

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор ІБОНХ ім. В.П.Кухаря
НАН України
член-кор. НАН України



Андрій ВОВК

АНОТОВАНИЙ ЗВІТ
про виконану роботу в рамках реалізації проєкту
із виконання наукових досліджень і розробок
«Конверсія біосировини на цеолітовмісних каталізаторах – шлях до одержання
гетероциклічних сполук як перспективних компонентів нового покоління палив»

Назва конкурсу: «Наука для безпеки людини та суспільства»
Реєстраційний номер Проєкту: 2020.01/0042

Підстава для реалізації Проєкту з виконання наукових досліджень і розробок
Проєкт 2020.01/0042 «Конверсія біосировини на цеолітовмісних каталізаторах – шлях до одержання гетероциклічних сполук як перспективних компонентів нового покоління палив»

Рішення наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця конкурсу «Наука для безпеки людини та суспільства» протокол від «16-17» вересня 2020 року № 21.

1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Загальна тривалість виконання проєкту 2020 рік – 2021 рік
Тривалість виконання Проєкту у 2021 році
Початок – 20 квітня 2021 р.
Закінчення – 15 грудня 2021 р.
Загальна вартість Проєкту, грн.
4 406 000 грн.
Вартість Проєкту по роках, грн.:
1-й рік 2 708 700 грн.
2-й рік 1 697 300 грн.

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту залучено 7 виконавців, з них:
доктори наук - 1;
кандидати наук - 6;
інші працівники - 0.

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

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України
02094, м. Київ, вул. Мурманська, 1
МФО 820172, ЄДРПОУ 03563790

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. Мета Проєкту

Розробка високоефективних цеолітовмісних каталізаторів для конверсії біосировини до речовин-платформ для одержання нового покоління палив та цінних органічних речовин.

4.2. Основні завдання Проєкту:

- розробка методик синтезу нових активних цеолітних каталізаторів;
- з'ясування впливу природи модифікуючих сполук, а також умов та методів модифікування на пористість та кислотні характеристики каталізаторів;
- встановлення впливу структурних особливостей цеолітів та особливостей їх кислотних спектрів на перетворення моносахаридів;
- встановлення оптимальних умов процесів;
- дослідження дезактивації цеолітних зразків при перетворенні біосировини.

4.3. Детальний зміст Проєкту:

- Сучасний стан проблеми

Новітнім напрямком конверсії біосировини є перетворення простих вуглеводів у молекули-платформи та цінні органічні речовини. Використання твердофазних, зокрема, цеолітних каталізаторів для дегідратації гексоз до речовин-платформ є перспективним сучасним напрямком. Суттєвим недоліком проведених досі досліджень є застосування низькоконцентрованих розчинів (0,4-5 %).

- Новизна Проєкту

Оскільки цеолітні каталізатори поки мало досліджені у перетворенні простих вуглеводів до речовин-платформ, то планується здійснити вивчення впливу як структурних особливостей природних/синтетичних цеолітів, так і особливостей їх кислотно-основних характеристик на активність, селективність та стабільність роботи у перетворенні гексоз та встановити найбільш перспективні каталізатори для одержання гетероциклічних сполук як прекурсорів нового покоління палив та інших цінних продуктів.

- Методологія дослідження

Отримати каталізатори на основі промислових та природних цеолітів, а також цеолітовмісні матеріали шляхом модифікування декатіонуванням та введенням катіонів лужно- та рідкісноземельних елементів, просочуванням солями, зміною пористих та кислотних властивостей деалюмініванням та термопарообробкою. Дослідити активність та селективність одержаних каталізаторів у конверсії глюкози/фруктози до гідроксиметилфурфуролу, оцінити дезактивацію зразків.

5. ОТРИМАНІ НАУКОВІ АБО НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ (до 2 сторінок) 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)

Синтезовано каталізатори на основі товарних цеолітів X, Y, M, ZSM-5, що поєднують у собі кислотність Бренстеда та Льюїса, модифіковані Ca^{2+} , La^{3+} , NH_4^+ , Ni^{2+} . Досліджено фізико-хімічні характеристики зразків, зокрема, вивчено кислотність за термопрограмованою десорбцією аміаку та сорбцією піридину, проведено ІЧ-спектральні та термогравіметричні дослідження, визначено текстурні характеристики з використанням низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту.

Реалізовано дегідратацію глюкози у водному середовищі та диметилсульфоксиді (ДМСО) в присутності синтезованих зразків. У водному 10 % розчині вихід 5-ГМФ склав 10-15 %, тоді як у ДМСО - 40-50 %. При використанні 20 % розчинів глюкози вдалося досягти 25-35 % виходів.

Встановлено, що в міру зменшення температурного навантаження на зразок у процесі синтезу, збільшуються виходи 5-ГМФ та селективність процесу, оскільки конверсії в усіх випадках >90 %. Виходи, селективність та конверсія корелюють із кількістю у зразках кислотних центрів середньої сили. Каталізатори, в яких льюїсова кислотність забезпечується йонообмінно введеними катіонами, виявилися ефективнішими за зразки одержані шляхом просочування. На основі даних ЯМР та ІЧ-спектроскопічного аналізу запропоновано гіпотетичну структуру гумінових сполук.

Дослідження дезактивованих каталізаторів показали, що відкладення на поверхні утворюються при роботі у водному розчині, тоді як ДМСО захищає каталізатор від їх накопичення. Методом ДТА/ТГ досліджено особливості перебігу екзотермічного процесу горіння відкладень на цеолітах. Методом неізотермічної кінетики з програмною реалізацією знайдено енергію активації горіння відкладень, яка складає 30-50 кДж/моль, що пояснюється перебігом каталізованого цеолітами низькотемпературного окиснення. Встановлено, що основна маса коксову вигоряє до 450 °С, що свідчить про формування лише його прекурсорів, якими, очевидно, є гумінові сполуки.

Синтезовано ряд кислотних та біфункціональних цеолітних каталізаторів на основі природних цеолітів Закарпаття та синтетичних цеолітів типу морденіту та фожазиту. Методом йонного обміну до їх складу введено катіони Ca^{2+} , La^{3+} та NH_4^+ , а просочуванням – Ni^{2+} та Sn^{2+} . Зразки модифіковано з використанням термообробки за 200 та 250 °С у потоці перегрітої водяної пари, а також деалюмініванням HCl та етилендіамінтетраоцтовою (ЕДТА) кислотою. Налагоджено визначення хімічного складу зразків з використанням оптико-емісійного спектрометра з індуктивно-зв'язаною плазмою Plasma Quant PQ 9000 Elite.

Відпрацьовано якісні та кількісні методики визначення кислотності зразків за сорбцією органічних основ, зокрема, піридину з ІЧ-спектральним та термогравіметричним контролем. Досліджено фізико-хімічні характеристики каталізаторів: вивчено кислотність за сорбцією піридину; визначено текстурні характеристики зразків за низькотемпературною адсорбцією/десорбцією азоту. Встановлено залежність пористих характеристик каталізаторів від кислотної обробки та від умов термопарообробки. Знайдено, що обробка зразків у потоці водяної пари за 250 °С сприяє збільшенню мезопористості зразків у 1,6 раза практично без зміни питомої поверхні за БЕТ, а деалюмінівання ЕДТА та соляною кислотою сприяє зростанню питомої поверхні, однак, якщо HCl підвищує виключно мікропористість, то ЕДТА викликає зростання як мікро-, так і мезопористості зразків. Встановлено перспективність використання методу «м'якого» деалюмінівання з використанням ЕДТА для одержання цеолітних каталізаторів з розвиненою вторинною пористістю шляхом модифікування вузькопористих природних цеолітів.

Досліджено перетворення простих вуглеводів (глюкози та фруктози) у присутності синтезованих зразків до 5-ГМФ. Зразки природної основи продемонстрували вихід гідроксиметилфурфуролу до 20 % при перетворенні глюкози, тоді як у перетворенні фруктози виходи досягали до 50 та 83 % на модифікованих водяною парою та ЕДТА зразках за високих конверсій. Тоді як синтетичний цеоліт типу морденіту з близьким хімічним складом та співвідношенням Si/Al , незважаючи на значно вищу кислотність, виявився малоактивним у перетворенні фруктози. Останнє, спричиняється меншим середнім радіусом пор даного зразка у результаті чого погіршується доступ реагентів до активних центрів каталізатора. Спостережено лінійне зростання виходу ГМФ зі збільшенням об'єму мезопор каталізаторів на основі природного цеоліту, тоді як у випадку синтетичного морденіту навіть за об'ємів мезопор 0,04-0,05 cm^3/g виходи не перевершують 30 %. Встановлено позитивний вплив деалюмінівання та підвищення температури при обробці водяною парою на активність та селективність зразків на основі природної цеолітної породи в діапазоні ступенів деалюмінівання від 10 до 20 % та температур до 250 °С. Вищі термічні навантаження та вищі ступені деалюмінівання викликають погіршення активності зразків.

Каталізатори на основі природних цеолітових порід із розширеними деалюмініванням порами та з нанесеним у металічному стані нікелем досліджено у мікроімпульсній ізомеризації лінійного гексану. Виходи ізомерів склали до 30 % за 250 °С, що цілком співмірно із результатами для класичного каталізатора ізомеризації лінійних алканів на основі паладійованого морденіту, одержаними за імпульсних умов випробування при вищих на 90 °С температур.

Розроблено методику синтезу зразків мікро-мезопористих цеолітовмісних каталізаторів на

основі українського каоліну, що полягає у попередньому формуванні диспергованого у воді каоліну до мікросфери, термічній трансформації каолініту до метакаоліну та алюмосилікатної шпінелі, формуванні гранул із реакційної маси та гідротермального синтезу цеоліту у лужному середовищі. Останнім етапом є модифікування цеолітної фази з метою зміни катіонного складу та утворення кислотних центрів. Шляхом змішування синтетичного цеоліту із каоліновою компонентою у ролі матриці одержано зразки порівняння.

Досліджено фізико-хімічні властивості синтезованих об'єктів. Підтверджено одержання цеоліту типу фожазиту методом рентгенофазового аналізу. Методом рентгенофлуорисцентного аналізу встановлено співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, що склало 1,5-2,0. Визначено кислотність зразків за термопрограмованою десорбцією аміаку та сорбцією піридину, а також текстурні характеристики за низькотемпературною адсорбцією азоту. Визначено загальне число центрів та їх розподіл за силою. Встановлено наявність кислотних центрів Бренстеда/Льюїса та мікро- та мезопор у зразках із різним співвідношенням їх об'ємів.

Досліджено активність композитних цеолітовмісних матеріалів у перетворенні гексоз до 5-ГМФ, а також у тестових реакціях крекінгу ізопропілбензолу та ізомеризації лімонену. Знайдено, що вихід 5-ГМФ та легких продуктів симбатно зростає із зростанням вмісту катіонів амонію у зразках, що, в свою чергу, пропорційно кількості кислотних центрів середньої сили. На зразках каолінової основи досягнуто співмірних (40-45 %) із синтетичними цеолітами виходів 5-ГМФ. Встановлено, що на мікро-мезопористих фожазитових зразках на вихід 5-ГМФ більший вплив має катіонне наповнення каталізатора, що змінює силу кислотності, ніж вміст мезопористості. При ізомеризації ж лімонену, навпаки, мезопористі характеристики каталізатора мають пріоритетне значення. В результаті вищих показників процесу (виходів ізомерів до 60-70 %) вдається досягти за коротший час. За активністю у крекінгу ізопропілбензолу зразки демонструють співмірно високу активність за 320 °С. Селективність цеолітовмісних каталізаторів перетворення гексоз до 5-ГМФ зростає зі збільшенням частки кислотних центрів середньої сили. Слабокислотні центри сприяють перебігу олігомеризації як вихідних гексоз, так і продуктів перетворення, тоді як сильнокислотні центри конвертують глюкозу до легших за 5-ГМФ продуктів.

На кращому із синтезованих *in situ* на основі каоліну зразків проведено ряд додаткових досліджень за різних температур та тривалості дегідратації глюкози із залученням методів факторного планування. Реалізовано повний факторний експеримент, в якому на двох рівнях варіювали дві незалежні змінні – температуру та тривалість реакції. Як функції відгуку оцінювали молярний вихід 5-ГМФ (Y_{HMF}) та сумарний масовий вихід легких продуктів перетворення (Y_{light}). Для оцінки дисперсії відтворюваності в кожній точці факторного простору було проведено два паралельних досліди. За результатами обробки експериментальних даних одержано рівняння регресії у кодованих значеннях змінних у вигляді: $Y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2$, де b_0, b_1, b_2, b_{12} – відповідні розраховані коефіцієнти. Побудовано поверхні відгуку Y_{HMF} та Y_{light} .

На основі одержаних результатів у 2020-2021 рр. опубліковано 6 статей (2 - у журналах Q2, 2 - у виданнях Q3 (Scopus), 2 – в українських фахових виданнях) та тези 5 доповідей; 1 статтю прийнято до друку (Q3), 1 - подано до редакції (Q2); підготовано два проміжних звіти та заключний науковий звіт.

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

У результаті виконання проєкту у 2021 році вперше одержано дані відносно активності та селективності цеолітовмісних каталізаторів на основі природних цеолітних порід Закарпаття та каоліну у процесах перетворення глюкози/фруктози, зокрема, при використанні 10-20 % їх розчинів. Проведені досі дослідження було сконцентровано на перетворенні малоконцентрованих розчинів вуглеводів виключно на синтетичних цеолітах.

Цеолітовмісні каталізатори, що синтезовані в процесі виконання, у порівнянні з існуючими гомогенними аналогами є більш екологічними як при одержанні, так і при застосуванні, а порівняно із твердими аналогами працюють при вищих концентраціях глюкози та одержані на основі дешевших природних матеріалів.

Кращі результати опубліковані у виданнях доступних для світової спільноти.

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

Проєкт присвячено фундаментальним дослідженням.

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

У результаті виконання проєкту у 2021 р. вперше одержано експериментальні дані щодо активності та селективності каталізаторів на основі природних цеолітних порід Закарпаття та каоліну Просянівського родовища Дніпропетровської обл. у перетворенні глюкози/фруктози до 5-гідроксиметилфурфуролу, встановлено вплив термopарообробки та деалюмінування кислотами на текстурні та кислотні властивості каталізаторів. Показано можливість одержання на основі природної сировини каталізаторів співмірних за ефективністю із синтетичними аналогами. Отримані результати будуть корисними при подальшому пошуку та виборі найефективніших каталізаторів переробки як біосировини, так і сировини вуглеводневого походження.

Нові експериментальні результати та знання можуть бути використані в лекційних курсах при підготовці аспірантів ІБОНХ ім. В.П.Кухаря НАН України та студентів кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «КПІ ім. І.Сікорського».

Анотований звіт не містить відомостей заборонених до відкритого опублікування.

Науковий керівник Проєкту

Завідувач відділу, д.х.н.

 Любов ПАТРИЛЯК