

Заступник директора Інституту фізичної хімії
ім. Л.В. Писаржевського НАН України
академік НАН України
В.В. Павліщук



АНОТОВАНИЙ ЗВІТ
про виконану роботу у 2020 році в рамках реалізації проєкту
із виконання наукових досліджень і розробок
Нові ефективні цеолітні каталізатори екологічно безпечних процесів перетворення
відновлювальної сировини в цінні органічні сполуки

Назва конкурсу: «Підтримка досліджень провідних та молодих вчених»
Реєстраційний номер Проєкту: 2020.02/0335

Підстава для реалізації Проєкту з виконання наукових досліджень і розробок (реєстраційний номер та назва Проєкту) 2020.02/0335 «Нові ефективні цеолітні каталізатори екологічно безпечних процесів перетворення відновлювальної сировини в цінні органічні сполуки», договір від 6 листопада 2020 року № 204/02.2020

Рішення наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця конкурсу «Підтримка досліджень провідних та молодих вчених» протокол від 16-17 вересня 2020 року № 21

1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Тривалість виконання Проєкту
Початок – 6.11.2020 р.;
Закінчення – 2022 рік.

Загальна вартість Проєкту, грн. 3450000 (три мільйони чотириста п'ятдесят тисяч)

Вартість Проєкту по роках, грн.:
1-й рік 450000 (чотириста п'ятдесят тисяч)
2-й рік 1500000 (один мільйон п'ятсот тисяч)
3-й рік 1500000 (один мільйон п'ятсот тисяч)

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту буде залучено 4 виконавців, з них:
доктори наук 1;
кандидати наук 2;
інші працівники 1.

3. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ГРАНТООТРИМУВАЧА ТА ОРГАНІЗАЦІЮ(І) СУБВИКОНАВЦЯ(ІВ) ПРОЄКТУ

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. Мета Проєкту (до 200 знаків)

Метою проєкту є створення високоактивних цеолітовмісних катализаторів екологічно безпечних однореакторних каталітичних процесів переробки відновлювальної сировини в цінні органічні сполуки.

4.2. Основні завдання Проєкту (до 400 знаків)

- з'ясування умов темплатного одержання ієрархічних цеолітів і мікро-мезопористих алюмосилікатів структурного типу BEA, MFI, MOR та ін.;
- встановлення залежності між будовою та каталітичними властивостями одержаних матеріалів у кислотно-основних реакціях синтезу цінних органічних продуктів з відновлювальної сировини (реакція Прінса, Прінса-Фріделя-Крафтса, дегідратація заміщених інденолів тощо).

4.3. Детальний зміст Проєкту:

- Сучасний стан проблеми (до 400 знаків)

Зважаючи на очевидність наслідків глобального потепління, важливим завданням є пошук нових шляхів виготовлення хімічних сполук та палив. Застосування відновлювальної сировини, високоактивних та селективних гетерогенних катализаторів, зокрема, на основі цеолітів, що працюють в м'яких умовах, є одними із ключових складових стратегії стійкого розвитку в хімії.

- Новизна Проєкту (до 400 знаків)

В рамках виконання проєкту буде синтезовано нові катализатори на основі ієрархічних цеолітів та мікро-мезопористих алюмосилікатів, що характеризуватимуться розвиненою поверхнею та доступністю активних центрів для об'ємних молекул реагентів. З використанням одержаних матеріалів буде реалізовано екологічно безпечні каталітичні процеси переробки відновлювальної сировини в цінні органічні сполуки.

- Методологія дослідження (до 400 знаків)

Проведення запланованого дослідження передбачає синтез нових ієрархічних цеолітів та мікро-мезопористих алюмосилікатів, їх характеризацію з використанням сучасних фізико-хімічних методів та дослідження каталітичних властивостей в ряді промислово важливих процесів, у тому числі однореакторних каскадних, з використанням відновлювальної сировини та екологічно безпечних умов реакцій.

5. ОТРИМАНІ НАУКОВІ АБО НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ (до 2 сторінок) в поточному році/ в рамках реалізації Проєкту, зокрема:

5.1. Опис наукових або науково-технічних результатів, отриманих в рамках виконання Проєкту (із зазначенням їх якісних та кількісних (технічних) характеристик)

Ієрархічні бета цеоліти, отримані гідротермальною обробкою концентрованого цеолітного гелю-прекурсора, досліджували в реакції циклізації Прінса між (-)-ізопулеголом та ацетоном у м'яких умовах (30 °C). Найвищий вихід цільових хроменолів, що виявляють противірусні властивості, досягнуто в присутності цеоліту, що складається із зрощених наночастинок цеоліту бета з невеликим розміром (15 нм), що приводить до формування розвиненої мезопористої структури ($V_{\text{мезо}} 0,81 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_{\text{мезо}} 230 \text{ м}^2/\text{г}$) з підвищеною концентрацією високодоступних кислотних центрів Бренстеда та найвищою однорідністю розмірів мезопор ($D_{\text{мезо}} = 15 \pm 0,9 \text{ нм}$) серед досліджуваних цеолітних матеріалів. Застосування синтезованих цеолітних катализаторів забезпечує високе співвідношення 4R та 4S діастереоізомерів (до 11,2), що перевищує відомі дані з літератури. Зниження селективності за цільовим R-хроменолом із збільшенням співвідношення кислотних центрів Бренстеда та Льюїса може свідчити про залучення обох типів кислотних центрів у реакцію конденсації Прінса.

Синтезовані ієрархічні цеоліти, що складаються з наночастинок бета, були також досліджені в однореакторній каскадній, екологічно безпечній реакції Прінса-Фріделя-Крафтса між бутиральдегідом з 3-бутен-1-олом та анізолом у м'яких умовах (60 °C). При використанні цих катализаторів отримано цільові продукти (4-(2(4)-метоксифеніл)-2-пропілтетрагідропірани) з високим виходом (до 51%). Вихід цих продуктів зростає із збільшенням об'єму мезопор, питомої поверхні та частки доступних (оцінених методом ТТВРy) кислотних центрів Бренстеда середньої

сили у зразку. Високодоступні кислотні центри Бренстеда середньої сили у зразку сприяють утворенню 4-арилтетрагідропіранів, тоді як сильніші кислотні центри Бренстеда посилюють формування побічних продуктів (тетрагідропіраніловий ефір та 2-пропілоксан-4-ол). Ієрархічні цеоліти, отримані в присутності СТАВ, демонструють підвищену каталітичну активність (з точки зору значень TOF) та найвищу селективність за 4-арилтетрагідропіранами завдяки їх добре розвиненій поверхні мезопор та високій доступності для реагентів кислотних центрів Бренстеда середньої сили. Запропонований спосіб синтезу 4-арилтетрагідропіранів замінює канцерогенні та токсичні хімічні речовини, які використовувались раніше, зеленими та нетоксичними сполуками.

Оптимізовано метод потенціометричного титрування пористих оксидних матеріалів, зокрема водневих форм ієрархічних цеолітів різної топології та морфології, та визначено pK_a кислотних центрів за методом Грана. Для ієрархічних Al, Ga та B-силікатних цеолітів структурних типів MOR, BEA, MFI та MTW із морфологією агрегованих наночарів, наностержнів або близьких до сферичних наночасток, визначено розподіл кислотних центрів за силою. Показано залежність спектру кислотності не тільки від типу цеолітної структури та природи ізоморфно введеного катіону, а й від морфології нанокристалів цеолітів.

Проведено тестування каталітичної активності водневих форм ієрархічних цеолітів різної топології та морфології (ієрархічних Al, Ga та B-силікатних цеолітів структурних типів MOR, BEA, MFI та MTW із морфологією агрегованих наночарів, наностержнів або близьких до сферичних наночасток), в реакції дегідратації гомологічного ряду заміщених 4-бромо-2-алкіл-2,3-дигідро-1H-інден-1-олів з одержанням відповідних інденів. Показано, що для кожного із досліджених інденолів каталітична активність суттєво залежить від типу цеолітної структури, морфології нанокристалів, концентрації та сили центрів. Експериментально доведено, що реакція дегідратації перебігає через стадію утворення етерів. Встановлено, що для кожного із досліджених інденолів існує вузька за діапазоном, оптимальна сила кислотних центрів каталізатора, що забезпечує не тільки високу конверсію інденолів (до 99%), а й високу селективність за інденами – до 99%. Показано, що при наявності сильніших, ніж оптимальні, кислотних центрів має місце утворення побічних продуктів самоалкілування вихідних інденолів свіжеутвореними інденами або алкілування молекул бензолу, що використовується в даній реакції як розчинник, здатний виводити воду із реакційної суміші. Недостатня ж сила або концентрація кислотних центрів має наслідком низьку конверсію та наявність в продуктах реакції інтермедіату – відповідного етеру, утвореного з інденолу. Показано кореляцію між спектром кислотності каталізатора (змінюється передусім завдяки природі ізоморфно введеного катіону) та виходом цільового продукту.

Опубліковано 1 статтю, 2 статті направлено до друку.

5.2. За наявності науково-технічної продукції обґрунтування її переваг у порівнянні з існуючими аналогами

Переваги наукової продукції полягають у розроблених підходах до створення нових ефективних цеолітовмісних каталізаторів, зокрема, з ієрархічною пористістю, які проявляють підвищену каталітичну активність в ряді кислотно-основних процесів, в тому числі складних каскадних, що перебігають в одному реакторі, з використанням відновлювальної сировини для одержання цінних органічних сполук переважно фармацевтичного призначення, а також у висвітленні результатів досліджень у зарубіжних високореєтингових фахових виданнях.

5.3. Практична цінність отриманих результатів реалізації Проєкту для економіки та суспільства (стосується проєктів, що передбачають проведення прикладних наукових досліджень і науково-технічних розробок)

5.4. Опис шляхів та способів подальшого використання результатів виконання Проєкту в суспільній практиці.

Створені нові нанорозмірні матеріали на основі цеолітів можуть бути використані в сучасній хімічній промисловості, зокрема, індустрії тонкого органічного синтезу фармацевтичних препаратів, а також як високопродуктивні селективні каталізатори процесів багатотоннажного виробництва промислово важливих продуктів (полімерів, розчинників, палив тощо). Отримані в результаті виконання проєкту знання, зокрема, розроблені підходи до синтезу цеолітовмісних

матеріалів та методики проведення каталітичних реакцій, можуть бути використані для створення ефективних каталізаторів інших практично важливих процесів за участю кислотно-основних центрів (реакції ацилювання, ізомеризації, крекінгу тощо).

Примітка: Анотований звіт не повинен містити відомостей, заборонених до відкритого опублікування

Науковий керівник Проєкту

ст.н.с., д.х.н. Щербань Н.Д.


