Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U002835

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 02-08-2024

Статус: Наказ про видачу диплома

Реквізити наказу МОН / наказу закладу: Наказ №90 від 28.10.2024

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Зікрата Оксана Володимирівна
2. Oksana V. Zikrata

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0003-1429-951X

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: 38898 Хімія

Дата захисту: 10-10-2024

Спеціальність за освітою: 161 Хімічні технології та інженерія

Місце роботи здобувача: 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:

Сектор науки: Академічний

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ДФ 6785

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:

Сектор науки: Академічний

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, Київ, 03028, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Академічний

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.15.27.07, 61.31.55.07

Тема дисертації:

1. Конверсія н- та і-бутанолу на метал-оксидних та цеолітних каталізаторах з одержанням алкенів та вищих спиртів

2. Conversion of n- and i-butanol on metal oxide and zeolite catalysts with the production of alkenes and higher alcohols

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена встановленню зв'язку між фізико-хімічними характеристиками каталітичних систем на основі цеолітів (структурних типів FER, MFI, FAU, BEA) та метал-оксидних композицій (Ca-вмісних гідроксиапатитів, ZnO–MgO(ZrO2)SiO2), зокрема, модифікованих добавками лужно- (Mg та Sr) та рідкісноземельних (РЗЕ: Y, La, Ce) елементів, та їх каталітичними властивостями у процесах перетворення С4-спиртів у цінні хімічні продукти, зокрема лінійні ізомери бутену та 2-етилгексан-1-ол;

визначенню шляхів регулювання таких властивостей. Оскільки наразі немає чіткого уявлення про зв'язок структурних, фізико-хімічних та каталітичних властивостей зазначених систем у процесах перетворення спиртів, що перешкоджає розробленню на їх основі ефективних каталізаторів таких процесів, пошук закономірностей, що дозволять цілеспрямовано регулювати каталітичні характеристики метал-оксидних та цеолітних матеріалів з метою створення каталізаторів отримання лінійних ізомерів бутену та 2-етилгексан-1-олу, що поєднують високі показники селективності, виходу та продуктивності за цільовим продуктом, є актуальною науковою задачею, важливою з практичної точки зору. Об'єктами дослідження були: процес каталітичного перетворення i-BuOH в ізомери бутену у присутності цеолітів структурних типів FER, MFI, FAU, BEA; процес перетворення BuOH в 2-ЕГ у присутності каталітичних систем CaM-ГАП (M = Mg, Sr) та Ca-ГАП/C (C = активоване вугілля марок RWAP 1208, RWAM 1019, БАУ-А, СКТ, ацетиленова сажа, вулканічна сажа марки Vulcan XC-72R, графітові пластівці, мікро- та мезопорувате вугілля); реакція альдольної конденсації етаналю у присутності складних оксидних систем ZnO–MxOy–MgO(ZrO2)SiO2 (M = Y, La, Ce). У дисертаційній роботі розвинуто наукові підходи щодо розроблення цеолітних та складних метал-оксидних каталізаторів для багатостадійних процесів перетворення 2-метилпропан-1-олу до лінійних ізомерів бутену, газофазної конденсації бутан-1-олу з подовженням вуглецевого ланцюга. На основі встановлення зв'язку між фізико-хімічними характеристиками цеолітів різних структурних типів (FER, MFI, FAU, BEA) та метал-оксидних композицій (Ca-вмісних гідроксиапатитів, ZnO–MgO(ZrO2)SiO2), зокрема, модифікованих добавками лужно- (Mg та Sr) та рідкісноземельних (РЗЕ: Y, La, Ce) елементів, та їх каталітичними властивостями, запропоновано шляхи підвищення активності та селективності у процесах отримання лінійних ізомерів бутену з ізобутанолу та 2-етилгексан-1-олу з бутан-1-олу. З'ясовано, що висока селективність щодо лінійних ізомерів бутену у процесі перетворення ізобутанолу, досягнута на цеолітних каталізаторах структурних типів FER (SЛБ = 80 %) та MFI (SЛБ = 37 %), обумовлена наявністю на їх поверхні сильних кислотних центрів Бренстеда (з енергією активації десорбції аміаку Едес □125 кДж/моль). Показано, що цеоліт MFI-40(Si/Al = 40) характеризується найменшою здатністю до адсорбції води, яка є продуктом перетворення ізобутанолу в бутени різної будови, що сприяє більш стабільній роботі зазначеного каталізатора порівняно з цеолітами інших структурних типів, зокрема FER. Встановлено, що заміщення кальцію магнієм у структурі гідроксиапатиту (ГАП) спричиняє зменшення загальної основності поверхні ГАП за рахунок формування Mg-вмісних кислотних центрів Льюїса, що зумовлює збільшення селективності щодо конверсії бутан-1-олу з утворенням 2-ЕГ та підвищення стабільності роботи каталізатора. Показано визначальну роль співвідношення концентрації кислотних та основних центрів, які утворюються на поверхні гібридних систем ГАП/C, в процесі газофазної конденсації бутан-1-олу до 2-етилгексан-1-олу, зокрема встановлено, що збільшення частки сильних основних центрів поверхні сприяє перебігу процесу конденсації бутан-1-олу з подовженням вуглецевого ланцюга. Встановлено, що формування на поверхні складних оксидних систем ZnO–MxOy–MgO(ZrO2)SiO2 (M = Y, La, Ce) кислотних та основних центрів за участю рідкісноземельних елементів, зумовлює підвищення швидкості утворення БД, BuOH та ізомерів бутену, які перебігають через стадію альдольної конденсації етаналю. Показано, що серед цеолітів різних структурних типів (FER, MFI, FAU, BEA) цеоліти MFI (Si/Al = 40) та FER (Si/Al = 10) є найбільш перспективними матеріалами для створення ефективних каталізаторів перетворення i-BuOH у лінійні ізомери бутену. Для процесу перетворення BuOH в 2-ЕГ розроблено каталізатор на основі Ca-вмісного гідроксиапатиту, який забезпечує селективність щодо 2-ЕГ до 77,5 %, а найбільший вихід 2-ЕГ становить 68,3 % (300 °C), та характеризується підвищеною стійкістю до дезактивації.

2. The dissertation is devoted to establish a relationship between the physicochemical characteristics of catalytic systems based on zeolites (structural types FER, MFI, FAU, BEA) and metal oxide systems (Ca-containing hydroxyapatites, ZnO–MgO(ZrO2)SiO2), in particular, modified with additives of alkaline (Mg and Sr) and rare earth (REE: Y, La, Ce) elements, and their catalytic properties in the processes of C4-alcohol transformation into valuable chemical products, in particular linear isomers of butene and 2-ethylhexan-1-ol; determination of ways to regulate such properties. There is no clear idea of the relationship between the structural, physicochemical and catalytic properties of such systems in the processes of alcohol conversion. It prevents the development of effective catalysts for such processes. The search for patterns that will allow to purposefully regulate the catalytic

characteristics of metal-oxide and zeolite systems in order to create catalysts for the production of linear butenes and 2-ethylhexan-1-ol, which combine high selectivity, yield and productivity to the target product, is an actual scientific problem, important from a practical point of view. Objects of the study: the process of catalytic conversion of isobutanol to butene isomers in the presence of FER, MFI, FAU, and BEA zeolites; the process of converting butan-1-ol into 2-ethylhexan-1-ol in the presence of catalytic systems CaM-HAP (M = Mg, Sr) and Ca-HAP/C (C = activated carbon brands RWAP 1208, RWAM 1019, BAU-A, SKT, acetylene black, carbon black of Vulcan XC-72R brand, graphite flakes, micro- and mesoporous carbons); ethanal aldol condensation reaction over complex oxide systems like ZnO–MxOy–MgO(ZrO2)SiO2 (M = Y, La, Ce). Scientific approaches to the development of zeolite and complex metal oxide catalysts for multistage conversion processes of 2-methylpropan-1-ol into linear isomers of butene, gas-phase condensation of butan-1-ol with carbon chain elongation are developed in the thesis. Based on the establishment of a relationship between the physical and chemical characteristics of various type (FER, MFI, FAU, BEA) zeolites and metal-oxide systems (Ca-containing hydroxyapatites, ZnO–MgO(ZrO2)SiO2), in particular, modified with alkaline (Mg and Sr) and rare earth (REE: Y, La, Ce) element additives, and their catalytic properties, the ways of increasing activity and selectivity in the processes of obtaining linear butene isomers from isobutanol and 2-ethylhexan-1-ol from butan-1-ol are proposed. In the process of isobutanol conversion the high selectivity towards linear isomers of butene, achieved on zeolite catalysts of FER (SLB = 80%) and MFI (SLB = 37%) structural types, is found to be conditioned by the presence of strong Brønsted acid sites on their surface (with activation energy of ammonia desorption Edes □125 kJ/mol). MFI-40 (Si/Al = 40) zeolite is shown to be characterized by the lowest ability to adsorb water, which is a product of isobutanol transformation to butenes, which contributes to more stable operation of the specified catalyst compared to zeolites of other structural types, in particular FER. The replacement of calcium by magnesium in the structure of hydroxyapatite (HAP) is established to cause a decrease in the overall basicity of HAP surface due to the formation of Mg-containing Lewis acid sites, which leads to an increase in the selectivity of butan-1-ol conversion with the formation of 2-ethylhexan-1-ol and an increase in the catalyst stability. In the process of gas-phase condensation of butan-1-ol to 2-ethylhexan-1-ol the determining role of the concentration ratio of acid and basic sites, which are formed on the surface of HAP/C hybrid systems, is shown. In particular, an increase in the share of strong basic sites on the surface is established to promote butan-1-ol condensation process with the carbon chain elongation. On the surface of complex oxide systems like ZnO–MxOy–MgO(ZrO2)SiO2 (M = Y, La, Ce) the formation of acid and basic sites with the participation of rare earth elements is established to increase the formation rate of buta-1,3-diene, butan-1-ol and butenes, which pass through the stage of ethanal aldol condensation. Among zeolites of different structural types (FER, MFI, FAU, BEA), MFI (Si/Al = 40) and FER (Si/Al = 10) zeolites are shown to be the most promising materials for creating effective catalysts for isobutanol conversion to linear butene isomers. For the process of butan-1-ol conversion to 2-ethylhexan-1-ol, a catalyst based on Ca-containing hydroxyapatite is developed. It provides selectivity towards 2-ethylhexan-1-ol up to 77.5%, and the highest yield of 2-ethylhexan-1-ol is 68.3% (300 °C). The catalyst is characterized by the increased stability to deactivation.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Не застосовується

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- Zikrata O.V., Larina O.V., Valihura K.V., Kyriienko P.I., Balakin D.Yu., Khalakhan I., Veltruska K., Krajnc A., Mali G., Soloviev S.O., Orlyk S.M. Successive vapor phase Guerbet condensation of ethanol and 1-butanol to 2-ethyl-1-hexanol over hydroxyapatite catalysts in a flow reactor // ACS Sustain. Chem. Eng. 2021. V. 9, № 51. P. 17289–17300.
- Larina O.V., Zikrata O.V., Alekseenko L.M., Soloviev S.O., Orlyk S.M. The effect of modification of Zn–Mg(Zr)Si oxide catalysts with rare-earth elements (Y, La, Ce) in the ethanol-to-1,3-butadiene process // Appl. Nanosci. 2023. V. 13, № 11. P. 7101-7114
- Zikrata O.V., Larina O.V., Balakin D.Yu., Nychiporuk Yu.M., Khalakhan I., Švegovec M., Volavšek J., Yaremov P.S., Soloviev S.O., Orlyk S.M. Influence of Acid-Base Characteristics of Different Structural-Type Zeolites (FER, MFI, FAU, BEA) on Their Activity and Selectivity in Isobutanol Dehydration // ChemCatChem. 2024. e202400068
- Larina O.V., Zikrata O.V., Shcherban N.D., Yaremov P.S., Rostas A.M., Khalakhan I., Veltruská K., Mali G., Soloviev S.O., Orlyk S.M. Carbon-supported hydroxyapatite hybrid catalysts for butan-1-ol conversion: Effect of the nature of carbon support on process selectivity // Carbon. 2024. V. 227. P. 119272
- Патент України на корисну модель №150295 Україна, МПК (2022.01), B01J 27/00. Спосіб одержання фосфатного каталізатора для конденсації спиртів з подовженням вуглецевого ланцюга / О.В. Ларіна, О.В. Зікрата, К.В. Валігура, П.І. Кирієнко, С.О. Соловйов, С.М. Орлик; власник Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України. – № u 2021 03916; заяв. 05.07.2021 р., опубл. 26.01.2022 р., Бюл. №4.
- Zikrata O.V. Guerbet condensation of ethanol and 1пbutanol over hydroxyapatite nanocatalysts / O.V. Zikrata, O.V. Larina, K.V. Valihura, P.I. Kyriienko, S.O. Soloviev // International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials" (Lviv, Ukraine, 25-27 August, 2022): book of abstracts. – Lviv, 2022. – P. 141.
- Larina O.V. Catalytic properties of Zn-Mg(Zr)Si oxide nanosystems modified with alkali metals and rare-earth elements in the 1,3-butadiene production from ethanol / O.V. Larina, O.V. Zikrata, L.M. Alekseenko, P.I. Kyriienko, S.O. Soloviev // International research and practice conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (Lviv, Ukraine, 25-27 August, 2022): book of abstracts. – Lviv, 2022. – P.105.
- Зікрата О.В. Одержання бутенів різної будови з ізобутанолу на цеолітних каталізаторах (FER, MFI, FAU та BEA) / О.В. Зікрата // Об’єднана наукова конференція Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, присвячена 95-річчю від дня заснування Інституту (Київ, Україна, 18-20 жовтня 2022): тези доп. – Київ, 2022, с. 39.
- Larina O.V. Hydroxyapatite nanocomposite catalysts supported on carbonaceous materials for Guerbet condensation of 1-butanol / O.V. Larina, O.V. Zikrata, N.D. Shcherban, S.O. Soloviev, S.M. Orlyk // International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (Bukovel, Ukraine, 16-19 August, 2023): abstract book. – Bukovel, 2023. – P.166.
- Zikrata O.V. Effect of acid-base characteristics of zeolites of different framework types on their catalytic properties during isobutanol dehydration / O.V. Zikrata, O.V. Larina, D.Yu. Balakin, Yu.M. Nychiporuk, S.O. Soloviev / International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (Bukovel, Ukraine, 16-19 August, 2023): abstract book. – Bukovel, 2023. – P.156.
- Zikrata O.V. Effect of the hydroxyapatite modification with alkaline earth elements and of the nature of the carbon support on its catalytic activity in Guerbet condensation of butan-1-ol / O.V. Zikrata, O.V. Larina, N.D. Shcherban, I. Khalakhan, K. Veltruská, G. Mali, S.O. Soloviev // 15th European Congress on Catalysis (Prague, Czech Republic, August 27 - September 1, 2023): book of abstracts. – Prague, 2023. – P. 267.
- Zikrata O.V. Bio-Isobutanol Conversion into Butene Isomers over FER, MFI, FAU and BEA Zeolites: Effect of Zeolite Structural Type on Catalyst Activity and Process Selectivity / O.V. Zikrata, O.V. Larina, M. Vorokhta, I. Khalakhan, Yu.M. Nychiporuk, D.Yu. Balakin, M. Švegovec, J. Volavšek, S.O. Soloviev // 15th European Congress on Catalysis (Prague, Czech Republic, August 27 – September 1, 2023): book of abstracts. – Prague, 2023. – P. 174.

- Zikrata O.V. Dehydration of bio-isobutanol into linear butene isomers over zeolites of different framework types (FER, MFI, FAU and BEA) / O.V. Zikrata, O.V. Larina // the International Conference «Current Problems in Catalysis» CPC-2023 (Kyiv, Ukraine, 25 – 29 September, 2023): proceedings book. – Kyiv, 2023. – P. 112.
- Зікрата О.В. Вплив складу Ca-P-оксидних каталізаторів на їх активність та селективність у процесі конденсації бутан-1-олу в 2-етилгексан-1-ол / О.В. Зікрата // Наукова конференція Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, присвячена 150-річчю від дня народження засновника Інституту - академіка Лева Володимировича Писаржевського (Київ, Україна, 30 квітня – 02 травня 2024): тези доп. – Київ, 2024, с. 16.

Наукова (науково-технічна) продукція: матеріали

Соціально-економічна спрямованість: створення принципово нової продукції (матеріалів, технологій тощо) для забезпечення експортного потенціалу та заміщенню імпорту

Охоронні документи на ОПІВ:

Винаходи, корисні моделі, промислові зразки

Патент України на корисну модель №150295 Україна, МПК (2022.01), B01J 27/00.

Впровадження результатів дисертації: Впровадження не планується

Зв'язок з науковими темами: 0120U101212, 0122U200470, 0121U111813, 0124U002117

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Соловйов Сергій Олександрович
2. Sergiy O. Soloviev

Кваліфікація: д. х. н., професор, член-кор. НАН України

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0001-9271-7495

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:

Сектор науки: Академічний

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Патриляк Любов Казимирівна

2. Lyubov K. Patrylak

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

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0002-8049-9811

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:

Сектор науки: Академічний

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Халамейда Світлана В'ячеславівна

2. Svitlana V. Khalameida

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.15

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0002-5174-6043

Додаткова інформація:

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:

Сектор науки: Академічний

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Трипольський Андрій Іккійович

2. Andrii I. Trypolskyi

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.15

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0003-1682-0241

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:

Сектор науки: Академічний

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Власенко Ніна Василівна
2. Nina V. Vlasenko

Кваліфікація: к.х.н., с.д., 02.00.15

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0003-2162-5969

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:

Сектор науки: Академічний

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Кучмій Степан Ярославович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Кучмій Степан Ярославович
Відповідальний за підготовку облікових документів	Зікрата Оксана Володимирівна
Реєстратор	УкрІНТЕІ

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності

Юрченко Тетяна Анатоліївна