищі) та використали їх для ацеталізації фурфуролу етанолом при 150 °С. Результати наведені в **Таблиця 1.1**. Вирішальне значення для каталітичної активності мали кислотні центри Льюїса, що відрізняє отримані зразки від типових кислотних каталізаторів Бренстеда [13].

Каталізатори	pH	Конверсія %	Селективність
NiAl-CO ₃ -LDH	8,20	0	0
	6,42	0	0
NiAl-NO ₃ -LDH	5,56	58,6	>99,5
	4,97	66,5	>99,5

	4,44	78,5	>99,5
--	------	------	-------

Таблиця 1.1. Каталітичні характеристики зразків NiAl-LDH за різних рН.

Група вчених з федерального університету Вісози у роботі 2019 року використали різні солі Sn(II) як кислоти Льюїса в реакціях спиртів з фурфуролом. За результатами досліджень, SnCl₂ була єдиною розчинною в усіх спиртах сіллю олова, що завдяки своїм кислотним властивостям проявляла високу активність (вихід цільового продукту сягав 80%), навіть вищу за активність сильних кислот Бренстеда [14].

R. Meijboom із співавт. у статті 2020 року вивчали реакцію ацеталізації фурфуролу надлишком гліцерину при 80 °C на мезопористому ZrO₂, прожареному при різних температурах (350–600 °C). Усі зразки забезпечували високу конверсію фурфуролу (80-90 %) та високу селективність за цільовими ацеталями (діоксолан : діоксан = 55 : 45). Отримані результати пояснюються високою площею поверхні, розміром мезопор та кількістю кислотних центрів Льюїса [15].

У статті 2020 року N. Castellanos-Blanco, G. Taborda, M. Cobo синтезували ряд твердих каталізаторів шляхом нанесення металів Rh, Pt і Ni на γ -Al₂O₃. Активність отриманих зразків перевіряли у реакції фурфуролу із 100-кратним надлишком етанолу при 100 °C протягом 30 хв. Результати досліджень наведені у вигляді **Схема 1** [16].

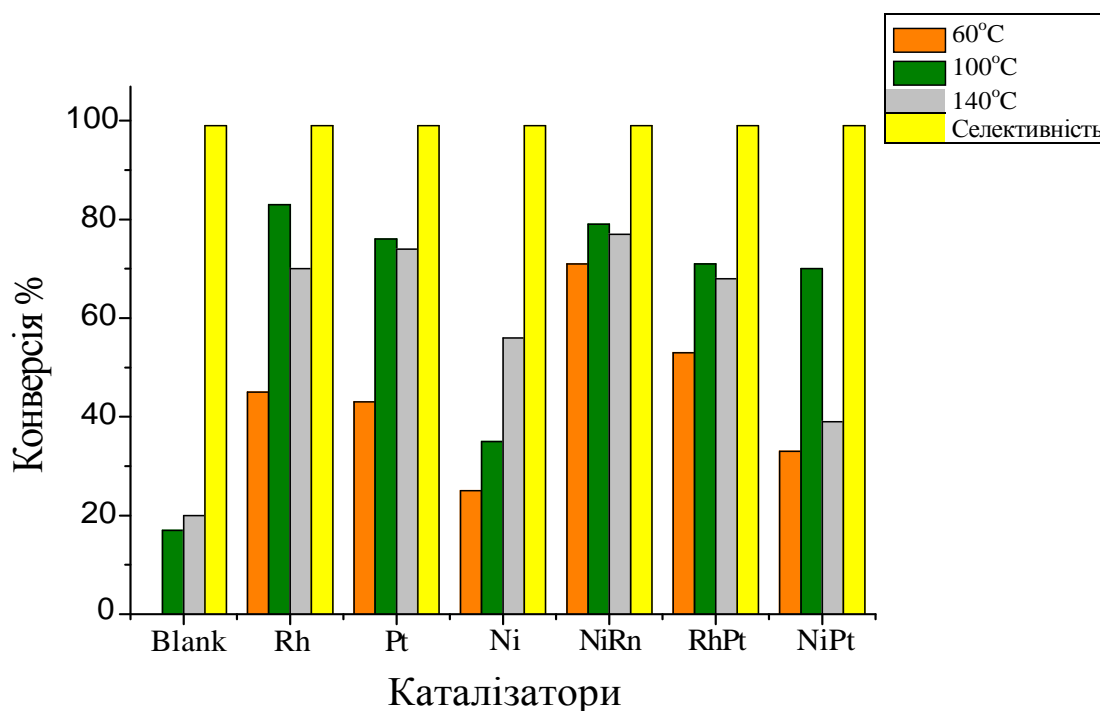


Схема 1.3 Конверсія фурфуролу в реакції з етанолом на різних каталізаторах при температурах реакції 60 °С, 100 °С та 140 °С.

Було виявлено, що в зазначених умовах найвищу каталітичну активність проявляв $\text{Ni}_{1,5}\text{Rh}_{1,5}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (85 % конверсія фурфуролу та 100 % селективність). Підвищену активність пояснює наявність добре розподілених дрібних частинок Ni та Rh (розміром < 2 нм) і частково окислених (Rh^{III} і Ni^{II}) на поверхні каталізатора.

Також у 2020 році вийшло дві статті, пов'язані з використанням модифікованих алюмосилікатів типу MCM. А. Patel та інші синтезували гетерогенний каталізатор, що складається з PTSA і MCM-48. Отримані зразки застосували в реакції взаємодії фурфуролу та гліцерину в співвідношенні 1:1 при 30 °С протягом 40 хвилин. Результати на **Схема**. Таким чином, MCM-48 виявився гарним носієм завдяки своїй 3D геометрії та нанопористості, що відповідає за вищу селективність термодинамічно стійкого діоксану, отриманого для фурфуролу [17].

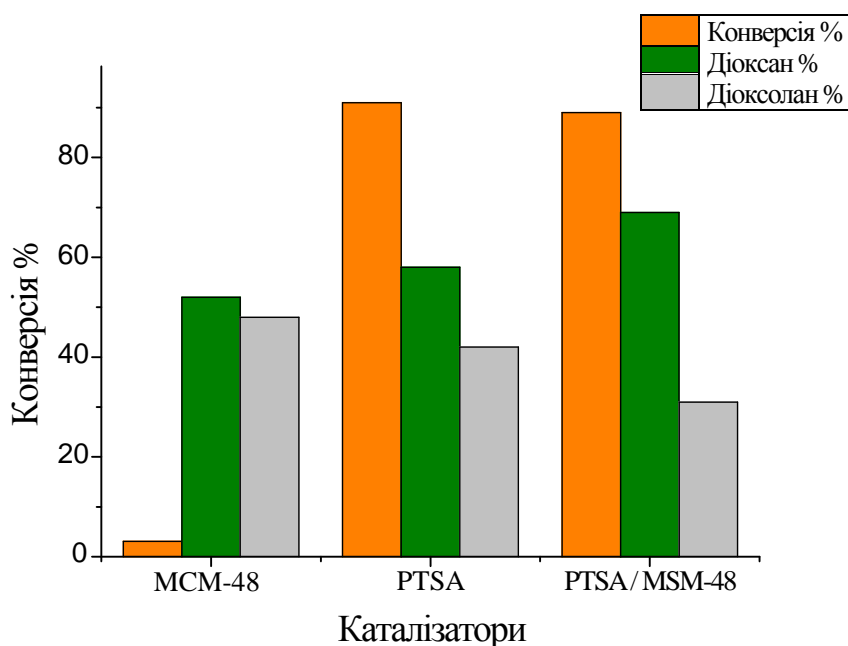


Схема 1.4 Порівняльна характеристика активності та селективності зразків MCM-48, PTSA та PTSA / MSM-48.

В іншій статті цього ж року було розроблено біфункціональний каталізатор шляхом модифікації аланіном алюмосилікату MCM-41 (MCM-41-Alanine). Утворені зразки виявились активними в ацеталізації гліцерину фурфуролом при 80 °C протягом 30 хв, в результаті чого отримали 90 % вихід цільових ацеталів (діоксолан : діоксан = 78 : 22). Висока селективність пояснюється біфункціональністю каталізатора, що містить як основні центри –NH, так і кислотні –CO₂H [18].

В одразу декількох статтях [19-21] згадується використання оксидів та субоксидів титану у реакції ацеталізації фурфуролу. У роботі 2019 року автори синтезували наночастинки субоксиду титану Ti₂O₃ шляхом твердофазної реакції TiO₂ з TiH₂ під вакуумом та порівняли активність отриманих зразків з відомими на той час твердими каталізаторами (реакція фурфуролу з ізопропанолом при 90 °C, 2 год.) [19]. Порівняння активності отриманих зразків з комерційними матеріалами наведено у **Таблиця 1.2**.

Під час дослідження було виявлено два механізми реакції: за першим утворюється цільовий діацеталь фурфуролу, а за другим відбувається відновлення альдегіду до фурфурилового спирту – **Схема 1.5**.

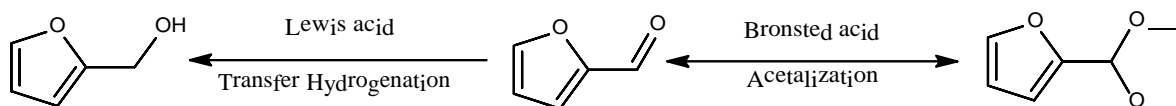


Схема 1.5 Схеми реакції фурфуролу зі спиртами в залежності від типу кислотних центрів твердого каталізатора.

	Умови синтезу	$S_{\text{ВЕТ}} (\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1})$	Швидкість утворення ($\text{ммоль} \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$)	
			діацеталю	спирту
Ti_2O_3	550°C	21	1,6	0,0
Ti_2O_3	700°C	10	2,1	0,0
Ti_2O_3	комерційний	<0.1	0,2	0,0
TiO_2	550°C	53	0,0	0,2
цеоліт β	комерційний	602	1,8	0,0
ZrO_2	комерційний	76	0,0	2,5

Таблиця 1.2 Порівняння каталітичної активності отриманих Ti_2O_3 з іншими відомими твердими каталізаторами.

Отримані результати пояснюються впливом частинок Ti^{3+} на поверхні субоксиду титану, які беруть участь в утворенні кислотних центрів Бренстеда.

В 2021 році група вчених Шаосинського університету модифікували монтморилоніт (ММТ), що має значну кількість кислотних центрів Бренстеда, оксидом титану TiO_2 , що є твердою кислотою Льюїса. Активність зразків досліджували в реакції ацеталізації фурфуролу різними спиртами при 25 °С протягом 5 хв. За цей час досліджувані матеріали показали високі виходи цільового продукту (67-80 %), що вище за активність чистих кислот Бренстеда або Льюїса [20].

В іншій статі цього року вчені з Шанхайського інституту кераміки приділили увагу дослідженню селективності реакції фурфуролу зі

спиртами за різних умов. У цій роботі синтезували аморфні зразки TiO_2 , модифіковані фосфат- (P-TiO_2) або сульфат-іоном (S-TiO_2). Активність матеріалів досліджували у реакції фурфуролу з етанолом (1 мг/мл) при 40 °С. В умовах без освітлення переважаючим продуктом є діацеталь, натомість при УФ освітленні механізм реакції змінюється у бік утворення фурфурилового спирту [21]. Результати наведені у вигляді **Схема 1.6**.

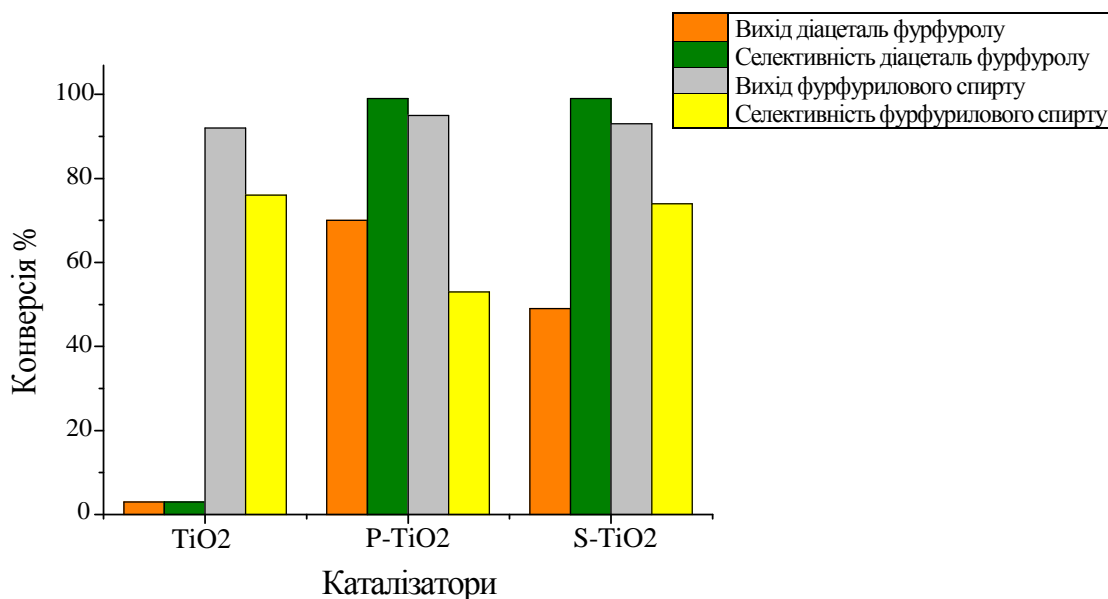


Схема 1.6 Конверсія та селективність перетворення фурфуролу у реакції з етанолом на модифікованих зразках TiO_2 .

Така селективність пояснюється відновленням частинок Ti^{4+} до Ti^{3+} фотоелектронами. При цьому каталізатор відщеплює атоми водню зі спирту і «зберігає» його на поверхні, де водень згодом може взяти участь у селективному гідруванні на утворених кислотних центрах Льюїса.

У статті 2021 році було досліджено солі гетерополікислот Кеггіна ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$), частково леговані цезієм. Така модифікація робить їх нерозчинними в полярних розчинниках, що полегшує їх регенерацію. За результатами експериментів найбільш активним і селективним каталізатором в реакції метанолу з фурфуролом (25 °С, 1 година) був $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (> 90 % конверсії фурфуролу, що близько до активності нелегованих гетерополікислот) [22].

W. Fang та A. Riisager у своїй роботі використали зразки алюміній фосфату з різними Al/P співвідношеннями у реакції похідних фурфуролу з етиленгліколем при 150 °С в 1,4-діоксані в якості розчинника. Матеріали з більшим вмістом Al мали більшу питому поверхню, об'єм пор та кислотність, тому демонстрували високу активність (конверсія похідних фурфуролу складала 90-98 %) [23].

Таким чином, вихід цільового продукту, швидкість та селективність реакції ацеталізації фурфуролу визначаються концентрацією кислотних центрів каталізатора, його площею поверхні та розміром пор, дефектами решітки, умовами реакції (температура, рН, тиск, потік інертного газу, наявність іншого розчинника), розміром вуглецевого радикалу спирту. Також було виявлено, що каталізатори з одночасно наявними центрами Бренстеда та Льюїса демонструють значно вищу активність, ніж матеріали тільки з одним типом центрів. Однак надлишкова кількість центрів Льюїса призводить до зниження селективності ацеталів через конкуруючий процес відновлення фурфуролу до фурфурилового спирту.

1.2 Застосування комерційних цеолітів у реакції ацеталізації фурфуролу різними спиртами

Дуже перспективним виглядає використання комерційних мікропористих цеолітів у реакції ацеталізації фурфуролу. У 2014 році Rubio-Caballero та інші розглянули комерційні цеоліти Y, бета, ZSM-5 та морденіту з різними характеристиками у реакції фурфуролу з етанолом при 25 °С протягом 1 год. Найбільш активним серед досліджуваних цеолітів виявився H-USY, завдяки великим розмірам пор та значній кількості кислотних центрів [24]. Усі результати наведені у вигляді

Таблиця 1.3.

Розмір	Цеоліти	Співвідношення	Концентрація	Конверсія
--------	---------	----------------	--------------	-----------

пор		Si/Al	кислотних центрів, μмоль/г	фурфуролу, %
Великий	H-USY	6	835	79
	H-USY	30	347	75
	H-beta	12,5	855	76
	H-beta	19	806	75
	H- mordenite	10	1656	33
	Na- mordenite	6,5	-	1<
Середній	H-ZSM-5	11,5	1394	40
	H-ZSM-5	40	451	29
	H-ZSM-5	140	-	8

Таблиця 1.3 Активність різних цеолітів у реакції ацеталізації фурфуролу.

У роботі 2018 року автори функціоналізували два комерційні цеоліти (Na-Beta та Na-mordenite), один комерційний монтморилоніт K-10 та мезопористий матеріал SBA-15 сульфаною кислотою за допомогою мікрохвильового випромінювання. Такий підхід дає змогу значно скоротили час та енергозатрати для приготування та модифікації каталізаторів. Активність отриманих матеріалів перевіряли реакцією фурфуролу з гліцерином при 40°C протягом 2 годин. Каталізатори, приготовані за допомогою мікрохвильового випромінювання, дозволили досягти вищої конверсії (49-68 %), але дещо нижчої селективності за цільовими продуктами (53-66 %), ніж каталізатори, модифіковані звичайним нагріванням (38-62 % та 63-75 % відповідно) [25].

H. Song та інші у роботі 2021 року охарактеризували комерційні мікропористі та мезопористі цеоліти у реакції фурфуролу з 1,2-пропандіолом при 80 °C протягом 6 год (**Таблиця 1.4**). За результатами

роботи, SAPO-34 виявив найкращу каталітичну активність та забезпечив високу конверсію фурфуролу, що пов'язано з більшою кількістю середніх і сильних кислотних центрів. Також визначальними були загальний об'єм та діаметр пор, що сприяє доступу субстрату до активних центрів, а також мольне співвідношення Si/Al, що контролює силу кислотних центрів цеолітів [26].

Каталізатор	Вихід продукту	Концентрація кислотних центрів, (ммоль/г)	
		Слабкі	Середньої сили та сильні
SAPO-34	88,2	1,11	0,64
SAPO-11	82,3	0,60	0,16
USY-11	81,9	2,12	0,60
HY	69,9	1,92	0,58
H-ZSM-5	80,7	0,33	0,14
-	64,8	-	-

Таблиця 1.4 Активність різних цеолітів у реакції ацеталізації фурфуролу.

У 2022 році була досліджена активність цеолітів SAPO-5 та SAPO-34, модифікованих нагріванням або мікрохвильовим випромінюванням, у реакції фурфуролу з чистим та неочищеним гліцерином (150 °С, 45 хвилин, потік N₂ 1 мл/с). Зразки, приготовлені за допомогою мікрохвильового опромінення, проявили дещо вищу активність (65 та 73 % конверсії гліцерину для SAPO-5 та SAPO-34), порівняно зі звичайною методикою (61 та 70 % відповідно), однак спостерігалось деяке зниження селективності за 1,3-діоксоланом (62 та 64 %). Такі результати можуть бути пов'язані з більшою кількістю кислотних центрів через збільшений вміст кремнію у зразках, отриманих з використанням мікрохвиль [27].

Таким чином, цеоліти мають чисельні переваги, такі як регульовані кислотно-основні властивості, висока площа поверхні можливість

масового виробництва. Все це дає перспективні можливості їх використання в ацеталізації фурфуролу спиртами. Також зараз знаходять широке застосування мікрохвильові печі, які зменшують температуру та час підготовки твердих речовин, з відповідною економією енергії.

1.3 Активність ієрархічних цеолітів і нітриду вуглецю C_3N_4 у реакції ацеталізації різних альдегідів спиртами

Раніше було продемонстровано, що ієрархічні пористі цеоліти є активними та селективними каталізаторами у різних важливих промислових процесах: реакції Фріделя-Крафтса, перегрупованні Бекмана, процесі синтезу Фішера-Тропша, процесі гідроконверсії, реакції окислення та перетворення метанолу, реакції каталітичного крекінгу, перетворення біомаси тощо [28-31]. Таке широке застосування пов'язане з покращеним масовим транспортом та скороченою довжиною дифузійного шляху, що зменшує стеричні обмеження об'ємних молекул та ефект блокування пор різними видами коксу. Це забезпечує високу ефективність використання, подовжений термін служби та покращені характеристики цеолітних каталізаторів.

У літературі описано декілька прикладів використання ієрархічних цеолітів у реакції ацеталізації ацетону гліцерином з утворенням солкеталу (Таблиця 1.5).

Каталізатор	Умови реакції	Конверсія	Селективність до солкеталу	Посилання на джерело
ієрархічні MFI цеоліти	$T = 70^{\circ}C$ $t = 1$ год.	80 %	100 %	[32]
H-B-1 цеоліти	$T = 28^{\circ}C$ $t = 1$ год.	86 %	98,5 %	
Деалюмінація цеолітів BEA	$T = 30^{\circ}C$ $t = 30$ хв.	80 %	100 %	

Н-цеоліти	T = 70°C t = 2 год.	75 %	92 %	
Н-ВЕА	T = 60°C t = 1 год.	70 %	97,9 %	
Модифікація NaOH Н-ВЕА	T = 70°C t = 4 год.	78 %	85 %	[33]
Н-ZSM-5	T = 50°C t = 1 год.	94 %	100 %	[34]
Н-Beta		91 %		
Н-Mordenite		88 %		
HR/Y-W ₂₀	T = 40°C t = 1,5 год.	100 %	97.85 %	[35]

Таблиця 1.5 Порівняння активності різних ієрархічних цеолітів.

Всі розглянуті цеоліти демонструють високі каталітичні характеристики при взаємодії гліцерину з ацетоном. Згідно з літературними даними, розмір кристалітів є одним із найбільш визначальних факторів активності ієрархічного матеріалу: чим менший розмір кристалів цеоліту, тим легше відбувається дифузія реагенту та продуктів через пори цеоліту. Використовуючи процеси деалюмінівання та десиліціювання, можна змінити пористу структуру цеоліту та підвищити каталітичну активність (покращення доступності та масопереносу на поверхні) [32].

Згадувань про активність нітриду вуглецю C₃N₄ у реакціях ацеталізації не так багато. У роботі 2016 року було повідомлено про фотокаталітичну ацеталізацію альдегідів та кетонів метанолом над g-C₃N₄ з використанням видимого світла в умовах навколишнього середовища. Найвищу активність продемонстрували н-пропаналь та похідні бензолу з донорними замісниками у пара-положенні (84-98 %), в той час як бутан-2-аль та похідні з акцепторними замісниками або стеричними перешкодами

проявили значно нижчу активність (21-54 %), що пояснюється електронними та просторовими ефектами [36].

Однак, незважаючи на малу кількість згадувань використання у реакціях ацеталізації, C_3N_4 є активним у багатьох каталітичних процесах як фото- та кислотно-основний каталізатор (завдяки наявним кислотно-основним центрам Бренстеда та Льюїса на поверхні) [37-38].

Таким чином, значна кількість кислотних центрів, високо розвинута поверхня, розмір та діаметр пор, дефекти ґратки ієрархічних цеолітів та електронні та кислотно-основні властивості нітриду вуглецю C_3N_4 роблять їх перспективними твердими каталізаторами у переробці біомаси та створенні добавок до палива на основі фурфуролу.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

2.1 Характеризація та каталітична активність досліджуваних цеолітів

За даними порошкової рентгенівської дифракції (XRD, **Схема 2.1**) досліджувані каталізатори відповідають чистій фазі цеоліту типу BEA [39].

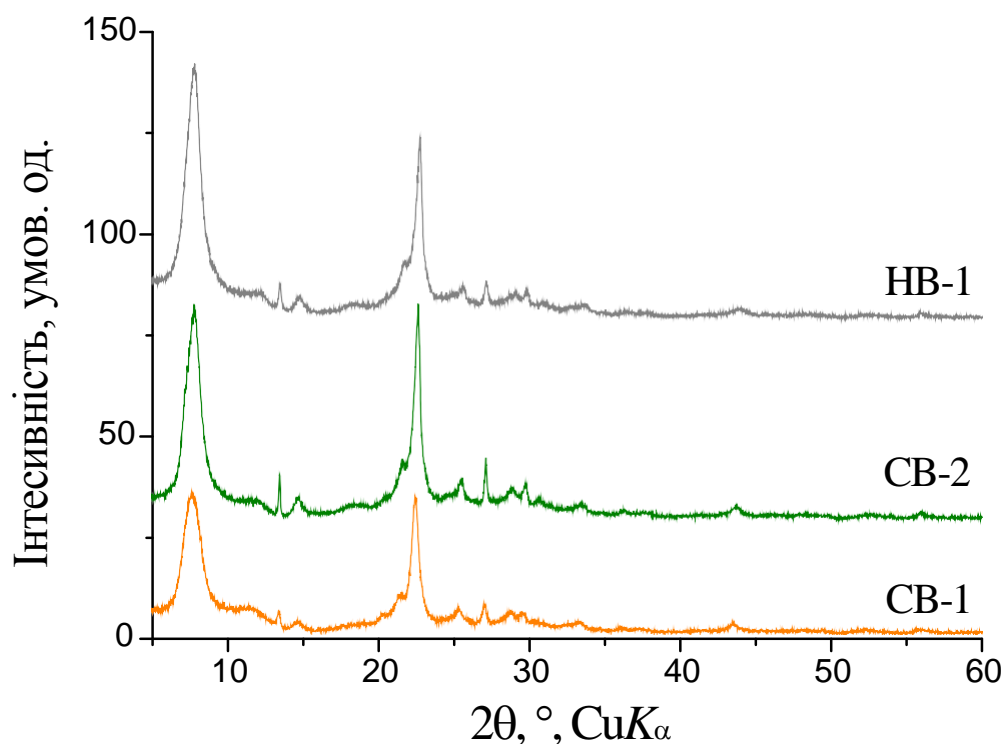


Схема 2.1 Дифрактограми зразків звичайних та ієрархічних цеолітів.

Ієрархічна структура HB-1 підтверджена даними ТЕМ та СЕМ. Даний цеоліт містить частинки розміром близько 0,8 мкм (Схема 2.2) які складаються зі зрощених бета-кристалітів розміром 20 нм (Схема 2.2).

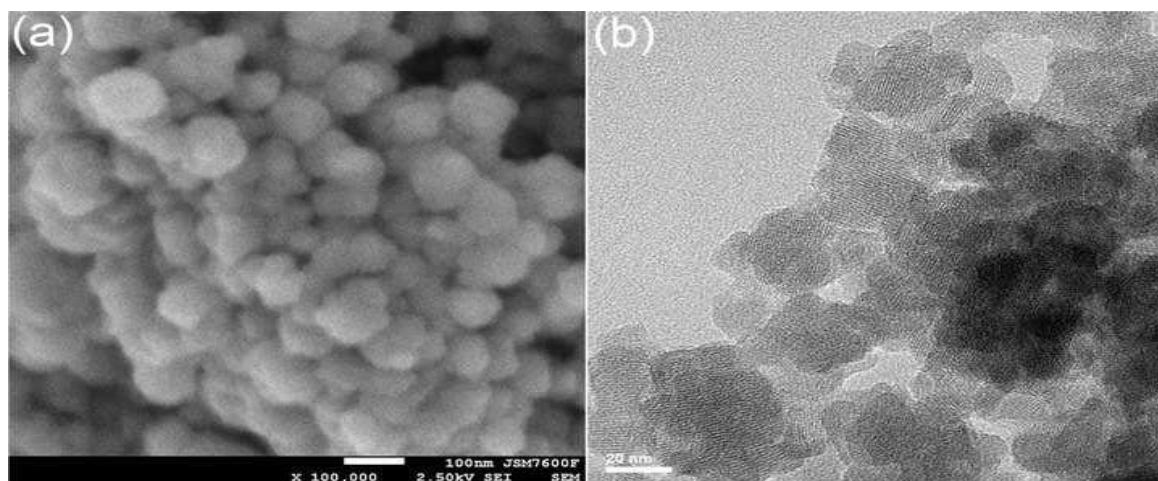


Схема 2.2 (a) СЕМ та (b) ТЕМ зображення прожареного зразка HB-1.

Ізотерма адсорбції-десорбції азоту HB-1 відноситься до IV типу за класифікацією IUPAC (Схема 2.3). Пористість цього зразка представлена мікропорами ($V_{\text{micro}} = 0,22 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{micro}} = 0,65 \text{ нм}$, Таблиця 2.1), подібно до комерційних цеолітів CB-1 і CB-2. На відміну від звичайних цеолітів,

отриманий зразок НВ-1 також містить міжчастинкові мезопори ($V_{\text{meso}} = 0,71 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{meso}} = 14 \text{ нм}$) і більш розвинену зовнішню поверхню ($239 \text{ м}^2/\text{г}$), що вказує на ієрархічну структуру синтезованого матеріалу.

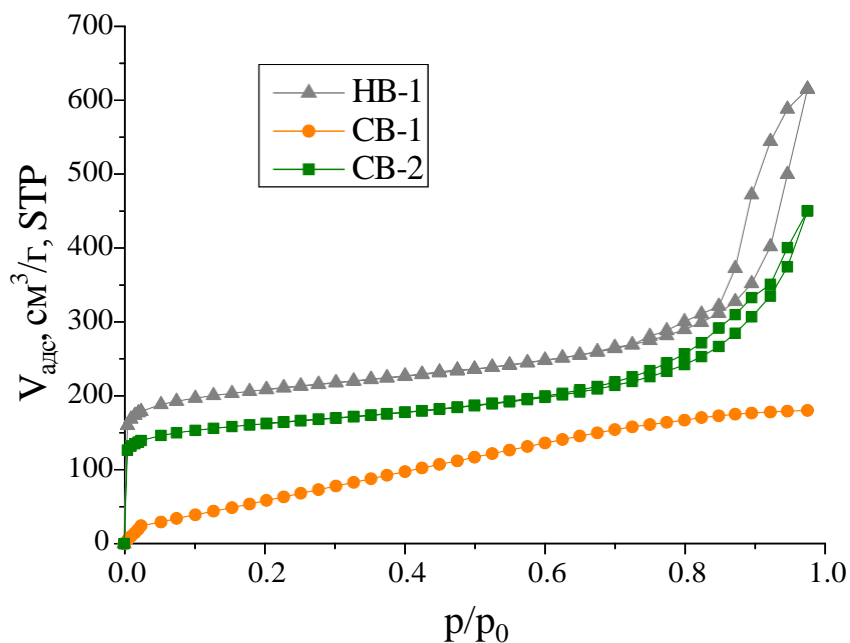


Схема 2.3 Ізотерми ад(де)сорбції азоту для досліджуваних цеолітів.

Зразок	V_{micro} (см³/г)	V_{meso} (см³/г)	D_{meso} (нм)	S_{ext} (м²/г)	$S_{\text{ВЕТ}}$ (м² /г)
НВ-1	0,22	0,71	14,0	239	713
СВ-1	0,17	0,59	9,0	194	558
СВ-2	0,24	0,07	-	92	605

Таблиця 2.1 Параметри пористої структури синтезованих зразків (N_2 , 77 К).

За даними ад(де)сорбції піридину з ІЧ-спектроскопічним контролем (**Таблиця 2.2**), синтезований зразок НВ-1 характеризується нижчою концентрацією кислотних центрів Бренстеда ($0,19 \text{ ммоль/г}$) і Льюїса ($0,16 \text{ ммоль/г}$) порівняно із звичайними цеолітами СВ-1 і СВ-2 (до $0,51 \text{ ммоль/г}$ і $0,41 \text{ ммоль/г}$ відповідно). Вища кислотність цеоліту СВ-1 пов'язана з вищим співвідношенням Si/Al у цьому зразку (12,5 проти 19-20). Варто зазначити, що концентрація кислотних центрів Бренстеда у вищевказаних

матеріалах вища, ніж центрів Льюїса (BAS/LAS знаходиться в діапазоні від 1,2 для НВ-1 до 2,9 для СВ-2).

Т, °С	НВ-1		СВ-1		СВ-2	
	С(В), ммоль/г	С(Л), ммоль/г	С(В), ммоль/г	С(Л), ммоль/г	С(В), ммоль/г	С(Л), ммоль/г
150	0,19	0,16	0,51	0,41	0,32	0,11
250	0,19	0,13	0,44	0,21	0,29	0,09
350	0,15	0,12	0,34	0,20	0,23	0,09
450	0,08	0,13	0,17	0,21	0,09	0,11

Таблиця 2.2 Кислотні характеристики досліджуваних цеолітів за результатами адсорбції піридину з ІЧ-спектроскопічним контролем.

Одержані цеолітні каталізатори тестували в реакції ацеталізації фурфуролу етанолом (**Схема 2.4**). Діетилацеталь фурфуролу був єдиним продуктом реакції.

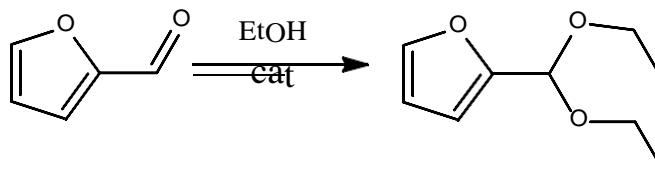


Схема 2.4 Реакція ацеталізації фурфуролу етанолом на цеолітах.

Конверсія фурфуролу як функція часу на досліджуваних цеолітах представлена на **Схема 2.а**. Слід зазначити, що ієрархічний цеоліт НВ-1 проявляє найвищу активність як на початку реакції, так і через 2 год. Найвища початкова каталітична активність цього зразка, очевидно, пов'язана з його ієрархічною пористістю, що сприяє дифузії фурфуролу та порівняно великого продукту реакції (діетилацеталь фурфуролу). Найнижча конверсія фурфуролу отримана в присутності звичайного каталізатора СВ-1, незважаючи на його розвинену мезопористу структуру. Низькі каталітичні властивості СВ-1 можуть бути пов'язані з високою кислотністю, а саме високою концентрацією кислотних центрів Бренстеда,

розміщених переважно у мікропорах, що може приводити до їх можливої дезактивації внаслідок блокування пор.

Каталізатор НВ-1 також є найактивнішим за значеннями TON (Схема 2.b), що може бути пов'язано з нижчою концентрацією кислотних центрів порівняно з СВ-1 і СВ-2 (Таблиця 2.2) та розвиненою мезопористістю.

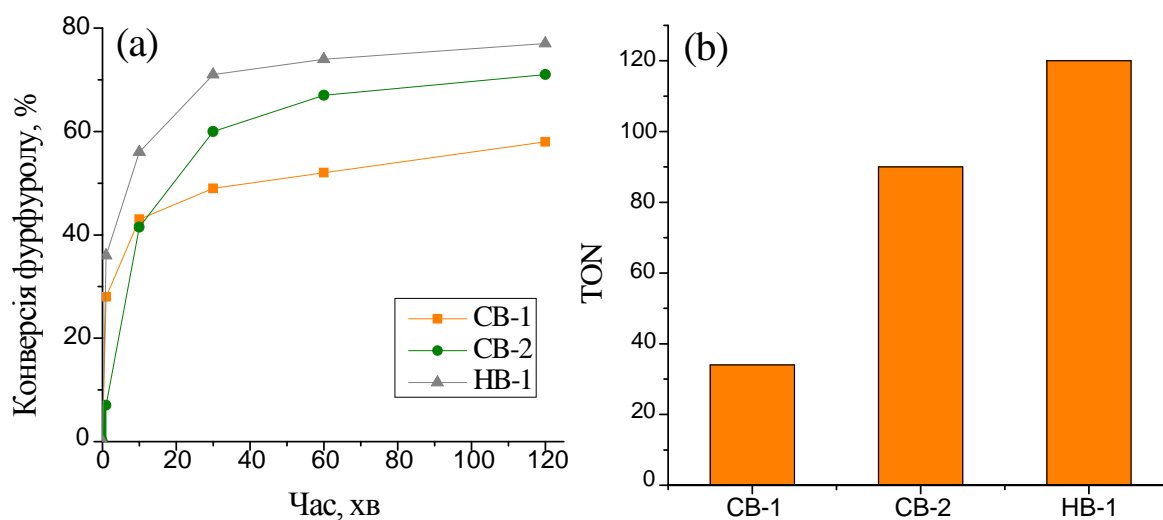


Схема 2.5 (а) Перетворення фурфуролу як функція часу реакції з бета-цеолітами; (b) TON, отриманий при ацеталізації фурфуролу етанолом у присутності досліджуваних зразків. Умови реакції: фурфурол (5 ммоль), етанол (15 мл), каталізатор (0,09 г), 25 °С. Час обчислення TON становить 2 години.

2.2 Характеризація та каталітична активність зразків C_3N_4

Дифрактограми синтезованих зразків нітриду вуглецю наведені на **Схема 2.** Вони мають два основні рефлекси, типові для графітоподібного C_3N_4 : найбільш інтенсивний пік при $2\theta \sim 27,4^\circ$ характеризує міжплощинну відстань у шаруватій ароматичній системі; другий менш інтенсивний сигнал при $2\theta \sim 13,2^\circ$ можна віднести до структурної упаковки нітриду вуглецю в одному шарі. Отримані зразки мають міжплощинну відстань ароматичних фрагментів приблизно 0,325 нм, що дещо нижче, ніж для кристалічного графіту (0,335 нм) і графенів (0,353 нм). Таку різницю можна пояснити можливою делокалізацією електронів по всій системі, що приводить до посилення взаємодії між шарами. Слід також зазначити

деяке незначне спотворення структури, з огляду на меншу розраховану міжплощинну відстань (0,671-0,681 нм) для синтезованих зразків порівняно з розміром молекули три-*s*-триазину (більше 0,73 нм). Також можна стверджувати про більш викривлену структуру C_3N_4 -8, який має меншу міжплощинну відстань (0,671 нм) у порівнянні з C_3N_4 -2 (0,681 нм), що, очевидно, є результатом більш тривалої термічної обробки меламіну.

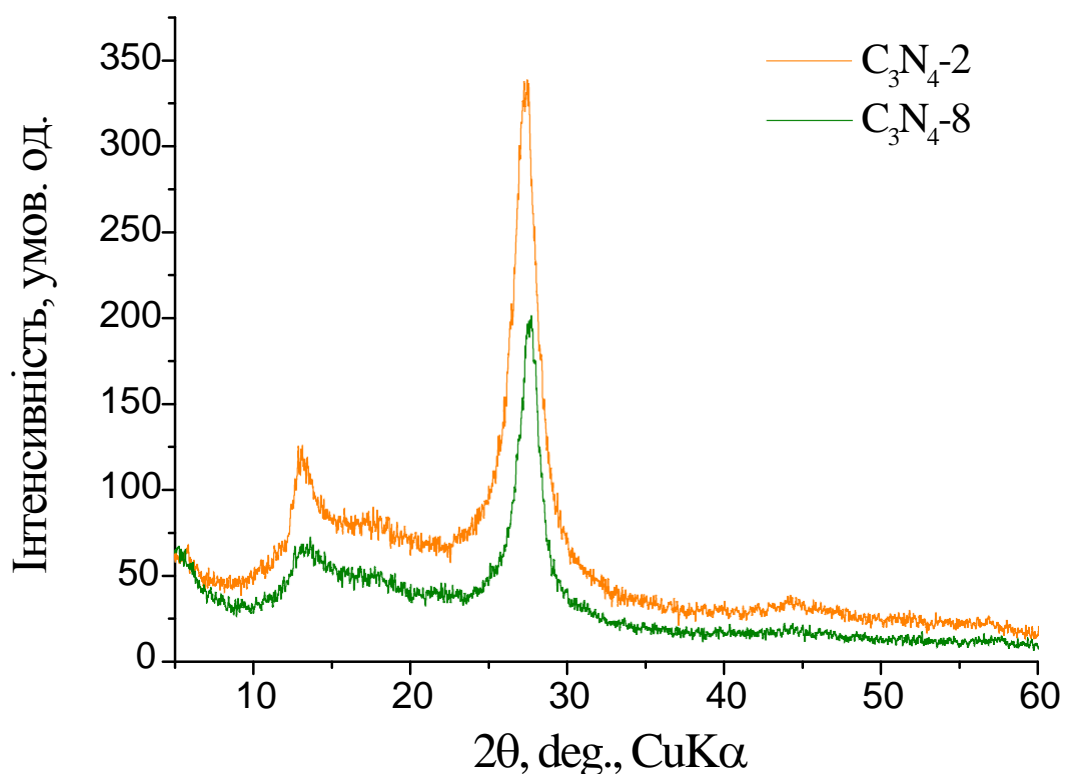


Схема 2.6 Дифрактограми одержаних зразків графітоподібного C_3N_4 .

Дані СНN аналізу наведені у вигляді **Таблиця 2.3**. Наявність поряд з N та C деякої кількості водню (до 2 мас.%) та перевищене значення атомного співвідношення N/C (1,40 – 1,44), порівняно з розрахованим для ідеального g- C_3N_4 (1,33), говорить про неповну конденсацію первинних і вторинних аміногруп, розташованих на краях графеноподібних C–N листів. Слід також відзначити порівняно високий вміст інших елементів, які, імовірно, пов'язані з киснем (у межах приблизно 5-10 мас.%). Це пояснюється адсорбцією на поверхні зразка CO_2 , O_2 та вологи з атмосфери; окрім цього кисень також може входити до складу різних O-вмісних функціональних груп, що утворюються під час піролізу. Високий вміст

кисню, отриманий у цій роботі, може бути пов'язаний з термічною обробкою меламіну на повітрі замість інертного середовища, що приводить до можливого окиснення структури нітриду вуглецю.

Зразок	Вміст елемента, мас.%				Відношення N/C
	C	N	H	Інші	
C ₃ N ₄ -2	33,80	56,76	1,87	7,57	1,44
C ₃ N ₄ -8	33,49	54,67	1,98	9,86	1,40

Таблиця 2.3 Елементний склад синтезованих зразків нітриду вуглецю.

На **Схема 2.7** наведені СЕМ-зображення одержаних зразків C₃N₄. Отримані матеріали побудовані з мікроскопічних утворень, серед яких значну частку складають пластинчасті частинки та трубчасті утворення. Слід також відмітити трубчасту структуру зразка C₃N₄-8, що, імовірно, зумовлено тривалою термообробкою.

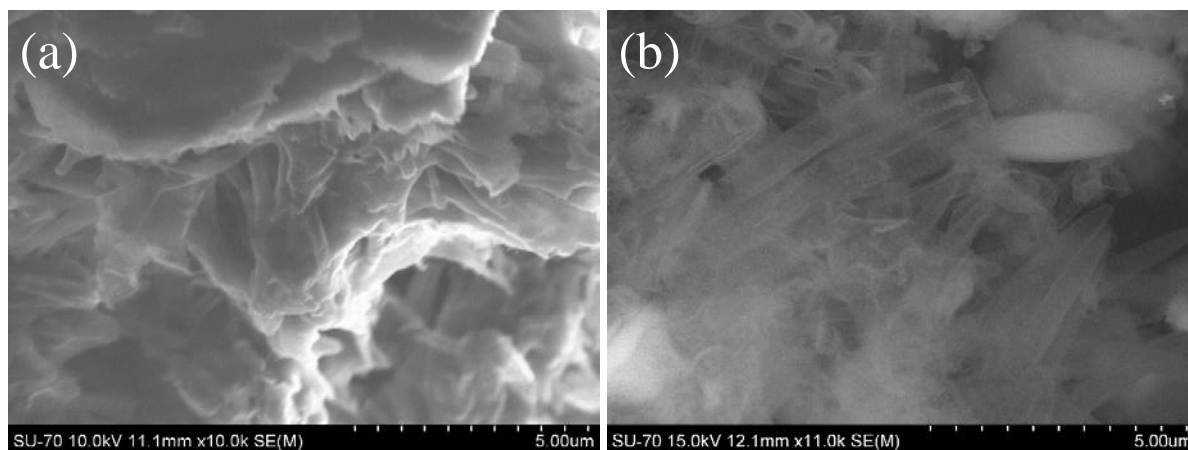


Схема 2.7 СЕМ-зображення C₃N₄-2 (a) та C₃N₄-8 (b).

За допомогою ізотерм ад(де)сорбції азоту (**Схема 2.8**) було розраховано параметри пористої структури синтезованих зразків g-C₃N₄. Отримані дані представлено у вигляді **Таблиця 2.4**. Синтезовані матеріали містять мезопори великого розміру (від 17 до 50 нм), про що свідчить значна адсорбція азоту при високих відносних тисках (p/p_0). Із продовженням термічної обробки меламіну збільшуються питома поверхня та загальний об'єм пор отриманих зразків. Слід також відзначити повністю мезопористу структуру синтезованих зразків.

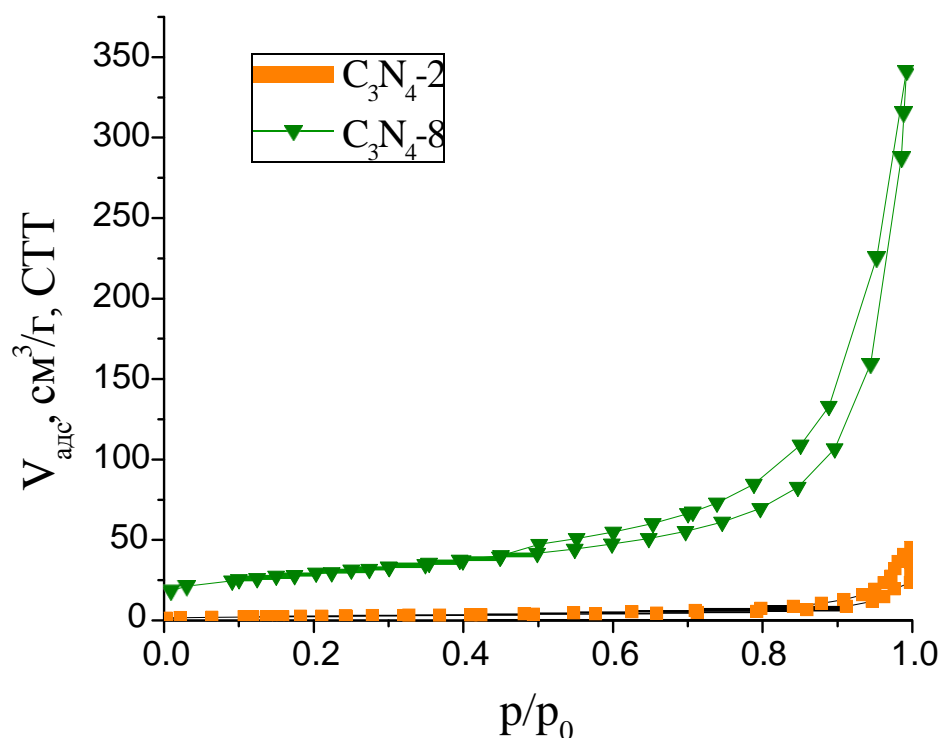


Схема 2.8 Ізотерми ад(де)сорбції азоту для одержаних зразків.

Зразок	$V_{\text{мікро}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{мезо}},$ нм	$S_{\text{мезо}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ВЕТ}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma},$ $\text{см}^3/\text{г}$
$\text{C}_3\text{N}_4\text{-2}$	0	0,06	~50	10	10	0,06
$\text{C}_3\text{N}_4\text{-8}$	0,01	0,52	~18	90	102	0,53

Таблиця 2.4 Параметри пористої структури синтезованих зразків (N_2 , 77 К).

Силу і концентрацію основних центрів отриманих зразків нітриду вуглецю оцінювали за допомогою термопрограмованої десорбції CO_2 (ТПД CO_2). Отримані криві термопрограмованої десорбції вуглекислого газу (Схема 2.9) містять один основний максимум десорбції при температурі близько 150 °С, який можна віднести до слабких основних центрів. Розраховані концентрації основних центрів складають 147 мкмоль/г для $\text{C}_3\text{N}_4\text{-2}$ та 219 мкмоль/г для $\text{C}_3\text{N}_4\text{-8}$.

%) з 1,2-пропандіолом при 80 °С [26]. Співвідношення діоксолан : діоксан в усіх випадках майже однакове – близько 2,5 : 1.

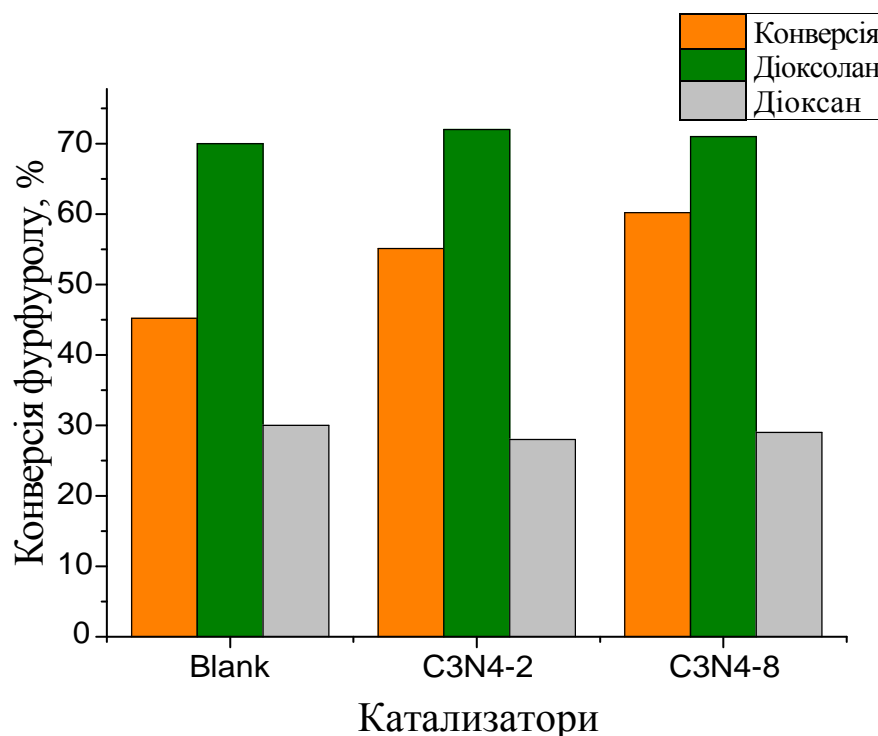


Схема 2.11 Каталітична активність та селективність зразків C_3N_4 -х. Умови реакції: фурфурол (15 ммоль), гліцерол (15 ммоль) та катализатор (0,15 г), 110 °С, 24 години.

Отримані результати можна пояснити наявністю основних центрів на поверхні зразків C_3N_4 -2 та C_3N_4 -8 (147 і 219 мкмоль/г відповідно), які призводять до відриву протону від гліцерину та таким чином збільшують швидкість реакції ацеталізації. Також не виключена наявність кислотних груп у досліджуваних матеріалах, що можуть виникати при термічній обробці меламіну на повітрі. Вища активність C_3N_4 -8 порівняно з C_3N_4 -2 також може бути пов'язана з більш розвиненою поверхнею та більшим об'ємом мезопор, що полегшує процеси дифузії реагентів та зміщує рівновагу в бік продуктів реакції.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Характеризація зразків. Фазовий склад одержаних зразків досліджували за допомогою рентгенівського дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS) із CuK_α -випромінюванням.

Адсорбцію азоту вимірювали об'ємним методом (77 К, до 1 атм) за допомогою аналізатора пористих матеріалів Sorptomatic 1990 (Thermo Electron Corp.). Перед вимірюванням зразки вакуумували ($P \leq 0,7$ Па) при 350 або 150 °С для цеолітів та нітриду вуглецю, відповідно, протягом 5 год. Питому поверхню $S_{\text{ВЕТ}}$ розраховували за рівнянням BET [40]. Розмір мезопор оцінювали за десорбційними гілками ізотерм за методом Барретта-Джойнера-Халенди (ВЖН) [41]. Об'єми мікропор і мезопор, а також питома поверхня мезопор і зовнішня питома поверхня для S-подібних ізотерм (IV тип) були визначені методом порівняльного t -графіка [42].

SEM-зображення синтезованих зразків були отримані з використанням польової емісійної SEM FEI Quanta 200 FEG. Зображення TEM отримували за допомогою польового емісійного TEM JEM-2100F (JEOL) з прискорювальною напругою 200 кВ.

Для визначення природи, сили та концентрації кислотних центрів цеолітів використовували ад(де)сорбцію піридину з ІЧ-спектроскопічним контролем. Тонкі пластинки досліджуваних зразків (8-12 мг/см², без зв'язуючого) поміщали в кювету з вікнами NaCl і відкачували повітря ($P = 1,4$ Па) при 400 °С протягом 1 год. Потім піридин адсорбували при 150 °С протягом 15 хв і десорбували при 150-400 °С. Концентрацію кислотних центрів Льюїса (LAS) і Бренстеда (BAS) розраховували за інтегральною інтенсивністю смуг поглинання при 1454 см⁻¹ та 1545 см⁻¹ відповідно з використанням інтегральних молярних коефіцієнтів екстинкції для зазначених вище смуг: $\epsilon(L) = 2,22$ см/мкмоль і $\epsilon(B) = 1,67$ см/мкмоль [43].

Основні властивості зразків нітриду вуглецю визначали за допомогою термопрограмованої десорбції CO₂. Перед адсорбцією вуглекислого газу

зразок нагрівали до температури 200 °C (10 °C/хв) в гелії (швидкість потоку 10 мл/хв) і витримували при цій температурі протягом 60 хв. Після цього зразок охолоджували до температури навколишнього середовища і адсорбували CO₂ протягом 30 хв зі швидкістю потоку 50 мл/хв. Після цього зразок продували гелієм (20 мл/хв) протягом 30 хв з метою видалення фізично сорбованого вуглекислого газу. Термопрограмовану десорбцію проводили зі швидкістю нагрівання 10 °C/хв до 500 °C.

Дослідження елементного складу зразків C₃N₄ проводились на CHN-аналізаторі. Прилад працює за принципом "динамічного спалаху": проба спалюється на каталізаторі у атмосфері кисню; гази, що утворюються, проходять через систему реакторів, розділяються на хроматографічній колонці і детектуються на катарометрі.

Синтез зразків. Ієрархічний бета-цеоліт (НВ-1) отримано шляхом гідротермальної обробки (ГТО) концентрованої реакційної суміші бета-цеоліту (H₂O/Si = 3, Si/Al = 20). До дистильованої води додавали розчин гідроксиду тетраетиламонію (40 мас. %, Sigma-Aldrich, 6,42 г) і 0,57 г соляної кислоти (37 мас. %, Sigma-Aldrich). Потім при енергійному перемішуванні додавали 1,74 г діоксиду кремнію (середній розмір частинок 0,2–0,3 мкм, агрегат, Sigma-Aldrich). Після перемішування протягом 30 хв додавали 0,113 г гідроксиду алюмінію (63,5 мас. % Al₂O₃, Acros Organics) і суміш (1SiO₂:0,025Al₂O₃:0,6TEAОН:0,2HCl:20H₂O) перемішували протягом 60 хв. Потім отриману реакційну суміш сушили при 60 °C до молярного співвідношення H₂O/SiO₂ рівному 3. Потім реакційну суміш поміщували в тефлоновий вкладиш, який, в свою чергу, поміщували в автоклав з нержавіючої сталі та піддавали гідротермальній обробці при 140 °C протягом 7 днів у статичних умовах. Отриманий продукт центрифугували і промивали 80 мл дистильованої води (порціями по 20 мл) до тих пір, поки рН фільтрату не ставав нижче 8, висушували в сушильній шафі при 60 °C і прожарювали в муфельній печі при 550 °C зі швидкістю нагрівання 2 °C/хв протягом 5 годин.

Як еталонні зразки використовували комерційні бета-цеоліти із співвідношенням Si/Al (у зразку) 12,5 (CB-1, H-форма) та 19 (CB-2, NH₄⁺-форма). Ці цеоліти були поставлені компанією Zeolyst International. Зразок CB-2 перетворювали в H-форму за стандартною процедурою (нагрівання до 550 °C зі швидкістю 2 °C/хв, протягом 5 год, при 550 °C).

Графітоподібний нітрид вуглецю, позначений C₃N₄-х, готували шляхом піролізу меламіну на повітрі при 525 °C протягом певного часу, де х відповідає кількості годин.

Вимірювання каталітичної активності. Ацеталізацію фурфуролу етанолом у присутності досліджуваних зразків проводили у рідкій фазі при кімнатній температурі (25 °C): фурфурол (5 ммоль), етанол (15 мл), мезитилен (5 ммоль, внутрішній стандарт) та каталізатор (0,09 г) змішували та піддавали інтенсивному перемішуванню. Перед проведенням реакції каталізатор активували при 450 °C протягом 5 годин. Зразки реакційної суміші відбирали через різні проміжки часу та аналізували за допомогою GC-MS без попереднього виділення кожної речовини.

Ацеталізацію фурфуролу гліцерином у присутності зразків C₃N₄ проводили у рідкій фазі при 110 °C: фурфурол (15 ммоль), гліцерол (15 ммоль) та каталізатор (0,15 г) змішували та піддавали інтенсивному перемішуванню протягом 24 годин. Перед проведенням реакції каталізатор сушили при 100°C протягом доби. Суміш речовин аналізували методами ¹H ЯМР та GC-MS без попереднього виділення кожної речовини.

Спектри ЯМР отримані на спектрометрі VARIAN Mercury +300 МГц. Хімічні зсуви наведено у м. ч. відносно тетраметилсилану як внутрішнього стандарту. Мас-спектри було зареєстровано за допомогою інструменту HP 6890 з використанням колонки HP-5 (30 м, 320 мкм, 0,50 мкм) із застосуванням наступної температурної програми: 60 °C (2 хв) – 5 °C/хв – 280 °C (15 хв) і співвідношення 20:1. Температура інжектора становила 280 °C, а температура детектора 300 °C.

ВИСНОВКИ

1. Ієрархічні та звичайні бета-цеоліти протестовано у реакції ацеталізації фурфуролу етанолом. Найвищий вихід цільового продукту діетилацеталю (77% при 100% селективності) був досягнутий на ієрархічному бета-цеоліті, що складається зі зрощених кристалітів невеликого розміру (20 нм), які утворюють розвинену мезопористу структуру ($V_{\text{meso}} = 0,71 \text{ см}^3/\text{г}$).

2. Виявлено кореляцію каталітичної активності матеріалу з кислотністю та розміром пор: ієрархічний матеріал з найнижчою концентрацією кислотних центрів забезпечує найвище значення TON, що пов'язано з його розвиненою пористістю, яка сприяє дифузії реагенту до та з активних центрів.

3. Були дослідженні зразки графітоподібного C_3N_4 , приготовлені термічною обробкою меламіну, у реакції фурфуролу з гліцерином. У присутності досліджуваних матеріалів отримано вищі виходи цільових продуктів, порівняно з некаталітичним процесом, що може бути пов'язано з наявністю основних центрів на поверхні C_3N_4 . Селективність за діоксоланом та діоксаном в усіх випадках однакова.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Nda-Umar UI, Ramli I, Taufiq-Yap YH, Muhamad EN. An overview of recent research in the conversion of glycerol into biofuels, fuel additives and other bio-based chemicals. *Catalysts* 2019; 9:15.
2. Climent MJ, Corma A, Iborra S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chem* 2014; 16:516-47.
3. Talebian-Kiakalaieh A, Amin NAS, Najaafi N, Tarighi S. A review on the catalytic acetalization of biorenewable glycerol to fuel additives. *Front Chem* 2018; 6:573.
4. Yan K, Wu G, Lafleur T, Jarvis C. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. *Renew Sust Energ Rev* 2014; 38:663-76.
5. Patil, A., Shinde, S., Kamble, S., & Rode, C. V. (2019). Two-Step Sequence of Acetalization and Hydrogenation for Synthesis of Diesel Fuel Additives from Furfural and Diols. *Energy & Fuels*.
6. Gromachevskaya, E. V., Kvitkovsky, F. V., Usova, E. B., & Kulnevich, V. G. (2004). Investigation in the Area of Furan Acetal Compounds. 13. Synthesis and Structure of 1,3-Dioxacyclanes Based on Furfural and Glycerol. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 40(8), 979–985.
7. Mallesham, B., Govinda Rao, B., & Reddy, B. M. (2016). Production of biofuel additives by esterification and acetalization of bioglycerol. *Comptes Rendus Chimie*, 19(10), 1194–1202.
8. Wegenhart, B. L., Liu, S., Thom, M., Stanley, D., & Abu-Omar, M. M. (2012). Solvent-Free Methods for Making Acetals Derived from Glycerol and Furfural and Their Use as a Biodiesel Fuel Component. *ACS Catalysis*, 2(12), 2524–2530.
9. Mallesham, B., Sudarsanam, P., Raju, G., & Reddy, B. M. (2013). Design of highly efficient Mo and W-promoted SnO₂ solid acids for

- heterogeneous catalysis: acetalization of bio-glycerol. *Green Chem.*, 15(2), 478–489.
10. Konwar, L. J., Samikannu, A., Mäki-Arvela, P., Boström, D., & Mikkola, J.-P. (2018). Lignosulfonate-based macro/mesoporous solid protonic acids for acetalization of glycerol to bio-additives. *Applied Catalysis B: Environmental*, 220, 314–323.
 11. Kundu, S. K., Singuru, R., Hayashi, T., Hijikata, Y., Irle, S., & Mondal, J. (2017). Constructing Sulfonic Acid Functionalized Anthracene Derived Conjugated Porous Organic Polymer for Efficient Metal-Free Catalytic Acetalization of Bio-Glycerol. *ChemistrySelect*, 2(17), 4705–4716.
 12. Da Silva, M. J., & Teixeira, M. G. (2018). Assessment on the double role of the transition metal salts on the acetalization of furfural: Lewis and Brønsted acid catalysts. *Molecular Catalysis*, 461, 40–47.
 13. Du, Y., Liu, X., Wu, X., Cheng, Q., Ci, C., & Huang, W. (2018). Tunable Fabrication of NiAl-LDHs Containing Acid Activity Sites as Green Catalyst for Acetalization of Furfural to Furfural Diethyl Acetal. *ChemistrySelect*, 3(27), 7996–8002.
 14. Da Silva, M. J., Teixeira, M. G., & Natalino, R. (2019). Highly selective synthesis under benign reaction conditions of furfural dialkyl acetal using SnCl_2 as a recyclable catalyst. *New Journal of Chemistry*.
 15. Akinawo, C. A., Mosia, L., Alimi, O. A., Oseghale, C. O., Fapojuwo, D. P., Bingwa, N., & Meijboom, R. (2021). Eco-friendly synthesis of valuable fuel bio-additives from glycerol. *Catalysis Communications*, 152, 106287.
 16. Castellanos-Blanco, N., Taborda, G., & Cobo, M. (2020). An Efficient Acetalization Method for Biomass-Derived Furfural with Ethanol Using $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Supported Catalysts. *ChemistrySelect*, 5(11), 3458–3470.
 17. Patel, A., & Pithadia, D. (2020). Low temperature synthesis of bio-fuel additives via valorisation of glycerol with benzaldehyde as well as furfural over a novel sustainable catalyst, 12-tungstosilicic acid anchored

- to ordered cubic nano-porous MCM-48. *Applied Catalysis A: General*, 117729.
18. Appaturi, J. N., Jothi Ramalingam, R., Al-Lohedan, H. A., Khoerunnisa, F., Ling, T. C., & Ng, E.-P. (2020). Selective synthesis of dioxolane biofuel additive via acetalization of glycerol and furfural enhanced by MCM-41-alanine bifunctional catalyst. *Fuel*, 119573.
19. Nagao, M., Misu, S., Hirayama, J., Otomo, R., & Kamiya, Y. (2019). Magneli-phase titanium suboxide nanocrystals as highly active catalysts for selective acetalization of furfural. *ACS Applied Materials & Interfaces*.
20. Zhou, B., Song, F., Ma, X., & Wang, L. (2021). Batch and Continuous-Flow Preparation of Biomass-Derived Furfural Acetals over a TiO₂ Nanoparticle-Exfoliated Montmorillonite Composite Catalyst. *ChemSusChem*.
21. Liu, X., Zhou, Y., Zeng, D., Wang, H., Qiao, S., Zhang, L., & Wang, W. (2021). Catalytic Acetalization and Hydrogenation of Furfural over the Light-Tunable Phosphated TiO₂ Catalyst. *ChemistrySelect*, 6(31), 8074–8079.
22. Da Silva, M. J., Lopes, N. P. G., & Bruziquesi, C. G. O. (2021). Furfural acetalization over Keggin heteropolyacid salts at room temperature: effect of cesium doping. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*.
23. Fang, W., & Riisager, A. (2021). Efficient valorization of biomass-derived furfural to fuel bio-additive over aluminum phosphate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 298, 120575.
24. Rubio-Caballero, J. M., Saravanamurugan, S., Maireles-Torres, P., & Riisager, A. (2014). Acetalization of furfural with zeolites under benign reaction conditions. *Catalysis Today*, 234, 233–236.
25. Gutiérrez-Acebo, E., Guerrero-Ruiz, F., Centenero, M., Martínez, J. S., Salagre, P., & Cesteros, Y. (2018). Effect of using microwaves for

- catalysts preparation on the catalytic acetalization of glycerol with furfural to obtain fuel additives. *Open Chemistry*, 16(1), 386–392.
26. Song, H., Jin, F., Liu, Q., & Liu, H. (2021). Zeolite-catalyzed acetalization reaction of furfural with alcohol under solvent-free conditions. *Molecular Catalysis*, 513, 111752.
27. Guerrero-Ruíz, F., Yara-Varón, E., González, M., Torres, M., Salagre, P., Canela-Garayoa, R., & Cesteros Y. (2022). Use of biobased crude glycerol, obtained biocatalytically, to obtain biofuel additives by catalytic acetalization of furfural using SAPO catalysts. *Fuel*, 319, 123803.
28. Holm, M. S., Taarning, E., Egeblad, K., & Christensen, C. H. (2011). Catalysis with hierarchical zeolites. *Catalysis Today*, 168(1), 3–16.
29. Hartmann, M., Machoke, A. G., & Schwieger, W. (2016). Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*, 45(12), 3313–3330.
30. Bai, R., Song, Y., Li, Y., & Yu, J. (2019). Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts. *Trends in Chemistry*.
31. Chen, L.-H., Sun, M.-H., Wang, Z., Yang, W., Xie, Z., & Su, B.-L. (2020). Hierarchically Structured Zeolites: From Design to Application. *Chemical Reviews*.
32. Fatimah, I., Sahroni, I., Fadillah, G., Musawwa, M. M., Mahlia, T. M. I., & Muraza, O. (2019). Glycerol to Solketal for Fuel Additive: Recent Progress in Heterogeneous Catalysts. *Energies*, 12(15), 2872.
33. Sonar, S. K., Shinde, A. S., Asok, A., Niphadkar, P. S., Mayadevi, S., Joshi, P. N., & Bokade, V. V. (2017). Solvent free acetalization of glycerol with formaldehyde over hierarchical zeolite of BEA topology. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 37(2), 797–807.
34. Kowalska-Kuś, J., Held, A., & Nowińska, K. (2019). Solketal formation in a continuous flow process over hierarchical zeolites. *ChemCatChem*.
35. Talebian-Kiakalaieh, A., & Tarighi, S. (2019). Hierarchical faujasite zeolite-supported heteropoly acid catalyst for acetalization of crude-

- glycerol to fuel additives. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
36. Abdullah Khan, M., Teixeira, I. F., Li, M. M. J., Koito, Y., & Tsang, S. C. E. (2016). Graphitic carbon nitride catalysed photoacetalization of aldehydes/ketones under ambient conditions. *Chemical Communications*, 52(13), 2772–2775.
 37. Chhabra, T., Dhingra, S., Nagaraja, C. M., & Krishnan, V. (2021). Influence of Lewis and Brønsted acidic sites on graphitic carbon nitride catalyst for aqueous phase conversion of biomass derived monosaccharides to 5-hydroxymethylfurfural. *Carbon*, 183, 984–998.
 38. Wang, L., Wang, K., He, T., Zhao, Y., Song, H., & Wang, H. (2020). Graphitic Carbon Nitride-Based Photocatalytic Materials: Preparation Strategy and Application. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*.
 39. Mintova S, Barrer N. *Verified Synthesis of Zeolitic Materials*. 3rd ed. Elsevier; 2016.
 40. Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319.
 41. Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373–380.
 42. LIPPENS, B. (1965). Studies on pore systems in catalysts V. The t method. *Journal of Catalysis*, 4(3), 319–323. doi:10.1016/0021-9517(65)90307-6.
 43. Emeis, C. A. (1993). Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis*, 141(2), 347–354.