Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0421U102954

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 03-06-2021

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Конишева Катерина Михайлівна
2. Konysheva Kateryna Mykhailivna

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: кандидат наук

Аспірантура/Докторантура: так

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: 13-05-2021

Спеціальність за освітою: хімія

Місце роботи здобувача: Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського Національної Академії Наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417213

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

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 26.190.01

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського Національної Академії Наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417213

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

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

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

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського Національної Академії Наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417213

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

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського Національної Академії Наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417213

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

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31.15

Тема дисертації:

1. Одержання, структура, кислотні та каталітичні властивості Al-, Ga- та B-силікатних ієрархічних цеолітів

2. Preparation, structure, acid and catalytic properties of Al-, Ga- and B-silicate hierarchical zeolites

Реферат/анотація:

1. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського, Національна академія наук України, Київ, 2021. Дисертація присвячена дослідженню впливу структури темплату та складу реакцій-них середовищ на напрямок кристалізації ієрархічних Al-, Ga- та B-силікатних цеолітів, їх морфологію, адсорбційні та кислотні властивості, а також вивченню їх каталітичних влас-тивостей в реакціях дегідратації заміщених інденолів, гідроізомеризації н-гексану, віднов-лення оксидів азоту пропеном або монооксидом вуглецю, а також анелюваннння нафтолу. У роботі синтезовано ієрархічні Al-, Ga- та B-силікатні цеоліти структурних типів MOR, BEA, MFI та MTW із морфологією наностержнів, нанолистів або близьких до сфе-ричних наночасток різного хімічного складу, методом низькотемпературної адсорбції азо-ту охарактеризовано особливості їх пористої структури, сукупністю незалежних фізико-хімічних методів детально досліджено тип, концентрацію та силу кислотних центрів. Сформульовано критерії відбору органічних ПАР з гідрофільними ділянками різної будови, як потенційних структуро- спрямовуючих агентів (ССА), здатних промотувати кристалізацію ієрархічних цеолітів. Залежно від будови гідрофільної частини ССА та алкі-льного містка напрямок кристалізації симбатно із вмістом джерела алюмінію в РС зміню-ється в послідовності MFI □ MOR або MTW □ BEA □ MOR (для цеолітів типу MTW утворюються наноголки, для MFI – нанолисти, для BEA та MOR можливе утворення двох типів кристалів: нанолистів або наночасток і нанолистів або наностержнів відповідно). Запропоновано схему, що ґрунтується на принципі балансу зарядів між цеолітною ґраткою та ССА, яка пояснює вплив співвідношення Si/E в реакційній суміші та будови гідрофільної частини ССА (через утворення та обмеження росту зародка цеолітної струк-тури з певною топологією) на морфологію нанокристалітів ієрархічних цеолітів. Встановлено, що сила кислотних центрів Бренстеда є найвищою для цеоліту морде-ніт (до pKa = 3,6), для решти – зростає в ряду BEA < MFI < MTW і корелює із середнім значенням співвідношення Si/Al. Показано зменшення середнього значення сили кислот-них центрів Бренстеда (зростання pKa на 0,4 – 0,9) для цеолітів із морфологією нанолистів, порівняно з ізоструктурними аналогами з морфологією наностержнів (MOR) або наночас-ток (BEA). Al-, Ga- та B-силікатні ієрархічні цеоліти структурних типів MOR, BEA, MFI та MTW з морфологією наностержнів, нанолистів або наночасток є активними та високоселе-ктивними каталізаторами дегідратації заміщених інденолів в м’яких умовах (вихід цільо-вого продукту 97–99%), Al-силікатні цеоліти проявляють набагато вищу каталітичну акти-вність в реакції анелювання 2-нафтолу метилбут-3-ен-2-олом, порівняно із комерційними каталізаторами на основі промислових цеолітів, а з нанесеними наночастинками нікелю – високу селективність в процесі гідроізомеризації лінійного гексану (~ 70% при температурі 275 °C, та 20% за найбільш цінним продуктом 2,2-диметилбутаном). Ключові слова: Ієрархічні Al-, Ga та B-силікатні цеоліти, MOR, BEA, MFI, MTW, структуро-спрямовуючі агенти, морфологія нанокристалів, наночастки, нанолисти, нанос-тержні, пористість, кислотність, дегідратація інденолів, гідроізомеризація н-гексану, ане-лювання нафтолу.

2. Thesis for the degree of a Candidate of Chemical Sciences in specialty 02.00.04 "Physical chemistry". – L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021. The thesis is devoted to the study of influence of template structure and composition of reaction mixture, in particular ratio of framework-forming elements (Si4+, Al3+, Ga3+ and B3+) on crystallization direction of hierarchical Al-, Ga- and B-silicate zeolites, their morphology, adsorption and acidic properties, as well as catalytic activity in the reactions of dehydration of substituted indenols, hydroisomerization of n-hexane, reduction of nitrogen oxides by propene or carbon monoxide, and the annealing of naphthol. Hierarchical Al-, Ga- and B-silicate zeolites of structural types MOR, BEA, MFI and MTW with morphology of nanorods, nanosheets or approximate to spherical nanoparticles and different chemical composition are obtained. Peculiarities of their porous structure are characterized with number of independent physicochemical methods. The criteria for selection of organic surfactants with hydrophilic part of different structure as potential structural-directing agents (SDA) admissible of promoting the crystallization of hierarchical zeolites of different topology from Al-, Ga- and B-silicate reaction mixture (RM) of different composition are formulated. Depending on the structure of the hydrophilic part of the SDA and the alkyl chanes, the crystallization direction of zeolites symbatically with the content of the aluminum source in the RM varies in the range MFI □ MOR or MTW □ BEA □ MOR. The formation of two types of crystals for zeolites BEA and MOR is

possible: nanolayers or nanoparticles and nanolayers or nanorods, respectively. Studies by SEM and HRTEM methods have shown that the morphology of zeolite crystals is determined by the type of using template, in particular for SDAs with 4 or more quaternary nitrogen atoms leads to formation of crystals with nanorods morphology (D ~ 10 nm) with channels in axial direction. In turn, MOR samples of zeolites obtained using templates containing 2 – 3 quaternary nitrogen atoms have a morphology of nanosheets with a thickness of about 1.5 – 2 nm. The using of polycationic organic compounds with alkylpiperidine chains as SDA leads to formation of lamellar zeolites with the BEA topology. A scheme based on charge matching between the zeolite framework and the SDA molecules is proposed, which explains the influence of the Si/E ratio in the reaction mixture and the structure of the hydrophilic part of SDA (due to the formation of zeolite structure with a certain topology) on the morphology of hierarchical nanocrystallites. In case of the balance achieving the hydrophilic part of the SDA located inside the seed of nanocrystals, hydrophobic tails restricts the crystals growth in the axial direction, and leads to growth in the planar direction and forms nanosheets morphology. In charge disbalance, SDA molecules are localized outside the crystals on planes with a high density of T-atoms, resulting in the growth of crystals in the axial direction and forms nanorods morphology. The decrease in the average value of the strength of Brønsted acid centers (increase in pKa by 0.4 – 0.9) for zeolites with nanosheets morphology compared to isostructural analogues with nanorods (MOR) or nanoparticles (BEA) morphology, which may be due to changes in local environment of acid centers, primarily a decrease in the valence angles of bridging □Al–O(H)–Si□ groups due to decrease in the flexibility of the zeolite framework in the near-surface zone of nanosheets. The obtained zeolite materials were tested as catalysts for the processes of dehydration of substituted indenols, hydroisomerization of n-hexane, and annulation of naphthol. Al-, Ga- and B-silicate hierarchical zeolites of structural types MOR, BEA, MFI and MTW with morphology of nanorods, nanolayers or nanoparticles, due to the presence of optimal strength of Brønsted acid centers are active and highly selective catalysts for dehydration in the mild conditions (yield of the target product 97 – 99%). Hierarchical zeolites of structural types MOR, BEA, MFI of different morphology with supported nickel nanoparticles show high selectivity in the process of hydroisomerization of linear hexane (~ 70% at 275 °C, and 20% for the most valuable product 2,2-dimethylbutane), which allows us to consider them as promising catalysts for this reaction. The priority and novelty of the proposed method of obtaining catalysts based on hierarchical zeolites for substituted indenols dehydration are protected by the patent of Ukraine. Keywords: Hierarchical Al-, Ga and B-silicate zeolites, MOR, BEA, MFI and MTW, structure-directing agents, morphology of nanocrystals, nanoparticles, nanosheets, nanorods, porosity, acidity, indenols dehydration, n-hexane hydroisomerization, 2-naphthol annulation.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:

Підсумки дослідження:

Публікації:

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Швець Олексій Васильович

2. Shvets Oleksii Vasylovych

Кваліфікація: к.х.н., 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Борисенко Микола Васильович

2. Borysenko Mykola Vasylovych

Кваліфікація: к.х.н., 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Патриляк Любов Казимирівна

2. Patryliak Liubov Kazymyrivna

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.13

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Олексенко Людмила Петрівна

2. Oleksenko Ludmila Petrivna

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Рецензенти

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради Кошечко В`ячеслав Григорович

Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні Павліщук Віталій Валентинович

Відповідальний за підготовку облікових документів

Реєстратор

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності



Юрченко Т.А.