

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор Інституту фізичної хімії
ім. Л.В. Писаржевського НАН України
академік НАН України
Вячеслав Кошечко



АНОТОВАНИЙ ЗВІТ
про виконану роботу у 2021 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»
Ресстраційний 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 30 квітня 2021 року № 79/02/0335

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

Загальна тривалість виконання проєкту 2020 рік – 2022 рік
Тривалість виконання Проєкту у 2021 році
Початок – 30 квітня 2021 року

Закінчення – 15 грудня 2021 року

Загальна вартість Проєкту, грн. 3374600 (три мільйони триста сімдесят чотири тисячі шістсот)

Вартість Проєкту по роках, грн.:

1-й рік 450000 (чотириста п'ятдесят тисяч)

2-й рік 1424600 (один мільйон чотириста двадцять чотири тисячі шістсот)

3-й рік 1500000 (один мільйон п'ятсот тисяч)

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту залучено 4 виконавців, з них:

доктори наук 1;

кандидати наук 3;

інші працівники 0.

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

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. Мета Проєкту (до 200 знаків)

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

4.2. Основні завдання Проєкту (до 400 знаків)

- з'ясування умов темплатного одержання цирконій-алюмосилікатних цеолітів, основних ієрархічних цеолітів та їх композитів;
- встановлення залежності між будовою і каталітичними властивостями одержаних матеріалів у реакціях синтезу цінних органічних сполук з відновлювальної сировини (реакція епоксидів з вуглекислим газом з утворенням циклічних карбонатів, перетворення фурфуролу в γ -валеролактон).

4.3. Детальний зміст Проєкту:

- Сучасний стан проблеми (до 400 знаків)

Зважаючи на очевидність наслідків глобального потепління, важливим завданням є пошук нуль вуглецевих 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 їх композитів, 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 їх композитів, характеристикацію одержаних матеріалів 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)

Вперше досліджено каталітичні властивості матеріалів MWW з регульованими текстурними характеристиками (тримірний MCM-22 і шаруваті MCM-36, MCM-56 матеріали) та різним відношенням Si/Al (12 – 35), а також комерційного цеоліту beta, у реакції Прінса–Фріделя–Крафтса між альдегідом (бутаналь або бензальдегід), 3-бутен-1-олом і анізолом. З'ясовано, що не тільки висока концентрація кислотних центрів, але і їх підвищена доступність є ключовими факторами, що забезпечують підвищену активність мікро-мезопористого MCM-36 (конверсія – 82 %, селективність за 4-арилтетрагідропіранами – 50 %) за умови використання об'ємного альдегіду (бензальдегіду) як субстрату.

Каталітичну активність ієрархічних цеолітів, що складаються з частинок beta, та мікро-мезопористих матеріалів на основі золю-прекурсорів beta досліджено в реакції ізомеризації епоксиду α -пінену (130 °C, розчинник – N,N-диметилацетамід). Найбільш цінними продуктами реакції є *транс*-карвеол та камфоленовий альдегід. Найвищу активність в цій реакції (з точки зору частоти оборотів TOF) продемонстрували ієрархічні цеоліти beta з міжчастинковою мезопористістю, що характеризуються найбільшою часткою кислотних центрів Бренстеда середньої сили та сильних (73 %), у порівнянні з іншими одержаними матеріалами (52 – 67 %), а також підвищеним відношенням кислотних центрів Бренстеда та Льюїса (КЦБ/КЦЛ = 2). Використання

таких зразків у реакції окиснення фурфуролу пероксидом водню приводить до утворення 2(5H)фуранону (вихід до 50%) і янтарної кислоти (вихід до 35%) як основних C4 продуктів реакції.

Розроблено методи одержання ієрархічних цеолітів та композитів на їх основі із регульованою силою та концентрацією основних центрів та тестовано їх як катализатори в реакції епоксидів з вуглекислим газом.

На прикладі перетворення епоксиду стиролу в 4-феніл-1,3-діоксолан-2-он показано, що темплатвмісні ієрархічні цеоліти проявляють високу каталітичну активність (конверсія епоксиду стиролу 96,0 – 98,7%) та досить високу селективність за цільовим продуктом (43,0 – 82,7%). Основним побічним продуктом реакції є 1-фенілетан-1,2-діол – продукт гідролізу вихідного епоксиду. Селективність катализаторів суттєво зростає при послідовній заміні обмінного аніону в ряду $Cl^- < Br^- < I^-$ (із ~ 60 до 83%).

Морфологія нанокристалів ієрархічних цеолітів впливає на їх каталітичні властивості (конверсія становить 96 – 98,7%, селективність – 43,0 – 82,7%), що обумовлено зміною концентрації поверхневих $-N(R)_3$ груп. Селективність також зростає (із 82,7 до 94,0%) при нейтралізації кислотних центрів Бренстеда в цеолітах шляхом їх нейтралізації розчинами K_2CO_3 .

Для найбільш активного зразка CsAlSi_BEA-np при зростанні температури реакції від 70 до 100 °C конверсія зростає від 70,1 до 98,8% (селективність 99,8%), при 130 °C конверсія досягає 99,9%, проте селективність дещо знижується до 97,3%. Ріст тиску CO_2 в автоклаві від 10 до 30 атм приводить до зростання конверсії від 82,1 до 98,8% при селективності 98,7 та 99,8% відповідно. Оптимальним розчинником є диметилформаїд (конверсія – 98,8%, селективність – 99,8%), при заміні розчинника на діоксан, етанол або толуол конверсія знижується симбатно зменшенню дипольного моменту молекул розчинника та величині розчинності вуглекислого газу до 92,3, 85,6 та 70,3 % відповідно.

Для катализатора на основі ієрархічних цеолітів структурного типу BEA з нанесеними оксидами металів конверсія зростає в ряду $Ca_BEA < Sr_BEA < Cs_BEA < Mg_BEA < Zn_BEA$ (досягаючи максимального значення 69,8%) у відповідності із зміною основності катализаторів та зменшення доступності основних центрів. Селективність утворення 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону є найвищою для Cs-форми (до 88,3%) цеоліту і в дослідженому ряду корелює із силою основних центрів.

Для титаносилікатного цеоліту MTW після 22 год конверсія епоксиду становить 26,0% при 100% селективності за циклічним карбонатом. Після 70 год, конверсія зростає до 99,2%, проте селективність знижується до 90,7%.

При зміні будови вихідного епоксиду, відмічається суттєва залежність каталітичної активності зразка CsAlSi_BEA-np від ступеню нагнітання електронної густини на атомі вуглецю, сусідньому із епоксидним циклом. Зокрема відмічаються високі значення конверсії епоксидів у випадку епоксиду стиролу, фенокси- та хлорометилоксиранів (98,8, 99,9 та 94,1% відповідно).

Частковим деалюмініванням цеолітів beta і USY з їх наступним просоченням спиртовим розчином хлориду цирконію (IV) були одержані цеоліти Zr-Al-beta і Zr-Al-USY з різним відношенням Zr/Al (0,3 – 7,3). З'ясовано вплив складу та кислотності цеолітів на їх каталітичну активність у каскадному перетворенні фурфуролу в γ -валеролактон за атмосферного тиску і температури 117 °C (розчинник – 2-пентанол). Найбільший вихід γ -валеролактону (74 % за 24 год) одержано в присутності Zr-Al-USY (Zr/Al = 2,6), для якого відношення S_B/S_D становить 0,1 (концентрація кислотних центрів Бренстеда – 0,02 ммоль/г, Льюїса – 0,27 ммоль/г).

Опубліковано 2 статті (одну прийнято до друку), тези 11 доповідей, отримано позитивну рецензію на одну статтю, 6 статей направлено до друку. Подано заявку на 1 патент України.

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 катализаторів та їх композитів, 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, а також у висвітленні результатів досліджень у зарубіжних високореєтингових фахових виданнях.

цінних органічних сполук, 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.

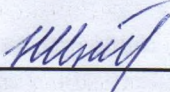
Створені нові нанорозмірні матеріали на основі цеолітів можуть бути використані в сучасній хімічній промисловості, зокрема, індустрії тонкого органічного синтезу фармацевтичних препаратів, а також як високопродуктивні селективні каталізатори процесів багатотоннажного виробництва промислово важливих продуктів (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 ізомеризації, крекінгу, ацилювання тощо).

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

Науковий керівник Проєкту

ст.н.с., д.х.н.

Наталія ЩЕРБАНЬ



ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Завдання: Розробка нових технологій проєкту 2020 рік - 2022 рік

Головний дослідник: Проєкту у 2021 році

Початок: 1-й квартал 2021 року

Стр.: 2

Відомості: 1-й квартал 2021 року

Загальна вартість Проєкту: грн. 349000 (триста сорок тисяч дев'яносто гривень)

Вартість Проєкту за роками:

1-й рік 45000 (чотиридесят п'ять тисяч гривень)

2-й рік 142000 (сто сорок тисяч гривень)

3-й рік 162000 (сто шістьдесят тисяч гривень)

ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

Відомості Проєкту: науковий керівник, д.х.н.

доктор наук

вчений консультант

інші працівники

ІНФОРМАЦІЯ ПРО ГРАМОТНОСТІВ ТА ОРГАНІЗАЦІЮ СУБВКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ