# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

**Державний обліковий номер:** 0520U101479

**Особливі позначки:** відкрита

**Дата реєстрації:** 21-10-2020

**Статус:** Захищена

**Реквізити наказу МОН / наказу закладу:**

## II. Відомості про здобувача

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Кулик Тетяна Володимирівна
2. Kulyk Tetiana V.

**Кваліфікація:** к.х.н., 01.04.18

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Вид дисертації:** доктор наук

**Аспірантура/Докторантура:** ні

**Шифр наукової спеціальності:** 01.04.18

**Назва наукової спеціальності:** Фізика і хімія поверхні

**Галузь / галузі знань:** Не застосовується

**Освітньо-наукова програма зі спеціальності:** Не застосовується

**Дата захисту:** 15-10-2020

**Спеціальність за освітою:** органічна хімія

**Місце роботи здобувача:** Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

**Код за ЄДРПОУ:** 03291669

**Місцезнаходження:** вул.Генерала Наумова, 17, м. Київ, Київська обл., 03164, 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 26.210.01

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

**Код за ЄДРПОУ:** 03291669

**Місцезнаходження:** вул.Генерала Наумова, 17, м. Київ, Київська обл., 03164, 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 хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

**Код за ЄДРПОУ:** 03291669

**Місцезнаходження:** вул.Генерала Наумова, 17, м. Київ, Київська обл., 03164, 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. Закономірності каталітичного піролізу природних сполук на поверхні нанорозмірних оксидів елементів III та IV груп

2. Systematic relationships in the catalytic pyrolysis of natural compounds on the surface of nanosized oxides of groups III and IV elements

**Реферат/анотація:**

1. Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей каталітичного піролізу на поверхні нанорозмірних оксидів ( SiO 2 , □ Al 2 O 3 , CeO 2 , CeO 2 SiO 2 , Al 2 O 3 SiO 2 , TiO 2 SiO 2 ) найбільш придатних компонент біомаси для створенн я фізико хімічних засад термохімічної конверсії біомаси у продукти з високою доданою вартістю та біопаливо. На основі принципу ЛСВЕ та експериментальних кінетичних даних (температура максимальної швидкості реакції T max , порядок реакції n , енергія активації E ≠≠, передекспоненційний фактор □ 0 , зміна ентропії активації dS ≠≠) запропоновані та обґрунтовані підходи для становлення механізмів термічних каталітичних реакцій в єдиній шкалі реакційної здатності (констант Тафта/Гаммета та реакційних констант □ □ ). Ці підходи ґрунтуються на: (i) наближених модифікованих рівняннях Тафта/Гаммета (lg(k/k o □ ·□□=lg(B/2.3lgB) □ Δ T макс /T o макс ) для розрахунку реакційних констант □ □ ; (ii) лінійних кореляціях «структура реакційна здатність» між кінетичними та термодинамічними

параметрами (індукційними та стеричними константами Тафта і Гаммета (□*, □, Es*)); (iii) наближеному рівнянні KIE=k/k o =10 lg(B/2.3lgB) □ Δ Tмакс/To макс для розрахунку кінетичного ізотопного ефекту. Придатність розроблених теоретично експериментальних підходів для визначення механізмів каталітичного піролізу була підтверджена на прикладах важливих для каталітичної конверсії біомаси термічних перетворень (кетонізація, кетенізація, декарбоксилювання, дегідратація, декарбонілювання, дезамінування). Досліджено структуру поверхневих комплексів, ідентифіковано стадії їх термоперетворень та основні продукти, розраховано кінетичні параметри ( nT макс , E ≠≠, □ 0 , dS ≠≠) процесів піролізу на поверхні нанорозмірних оксидів ряду аліфатичних карбонових кислот; природних (корична, ферулова, кавова) і синтетичних цинамових кислот та кумаринів; аліфатичних амінів (лінійних, розгалужених та аліциклічних); ряду полісахаридів (хітозан, декстран, гепарин); напівсинтетичних компонентів пептидогліканів. Стерично контрольований «концертний» механізм реакції кетонізації на поверхні Ce O 2 SiO 2 запропоновано на підставі: (а) аналізу кінетичних параметрів широкої ізоентропійної реакційної серії жирних кислот (включаючи ізотопно мічені сполуки); (б) кореляції «структура реакційна здатність» E =126 ,84 3.096·□Es* R 2 =0.9488); (в) оберненого дейтерієвого KIE (0.0689 для C 2 D 4 H 2 CO ), наявність якого обумовлена меншими розмірами дейтерія у порівнянні з протієм.

2. The thesis is devoted to establishing systematic relationships in the cata lytic pyrolysis of biomass components on the surface of nanosized oxides (SiO 2 , □ Al 2 O 3 , CeO 2 , CeO 2 /SiO 2 , Al 2 O 3 /SiO 2 , TiO 2 /SiO 2 ). The study provides a physicochemical basis for the thermochemical conversion of the most common biomass types into high value added products and biofuels. Novel approaches for establishing the mechanisms of thermal catalytic reactions, in the unified reactivity scale (Taft/Hammett constants and reaction constants □ /□ **), are introduced and verified using the LFER principle and exp erimental kinetic data (maximum reaction rate T max , reaction order n , activation energy E ≠≠, pre exponential factor □ 0 , change in activation entropy dS ≠≠). Developed approaches are based on: (i) modified Taft/Hammett equations (lg(k/k o □ ·□□=lg(B/2.3lgB) □ Δ T m ax /T o max ) for calculating the reaction constants □/□ **; (ii) linear "structure reactivity" correlations between kinetic and thermodynamic parameters (inductive and steric constants of Taft and Hammett (□ **, □, E s*s*)); (iii) semi empiric equation for the kine tic isotope effect calculation KIE=k/k o =10 lg(B/2.3lgB) □ Δ T max /To max ). The suitability of the developed theoretical and experimental approaches for determining catalytic pyrolysis mechanisms was confirmed by studying a comprehensive reaction series of fatt y and cinnamic acids, coumarins, and aliphatic amines. Several thermal transformations that are important for industrial catalytic conversion of biomass have been demonstrated and studied (ketonization, ketenization, decarboxylation, dehydration, decarbony lation, deamination). The structure of surface complexes was investigated, the stages of their thermal transformations and main products were identified, and the kinetic parameters of pyrolysis processes on the surface of nanosized oxides were calculated ( T max , n, E ≠≠, □ 0 , dS ≠≠). The experiments were performed using a series of aliphatic carboxylic acids; natural (cinnam ic , ferulic, c a ffe ic ) and synthetic cinnamic acids and coumarins; aliphatic amines (linear, branched and alicyclic); polysaccharides (chitosa n, dextran, heparin); semi synthetic components of peptidoglycans. Sterically controlled "concert ed " mechanism for the ketonization reaction on the surface of CeO 2 /SiO 2 was proposed on the grounds of: (a) analysis of the kinetic parameters of a comprehensi veisoentropic reaction series of fatty acids (including isotopically labeled compounds); (b) strong correlation "structure reactivity" ( E 126,84 3.096 □E s * (R 2 =0.9488)); (c) 45 inverinversese DDeuterium Kinetic Isotope Effecteuterium Kinetic Isotope Effect, KIE,, KIE, (0.0689 for C(0.0689 for C22DD44HH22CO), attributedCO), attributed to to the smaller atomic radius of deuterium compared to protium.the smaller atomic radius of deuterium compared to protium.

**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. Картель Микола Тимофійович
2. Kartel Mykola T.

**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

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Картель Микола Тимофійович
2. Kartel Mykola T.

**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

## VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

### Офіційні опоненти

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Зажигалов Валерій Олексійович

2. Zazhygalov Valeriy O.

**Кваліфікація:** д. х. н., 02.00.15

**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. Броварець Володимир Сергійович

2. Brovarets Volodymyr S.

**Кваліфікація:** д. х. н., 02.00.10

**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. Іщенко Олена Вікторівна

2. Ishchenko Olena V.

**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**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Лобанов Віктор Васильович
2. Lobanov Viktor V.

**Кваліфікація:** д. х. н., 01.04.18

**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. Тарасенко Юрій Олександрович
2. Tarasenko Yurii O

**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

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Воронін Євген Пилипович
2. Voronin Eugen P

**Кваліфікація:** д. х. н., 01.04.18

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

## VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради** Картель Микола Тимофійович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні** Тьортих Валентин Анатолійович

**Відповідальний за підготовку облікових документів**

**Реєстратор**

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності** Юрченко Т.А.