Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0525U000046

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 05-02-2025

Статус: Запланована

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Прудіус Світлана Володимирівна
2. Svitlana V. Prudius

Кваліфікація: к. х. н., с.н.с., 01.04.18

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор наук

Аспірантура/Докторантура: ні

Шифр наукової спеціальності: 02.00.04

Назва наукової спеціальності: Фізична хімія

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 27-02-2025

Спеціальність за освітою: хімія. аналітична хімія

Місце роботи здобувача: Державна організація Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05398131

Місцезнаходження: вул. Генерала Наумова, буд. 13, Київ, 03164, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д.26.210.01

Повне найменування юридичної особи: Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 03291669

Місцезнаходження: вул. Генерала Наумова, буд. 17, Київ, 03164, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Державна організація Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05398131

Місцезнаходження: вул. Генерала Наумова, буд. 13, Київ, 03164, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.15.

Тема дисертації:

1. Синтез і каталітичні властивості змішаних кислотних оксидів на основі елементів III-IV груп.
2. Synthesis and catalytic properties of mixed acidic oxides based on elements of III-IV groups.

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена синтезу складних оксидних композитів на основі елементів III-IV груп для процесів кислотно-основного каталізу, що дозволяє одержати сполуки з підвищеною силою кислотних центрів, включно з суперкислотними, та розробці біфункціональних каталізаторів, здатних одночасно каталізувати як кислотно-основні так і окисно-відновні перетворення C5-C6 карбогідратів і біоспиртів, що є перспективним напрямком для одержання цінних напівпродуктів і продуктів органічного синтезу, які в даний час виробляють з нафти та газу. Показано вплив текстурних і кислотних властивостей WO3/ZrO2 на його каталітичну активність в реакції бензолювання толуолу до метилбензофенону. Запропоновано нову реакцію алкілування ізобутану ізобутанолом для одержання високооктанового моторного палива. Вперше синтезовано висококислотні змішані ZrO2 SiO2 оксиди з природного концентрату циркону з максимальною силою кислотних центрів 11,35. Знайдено, що допування ZrO2 SiO2 іонами алюмінію та олова сприяє

утворенню на поверхні потрійних ZrO2 SiO2 Al2O3 та ZrO2 SiO2 SnO2 змішаних оксидів суперкислотних центрів з H0 = –14,52 та визначено оптимальні концентрації катіонів, які дозволяють одержати змішані оксиди з такою силою кислотних центрів. На основі даних РФЕ-, оптичної та 29Si, 27Al, 119Sn ЯМР спектроскопій запропоновано моделі суперкислотних льюїсівських центрів на поверхні потрійних ZrO2 SiO2 Al2O3 та ZrO2 SiO2 SnO2 оксидів, що включають координаційно ненасичені іони цирконію. Показано, що завдяки високій кислотності змішані оксиди на основі системи ZrO2 SiO2, у тому числі одержані з природного концентрату циркону, є ефективними каталізаторами в такій практично важливій реакції, як конверсія вакуумного газойлю. Запропоновано використовувати потрійні суперкислотні оксиди як гетерогенні каталізатори замість агресивних мінеральних кислот в реакції олігомеризації тетрагідрофурану та конверсії фруктози до левулінової кислоти. На основі механізму взаємодії спиртів з активними центрами оксидів, що містять мідь, розроблено селективний Cu/ZnO-ZrO2-Al2O3 каталізатор для одностадійного процесу одержання етилацетату з біоетанолу. Вперше запропоновано селективний Cu/ZnO-Al2O3 каталізатор для перетворення тетрагідрофурфурілового спирту до □ валеролактону та його подальшого амідування до □ валеролактаму, як прекурсорів для одержання полімерів, що біорозкладаються. Розроблено нові ефективні каталізатори на основі змішаних оксидів, що містять діоксид олова, для одержання етил- і метиллактату з C5-C6 карбогідратів як відновлювальної сировини. Запропоновано схему перетворення фруктози в етиллактат на ізольованих іонах IVSn4+ як кислотних центрах Льюїса. Вперше показано можливість одержання метиллактату та метилгліколяту з ксилози на CeO2 SnO2/Al2O3 каталізаторі в проточному режимі. Ключові слова: змішані оксиди, суперкислоти, оксид цирконію, оксид кремнію, оксид олова, оксид алюмінію, біфункциональні каталізатори, мідьвмісні каталізатори, етилацетат, □ валеролактон, фруктоза, ксилоза, метиллактат.

2. The work is devoted to the development of complex oxide composites based on elements of III-IV groups for acid-base catalysis processes allowing the production of compounds with increased acidic site strength, including superacid sites. The development of bifunctional catalysts capable of simultaneously catalyzing both acid-base and redox transformations of biomass, namely carbohydrates and bioalcohols which is promising route for production of valuable intermediates and products for organic synthesis currently derived from oil and gas. A systematic study of the structural, textural, and acidic characteristics of the surface of WO3/ZrO2 superacid was carried out using modern physicochemical methods. The influence of textural and acidic properties of tungstate-containing zirconium dioxide on its catalytic activity in the benzoylation of toluene to methylbenzophenone was demonstrated. A new reaction of isobutane alkylation with isobutanol to produce high-octane motor fuel was proposed. For the first time, high-acidic mixed ZrO2-SiO2 oxides were synthesized using natural zircon concentrate with a maximum acid site strength of –11.35. It was found that the doping of ZrO2-SiO2 with aluminum and tin ions led to the formation of superacid sites with H0 =–14.52 on the surface of ternary ZrO2-SiO2-Al2O3 and ZrO2-SiO2-SnO2 mixed oxides. The optimal cation concentrations were determined to produce catalysts with such acidic site strength. Based on XPS, UV-Vis and 29Si, 27Al, 119Sn MAS NMR spectroscopy data, models of superacid Lewis sites on the surface of ternary ZrO2-SiO2¬ Al2O3 and ZrO2-SiO2-SnO2 oxides, which include coordinatively unsaturated zirconium ions, were proposed. It was shown that due to their high acidity, mixed oxides based on the ZrO2-SiO2 system, including those obtained from natural zircon concentrate, are effective catalysts in such practically significant reactions as the conversion of vacuum gas oil. The use of ternary superacid oxides as heterogeneous catalysts instead of aggressive mineral acids was proposed for the oligomerization of tetrahydrofuran and conversion of fructose to levulinic acid. Based on mechanism of interaction of alcohols with active sites of copper containing oxides, a selective Cu/ZnO-ZrO2-Al2O3 catalyst was developed for the one-step synthesis of ethyl acetate from bioethanol. A selective Cu/ZnO Al2O3 catalyst was also proposed for the conversion of tetrahydrofurfuryl alcohol to □-valerolactone and its subsequent amidation to □-valerolactam, as precursors for producing biodegradable polymers. New effective catalysts based on mixed oxides containing tin dioxide were developed for the production of ethyl and methyl lactate from C5-C6 carbohydrates as renewable feedstock. A scheme for converting fructose to ethyl lactate on isolated IVSn4+ ions as Lewis acid sites was proposed. For the first time, the possibility of synthesis of methyl lactate and methyl glycolate from xylose on

CeO2-SnO2/Al2O3 catalyst in a flow mode was demonstrated. Keywords: mixed oxides, superacid, zirconium oxide, silicon oxide, tin oxide, aluminum oxide, bifunctional catalysts, copper-containing oxide catalysts, ethyl acetate, □ valerolactone, fructose, xylose, methyl lactate, methyl glycolate.

Державний реєстраційний номер ДіР: 01105U001239 0193U042438 0112U000391

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Нові речовини і матеріали

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Не застосовується

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- 1. Brei, V.V.; Melezhyk, O.V.; Prudius, S.V.; Tel'biz, G.M.; Oranska, O.I. Study of acid site structure on WO3/ZrO2 surface. Adsorption Science & Technology. 2005. 23 (2), 109-114.
- 2. Брей, В.В.; Шистка, Д.В.; Прудиус, С.В. Бензолирование анизола и толуола на суперкислотном WO3/ZrO2 в проточном режиме. Катализ и нефтехимия. 2007, 15, 67-69.
- 3. Шаранда, М.Е.; Брей, В.В.; Прудиус, С.В. Изучение процесса одностадийного получения этилацетата из этанола на Cu/ZnO-ZrO2-Al2O3 катализаторе. Украинский химический журнал. 2008, 74 (12), 74-78.
- 4. Brei, V.V.; Melezhyk, A.V.; Prudius, S.V.; Oranskaya, E.I. Study of surface-bulk distribution of tungsten in WO3/ZrO2 oxides prepared by different methods. Polish J. Chem. 2009, 83 (4), 537-546.
- 5. Brei, V.V.; Melezhyk, A.V.; Prudius, S.V.; Bodul, N.S.; Mutovkin, P.A. Synthesis of mesoporous ZrO2-SiO2 and WO3/ZrO2-SiO2 solid acids. Annales Universitatis Maria Curie-Sklodowska Lublin, Chemia, Sectio AA. 2009, 64, 86-95.
- 6. Криль, А.А.; Прудиус, С.В.; Брей, В.В. Изучение конверсии изобутан-изобутанольной смеси в углеводороды i-C8 на кислотных катализаторах. Катализ и нефтехимия. 2009, 17, 1-3.
- 7. Prudius, S.V.; Melezhyk, A.V.; Brei, V.V. Synthesis and catalytic study of mesoporous WO3-ZrO2-SiO2 solid acid. Studies in Surface Science and Catalysis. 2010, 175, 233-236.
- 8. Брей, В.В.; Бодюл, Н.С.; Прудиус, С.В.; Шистка, Д.В. Олигомеризация тетрагидрофурана на твердых кислотных катализаторах. Хімічна промисловість України. 2010, 3, 19-21.
- 9. Прудиус, С.В. Синтез мезопористого кислотного оксида ZrO2-SiO2. Катализ и нефтехимия. 2010, 18, 1-5.
- 10. Фесенко, А.В.; Дацюк, Ю.И.; Прудиус, С.В.; Сонцев, В.М.; Брей, В.В. Прямой синтез бутилбутирата из н-бутанола на Cu-Pd/ZnO-ZrO2-Al2O3 катализаторе. Украинский химический журнал. 2010, 76 (7), 40-43.
- 11. Brei, V.V.; Prudius, S.V.; Lozhechnik, I.I.; Oranskaya, E.I.; Shistka, D.V. Mixed amphoteric oxide ZrO2-Al2O3 as catalyst for the conversion of 2-methyl-3-butyn-2-ol. Theoretical and Experimental Chemistry. 2011, 47 (3), 188-191.
- 12. Прудиус, С.В. Влияние условий синтеза и концентрации вольфрама на свойства кислотного оксида WO3/ZrO2-SiO2. Катализ и нефтехимия. 2012, 20 (1), 131-134.
- 13. Брей, В.В.; Варварин, А.М.; Прудиус, С.В. Селективная конверсия тетрагидрофурфурилового спирта в □-валеролактон на Cu/ZnO-Al2O3 катализаторе. Катализ и нефтехимия. 2013, 22, 10-13.
- 14. Брей, В.В.; Исмаилов, Э.Г.; Иньшина, Е.И.; Мамедова, Т.М.; Прудиус, С.В. Сравнительное тестирование цеолитных Омникат-210П, Цеокар-600 катализаторов и кислотного ZrO2-SiO2 оксида в крекинге вакуумного газойля. Катализ и нефтехимия. 2013, 22, 14-18.
- 15. Брей, В.В.; Варварін, А.М.; Прудіус, С.В. Амідування □-валеролактону на мідьвмісних каталізаторах. Катализ и нефтехимия. 2014, 23, 1-5.
- 16. Брей, В.В.; Варварін, А.М.; Прудіус, С.В. Селективна конверсія тетрагідрофурфурилового спирту у □-валеролактон та його амідування у □-валеролактам на Cu/ZnO-Al2O3 каталізаторі. Хімічна промисловість України. 2016, 132 (1), 7-12.

- 17. Brei, V.V.; Varvarin, A.M.; Prudius, S.V. Selective dehydrogenation of tetrahydrofurfuryl alcohol into □-valerolactone and its amidation to □-valerolactam over Cu/ZnO-Al2O3 catalyst. Chemistry, physics and technology of surface. 2016, 7 (4), 395-404.
- 18. Prudius, S.; In'shina, O.; Khomenko, K.; Popov, V.; Brei, V. Study of vacuum gasoil cracking over high-acid ZrO2–SiO2 mixed oxides. Norwegian Journal of development of the International Science. 2018, 2 (16), 13-19.
- 19. Прудіус, С.В.; Вислогузова, Н.М.; Брей, В.В. Конверсія D-фруктози в етиллактат на SnO2-вмісних каталізаторах. Хімія, фізика та технологія поверхні. 2019, 10 (1) 67-74.
- 20. Prudius, S.V.; Hes, N.L.; Brei, V.V. Conversion of D-Fructose into Ethyl Lactate Over a Supported SnO2–ZnO/Al2O3. Colloids Interfaces. 2019, 3 (16), 1-8.
- 21. Прудіус, С.В.; Гес, Н.Л.; Трачевський, В.В.; Брей, В.В. Синтез та вивчення нового суперкислотного ZrO2–SiO2–SnO2 оксиду. Доповіді НАН України. 2019, 11, 73-80.
- 22. Прудіус, С.В.; Гес, Н.Л.; Милін, А.М.; Брей, В.В. Конверсія фруктози в метиллактат на SnO2/Al2O3 каталізаторі в проточному режимі. Каталіз та нафтохімія. 2020, 30, 43-47.
- 23. Prudius, S.V.; Hes, N.L.; Mylin, A.M.; Brei, V.V. Continuous conversion of fructose into methyl lactate over SnO2-ZnO/Al2O3 catalyst. Journal of Chemistry and Technologies. 2021, 29 (1), 1-9.
- 24. Prudius, S.V.; Hes, N.L.; Trachevskiy, V.V.; Khyzhun, O.Yu.; Brei, V.V. Superacid ZrO2–SiO2–SnO2 mixed oxide: synthesis and study. Chemistry and Chemical Technology. 2021, 15 (3), 336–342.
- 25. Трачевський, В.В.; Прудіус, С.В.; Милін, А.М. Структурно-функціональна самоорганізація системи ZrO2–SiO2:Sn(IV). Український хімічний журнал, 2021, 87 (12), 121-136.
- 26. Prudius, S.V.; Hes, N.L.; Inshina, O.I.; Khyzhun, O.Yu. Synthesis and investigation of ZrO2-SiO2 oxide alloyed with Sn(IV) ions. Materials Science, 2022, 58 (1), 80-88.
- 27. Inshina, O.I.; Prudius, S.V.; Brei, V.V. Superacid L-sites on the surface of ternary ZrO2-SiO2-Al2O3 and ZrO2-SiO2-SnO2 oxides Theoretical and Experimental Chemistry. 2022, 58 (4) 269-275.
- 28. Hes, N.L.; Mylin, A.M.; Prudius, S.V. Catalytic production of levulinic and formic acids from fructose over superacid ZrO2–SiO2–SnO2 catalyst. Colloids Interfaces. 2022, 6 (1), 4.
- 29. Brei, V.V.; Levytska, S.I.; Prudius, S.V. To the question of oxidation on the surface of oxides: temperature-programmed oxidation of cyclohexanol. Каталіз та нафтохімія. 2022, 33, 1-9.
- 30. Hes, N.L., Mylin, A.M. & Prudius, S.V. Catalytic Conversion of Dihydroxyacetone to Methyl Lactate Over SnO2/Al2O3 Catalysts. Theor Exp Chem 2023, 59, 302–306.
- 31. Prudius, S.V.; Hes, N.L.; Zhuravlov, A.Yu.; Brei, V.V. Oxidation of xylose – methanol mixture into methyl lactate and methyl glycolate over CeO2–SnO2/Al2O3 catalyst. Хімія, фізика та технологія поверхні. 2024, 15 (3), 340-348.
- 1. Брей, В.В.; Мележик, О.В.; Прудіус, С.В.; Бодюл Н.С. Спосіб одержання змішаного оксиду цирконію та кремнію. Патент України на корисну модель № u200804472, опубл. 25.11.2008, бюл. № 22. – 6 с.
- 2. Брей, В.В.; Прудіус, С.В.; Варварін, А.М. Спосіб одержання □-валеролактону на твердому Cu-вмісному каталізаторі. Патент України на корисну модель № u201410420, опубл. 10.02.2015, бюл. №3. – 6 с.
- 3. Брей, В.В.; Прудіус, С.В.; Іньшина, О.І.; Хоменко, К.М. Спосіб одержання цирконійсилікатного каталізатора крекінгу газойлю. Патент України на корисну модель № u201604724, опубл. 12.12.2016, бюл. №23. – 8 с.
- 4. Брей, В.В.; Щуцький, І.В.; Шаранда, М.Є.; Прудіус, С.В. Спосіб одержання етилацетату. Патент України №116827, опубл. 10.05.2018 бюл. № 9. – 7 с.
- 5. Гес, Н.Л.; Прудіус, С.В.; Брей, В.В. Спосіб одержання метиллактату з фруктози. Патент України №128002, опубл. 06.03.2024, бюл. № 10. – 6 с.

Наукова (науково-технічна) продукція: матеріали

Соціально-економічна спрямованість: збільшення обсягів виробництва; економія енергоресурсів; економія матеріалів; підвищення продуктивності праці

Охоронні документи на ОПІВ:

Винаходи, корисні моделі, промислові зразки

1. Брей, В.В.; Мележик, О.В.; Прудіус, С.В.; Бодюл Н.С. Спосіб одержання змішаного оксиду цирконію та кремнію. Патент України на корисну модель № u200804472, опубл. 25.11.2008, бюл. № 22. – 6 с. 2. Брей, В.В.; Прудіус, С.В.; Варварін, А.М. Спосіб одержання п-валеролактону на твердому Cu-вмісному каталізаторі. Патент України на корисну модель № u201410420, опубл. 10.02.2015, бюл. №3. – 6 с. 3. Брей, В.В.; Прудіус, С.В.; Іньшина, О.І.; Хоменко, К.М. Спосіб одержання цирконійсилікатного каталізатора крекінгу газойлю. Патент України на корисну модель № u201604724, опубл. 12.12.2016, бюл. №23. – 8 с. 4. Брей, В.В.; Щуцький, І.В.; Шаранда, М.Є.; Прудіус, С.В. Спосіб одержання етилацетату. Патент України №116827, опубл. 10.05.2018 бюл. № 9. – 7 с. 5. Гес, Н.Л.; Прудіус, С.В.; Брей, В.В. Спосіб одержання метиллактату з фруктози. Патент України №128002, опубл. 06.03.2024, бюл. № 10. – 6 с.

Впровадження результатів дисертації: Планується до впровадження

Зв'язок з науковими темами: 0117U002158 0122U000237

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Патриляк Любов Казимирівна

2. Liubov K. Patryliak

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.13

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 03563790

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, буд. 1, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Іщенко Олена Вікторівна

2. Olena V. Ishchenko

Кваліфікація: д.х.н., професор, 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, Київ, 01033, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Трипольский Андрій Іккійович
2. Trypolskyi I. Andrii

Кваліфікація: д.х.н., старший науковий співробітник, 02.00.15

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417213

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 31, Київ, 03028, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Картель Микола Тимофійович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Картель Микола Тимофійович
Відповідальний за підготовку облікових документів	Дацюк Андрій Михайлович
Реєстратор	УкрІНТЕІ

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності

Юрченко Тетяна Анатоліївна