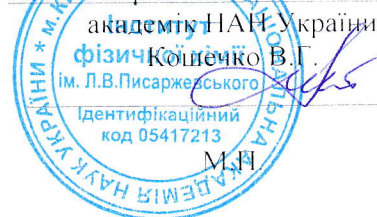


ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор Інституту фізичної хімії ім.
Л.В.Писаржевського НАН України



АНОТОВАНИЙ ЗВІТ

про виконану роботу у 2021 році в рамках реалізації проєкту
із виконання наукових досліджень і розробок

Дизайн та розробка цеоліт- та нановуглець-вмісних каталізаторів із покращеним масоперенесенням для новітньої енергетики на основі водню та метанолу

Назва конкурсу: Підтримка досліджень провідних та молодих учених
Ресстраційний номер Проєкту: 2020.02/0050

Підстава для реалізації Проєкту з виконання наукових досліджень і розробок (ресстраційний номер та назва Проєкту) № 2020.02/0050

Дизайн та розробка цеоліт- та нановуглець-вмісних каталізаторів із покращеним масоперенесенням для новітньої енергетики на основі водню та метанолу

Рішення наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця конкурсу Підтримка досліджень провідних та молодих учених протокол від «30» жовтня 2020 року № 32

1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Загальна тривалість виконання Проєкту: 2020 – 2022 роки

Тривалість виконання Проєкту у 2021 році:

Початок – 14 травня 2021 року;

Закінчення – 15 грудня 2021 року.

Загальна вартість Проєкту, грн. 9 395 400,00

Вартість Проєкту по роках, грн.:

1-й рік 1 150 000,00

2-й рік 4 745 400,00

3-й рік 3 500 000,00

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту залучено 7 виконавців, з них:

доктори наук 2;

кандидати наук 3;

інші працівники 2

Інформація про виконавців (авторів) Проєкту (в тому числі особи, які залучені до виконання Проєкту за трудовим договором або угодою цивільно-правового характеру: ПІБ, основне місце роботи, посада, науковий ступінь).

Абакумов Олександр Олександрович

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

Молодший науковий співробітник

Бичко Ігор Богданович
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
Науковий співробітник
Кандидат хімічних наук

Жох Олексій Олексійович
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
Науковий співробітник
Кандидат хімічних наук

Карпенко Оксана Сергіївна
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
Провідний інженер

Ситник Дмитро Олексійович
Інститут математики НАН України
Старший науковий співробітник
Кандидат фізико-математичних наук

Стрижак Петро Євгенович
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
Завідувач відділу
Доктор хімічних наук

Трипольський Андрій Іккієвич
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
Старший науковий співробітник
Доктор хімічних наук

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

Грантоотримувачем є Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України. Виконання проєкту не передбачає залучення організацій-субвиконавців.

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. Мета Проєкту

Метою проєкту є розробка цеоліт- та нановуглець-вмісних каталізаторів перетворення метанолу до диметилового ефіру та процесів гідрування/дегідрування, які характеризуються підвищеною продуктивністю.

4.2. Основні завдання Проєкту

Основними завданнями проєкту є визначення залежності каталітичних властивостей вуглецевих наноматеріалів та композитів на основі цеоліту ZSM-5 і оксиду алюмінію, від їх структурних характеристик та створення підходів щодо отримання нових каталізаторів з підвищеною активністю та стабільністю у реакціях гідрування, дегідрування та перетворення метанолу.

4.3. Детальний зміст Проєкту:

- Сучасний стан проблеми
Дослідження, реакцій гідрування показали можливість активації водню графенвмісними композитними матеріалами. Отриманий результат став поштовхом для появи нових робіт, що

присвячені гідруванню різних органічних субстратів на вуглецевих наноматеріалах. Показано, що зміна режиму дифузії реагентів у зерні каталізатора з нормального на аномальний, дозволить суттєво підвищити продуктивність таких каталізаторів.

- **Новизна Проєкту**

Буде запропоновано нові шляхи підвищення продуктивності гетерогенно-каталітичних процесів. Згідно з одним із шляхів передбачається досягти збільшення ефективності процесу шляхом використання компонентів каталізатора із підвищеною каталітичною активністю. Інший шлях передбачає підвищення ефективності, що базується на застосуванні явища аномальної дифузії реагенту в зерні каталізатора.

- **Методологія дослідження**

Вуглецеві наноматеріали буде синтезовано за відпрацьованими раніше методиками. Дослідження каталітичної активності буде проводитись у стаціонарних та нестаціонарних режимах. Квантово-хімічні розрахунки буде проведено з використанням модуля US GAMESS. Дослідження аномальної дифузії базується на описі експериментальних даних зміни кількості речовини у пористому тілі в часі на підставі рішень рівнянь звичайної та аномальної дифузії, одержаних за початкових та граничних умов, що відповідають експериментальній конфігурації.

5. ОТРИМАНІ НАУКОВІ АБО НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ в поточному році/в рамках реалізації Проєкту, зокрема:

В рамках виконання проєкту виконано всі поставлені завдання етапу виконання проєкту та досягнуто всіх індикаторів виконання.

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

В результаті виконання етапу проєкту вивчено активність синтезованих цеоліт-вмісних каталізаторів у процесі перетворення метанолу до диметилового ефіру в залежності від концентрації реагенту, об'ємної швидкості потоку та розміру зерна каталізатора. Встановлено кінетичну та дифузійні області перебігу процесу перетворення метанолу на синтезованих цеолітвмісних каталізаторах. Показано, що на зернах каталізаторів діаметром менше 0,5 мм швидкість процесу утворення диметилового ефіру з метанолу перебігає в кінетичній області, на зернах каталізаторів діаметром більше 2 мм за температур до 250⁰C швидкість процесу утворення диметилового ефіру з метанолу гальмується внутрішньою дифузією реагентів в порах каталізатора. Встановлено концентраційну залежність активності каталізаторів на основі цеоліту ZSM-5 та оксиду алюмінію у процесі конверсії метанолу до диметилового ефіру. Виявлено вплив води на швидкість утворення диметилового ефіру. Розроблено кінетичні моделі процесу перетворення метанолу в диметиловий ефір на синтезованих цеолітвмісних каталізаторах на основі формалізмів Ленгмюра-Хіншельвуда та Ілі-Ріділа. Експериментальна перевірка розроблених моделей виявила, що тільки кінетика Ленгмюра-Хіншельвуда повністю описує експериментальні данні, Показано, що процес синтезу диметилового ефіру може відбуватись як за асоціативним, так і за дисоціативним механізми.

Визначено активність синтезованих нановуглецевих та нановуглецьвмісних каталізаторів у процесі гідрування етилену в залежності від температури, концентрації реагентів та об'ємної швидкості потоку. Показано, що каталітична активність зразків з нанесеним ВОГ на оксид алюмінію зменшується зі збільшенням вмісту нанесеного ВОГ Виявлено вплив спіловеру водню

з нанесеного ВОГ на носій на перебіг процесу гідрування. Показано, що швидкість поверхневої міграції водню зменшується в ряду: $Al_2O_3 > MgO > SiO_2 > Ca$ акт. Встановлено, що збільшення концентрації ефірних та гідроксильних груп на поверхні ВНТ та ВОГ призводить до збільшення концентрації активних центрів реакції гідрування ацетилену. Дослідження процесу гідрування ацетилену молекулярним воднем на різних зразках ВОГ дозволило запропонувати структуру активних центрів адсорбції водню та ацетилену на поверхні ВНТ та ВОГ. Утворення метану в реакції гідрування ацетилену перебігає внаслідок адсорбції молекули C_2H_2 на окремому типі активних центрів. Досліджено температурні та концентраційні залежності швидкості гідрування ацетилену на вуглецевих нанотрубках та на зразках відновленого оксиду графену.

Досліджено каталітичні властивості зразків відновленого оксиду графену в реакції дегідрування етану та пропану. Продуктами дегідрування етану були етилен, метан та водень. Вуглеводневими продуктами перетворень пропану є пропілен, етан, етилен та метан. На підставі аналізу температурних та концентраційних залежностей швидкості дегідрування етану та пропану на вуглецевих нанотрубках та на зразках відновленого оксиду графену встановлено, що збільшення латеральних розмірів частинок, вмісту дефектів ґратки, вмісту пірольних та піразольних груп, а також зменшення вмісту піридинових та кисневмісних груп в структурі вуглецевих наноматеріалів призводить до збільшення їх каталітичної активності та селективності за ненасиченими вуглеводнями. Таким чином, для підвищення каталітичної активності ВОГ в реакції гідрування етилену необхідно оптимізувати вміст ефірних та гідроксильних груп, мінімізувати вміст карбонільних груп та піридинових циклів, збільшити вміст пірольних груп.

З метою пошуку структури перехідного стану та енергії активації адсорбції етилену на молекулі фулерену розраховано рівноважну просторову будову передреакційного комплексу та комплексу продуктів реакції. Методом DFT (B3LYP, 6-31G(d, p)) з урахуванням дисперсійної поправки Грімме виконані квантовохімічні розрахунки по пошуку оптимальної будови молекули фулерену C_{60} в різних мультиплетних станах та рівноважної структури відповідних адсорбційних комплексів, а також розрахунку енергії їхнього утворення. На підставі моделювання альтернативних процесів фізичної та дисоціативної адсорбції етилену на фулерені C_{60} методом DFT виявлено новий шлях активації молекули етилену. Встановлено значення енергій адсорбції етилену на різних ділянках фулерену C_{60} . Проведені квантовохімічні розрахунки методом теорії функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом довели, що ацетилен різним чином адсорбується на фулеренах C_{60} та C_{70} . Адсорбція ацетилену на фулерені C_{60} відбувається недисоціативно з утворенням С-С зв'язків між атомами вуглецю ацетилену та фулерену. Адсорбція ацетилену на фулерені C_{70} відбувається як дисоціативно з утворенням С-С зв'язків між атомами вуглецю ацетилену та фулерену та відривом від ацетилену атому водню, який приєднується до сусіднього з центром адсорбції атому вуглецю фулерену, так і недисоціативно з розривом зв'язку С-С фулерену та утворенням спільної спряженої системи

Встановлено режим транспорту метанолу у зерні цеолітвмісних каталізаторів методом дифузійної комірки. Розроблено чисельну схему аналізу експериментальних даних транспорту метанолу у цеолітвмісних каталізаторах. На підставі дослідження масопереносу метанолу у порах каталізаторів з різним співвідношенням цеоліту H-ZSM-5 та оксиду алюмінію встановлено, що масоперенос метанолу у каталізаторах є аномальним та описується рівнянням дифузії з дробовою похідною за часом, що може бути обумовлено різним часом утримання молекул метанолу на адсорбційних центрах каталізатора. Дослідження масопереносу метану у порах каталізаторів на основі цеоліту H-ZSM-5 та оксиду алюмінію з різною пористою будовою встановлено дали змогу зробити висновок про те, що дифузія метану у каталізаторах є молекулярною та описується

рівнянням другого закону Фіка, що є свідченням того, що показник дробової розмірності є індивідуальною характеристикою для кожної комбінації пористого тіла та дифузату.

За результатами виконання проекту в поточному році підготовано два наукових звіти про проміжні результати реалізації проекту, оформлені відповідно до ДСТУ 3008:2015 «Інформація та документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура та правила оформлювання», опубліковано 9 статей, опубліковано тези 9 доповідей, підготовлено та направлено до друку 3 статті.

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

Проект не передбачає створення науково-технічної продукції.

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

Проект не передбачає проведення прикладних наукових досліджень і науково-технічних розробок.

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

Одержані нові знання щодо каталітичних властивостей матеріалів на основі нановуглецевих структур та кінетичних особливостей реакцій, що каталізуються такими структурами, знайдуть своє широке використання при створенні нових каталізаторів та проектуванні хімічних процесів та апаратів.

Примітка: Анотований звіт не містить відомостей, заборонених до відкритого опублікування

Науковий керівник Проекту

чл.-кор. НАН України
Стрижак П.Є.

