

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

**Державний обліковий номер:** 0825U000562

**Особливі позначки:** відкрита

**Дата реєстрації:** 17-02-2025

**Статус:** Захищена

**Реквізити наказу МОН / наказу закладу:**



## II. Відомості про здобувача

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Данилюк Роман Володимирович

2. Roman V. Danylyuk

**Кваліфікація:**

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Вид дисертації:** доктор філософії

**Аспірантура/Докторантура:** так

**Шифр наукової спеціальності:** 161

**Назва наукової спеціальності:** Хімічні технології та інженерія

**Галузь / галузі знань:** хімічна та біоінженерія

**Освітньо-наукова програма зі спеціальності:** Хімічні технології та інженерія

**Дата захисту:** 22-08-2023

**Спеціальність за освітою:** 161 Хімічні технології та інженерія

**Місце роботи здобувача:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

### **III. Відомості про організацію, де відбувся захист**

**Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради):** PhD 1793

**Повне найменування юридичної особи:** Національний університет "Львівська політехніка"

**Код за ЄДРПОУ:** 02071010

**Місцезнаходження:** вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

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

**Повне найменування юридичної особи:** Національний університет "Львівська політехніка"

**Код за ЄДРПОУ:** 02071010

**Місцезнаходження:** вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

### **V. Відомості про дисертацію**

**Мова дисертації:** Українська

**Коди тематичних рубрик:** 31.15.27.07, 31.21.21.09, 61.37

**Тема дисертації:**

1. Наукові основи технології амонолізу і трансестерифікації естерів етаноламінами
2. Scientific basis of the technology of ammonolysis and transesterification of esters with ethanolamines.

**Реферат:**

1. У дисертаційній роботі наведені результати дослідження закономірностей амонолізу та трансестерифікації естерів етаноламінами в присутності гетерогенних і гомогенних каталізаторів Бренстеда-Лоурі та Льюїса. Проаналізована науково-технічна література, щодо отримання алканоламідів та аміноестерів реакціями амонолізу та трансестерифікації естерів етаноламінами. Досліджено закономірності взаємодії н-амілацетату з моноетаноламіном та суміші етаноламінів з різними естерами. Проведено порівняльний аналіз ефективності каталізаторів та вибрано ефективний каталізатор для кожного процесу. Проаналізовано вплив будови реагентів, вплив температури, вплив співвідношення на перебіг реакцій амонолізу та трансестерифікації між естерами та етаноламінами. Визначено кінетичні характеристики реакцій амонолізу та трансестерифікації. Для отримання алканоламідів та аміноестерів найчастіше використовують гомогенний каталіз у реакціях амонолізу та трансестерифікації естерів з етаноламінами. Проте, дослідження закономірностей гетерогенного каталізу цього процесу були проведені менш інтенсивно. Встановлено, що гетерогенні та гомогенні каталізатори однаково прискорюють реакції амонолізу і трансестерифікації між н-

амілацетатом та моноетаноламіном. Визначено вплив каталізатора, температури реакції та співвідношення реагентів на конверсію реагентів та селективність утворення і вихід продуктів реакції. Показано, що основним продуктом реакції є N-(2-гідроксіетил)ацетамід, а 2-аміноетилацетат та 2-(ацетиламіно)етилацетат є проміжними продуктами. Вихід N-(2-гідроксіетил)ацетаміду за 180 хв досягає в некаталітичній реакції 68,9 %, а в присутності каталізаторів – 84,1–97,9 %. Встановлено, що максимальний вихід N-(2-гідроксіетил)ацетаміду досягається в присутності 2,5 % мас. каталізатора аніоніту АВ-17-8 за температури 393 К та мольного співвідношення АА : МЕА –1 : 1,5. Досліджено вплив каталізаторів Бренстеда-Лоурі та Льюїса на закономірності взаємодії етилових і бутилових естерів пропіонової, олеїнової, оцтової кислот і суміші три- та діетаноламінів (вміст діетаноламіну – 21 мас. %) в нестационарних умовах з відгонкою утвореного спирту. Застосовували такі каталізатори як катіоніт КУ-2-8, аніоніт АВ-17-8, гідроксид калію, оксалат нікелю, п-толуенсульфонати олова (II) і цинку, олеат цинку, катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni<sup>2+</sup> та цей іоніт, додатково оброблений 0,1 М розчином лугу протягом 1 год. Встановлено, що з-поміж досліджених каталізаторів Н-катіоніт володіє вищою активністю в реакціях між естерами та етаноламінами. Ефективність дії катіоніту КУ-2-8 в Н-формі залежить від температури та, більшою мірою, від мольного співвідношення естеру і три- та діетаноламінів. Близьку до катіоніту КУ-2-8 каталітичну активність виявляють аніоніт АВ-17-8 та п-толуенсульфонат олова (II). Модифікація катіоніту КУ-2-8 іммобілізацією іонів нікелю покращує його каталітичні властивості, однак подальша обробка одержаного каталізатора розчином лугу навіть призводить до зменшення конверсії етилолеату. Показано, що основною реакцією, яка має місце при взаємодії естерів нижчих карбонових кислот з етаноламінами, є амоноліз бутилпропіонату і бутилацетату діетаноламіном. Така сама реакція відбувається, насамперед, і під час взаємодії естерів вищих жирних кислот з етаноламінами. Реакція трансестерифікації естерів аміноспиртами очевидно відбувається з меншою швидкістю. Загалом досліджені реакції естерів і етаноламінів характеризуються відносно низькою інтенсивністю за умов дослідження навіть порівняно із взаємодією естерів і моноетаноламіну. Зокрема, в реакції бутилпропіонату з етаноламінами в нестационарних умовах за мольного співвідношення БП : ЕА – (1,2–4,2) : 1 і середньої температури 401–414 К, за час 140–340 хв у присутності 1–3,4 мас. % катіоніту КУ-2-8 конверсія естеру становить лише 2,8–21,7 %. Застосування як каталізатора п-толуенсульфоїкислоти в концентрації, що відповідає кількості іонів Н-катіоніту, внесених у реакцію між бутилпропіонатом і етаноламінами, забезпечує за 90–120 хв реакції конверсію естеру лише 9,5 % із подальшим гальмуванням реакції. Конверсія естеру, яка досягається в присутності каталізатора аніоніту АВ-17-8, становить лише 6,9 % за 270 хв реакції. Найвища конверсія етилолеату – 71,8 %, досягається за 520 хв процесу за середньої температури 410 К, мольного співвідношення ЕО : ЕА – 1,1 : 1 і вмісту 0,9 мас. % каталізатора катіоніту КУ-2-8. У реакції між бутилолеатом і етаноламінами найвищий ступінь перетворення естеру 56,3 % досягається за 520 хв процесу за середньої температури 421 К, мольного співвідношення БО : ЕА – 1,1 : 1 і вмісту 1,0 мас. % каталізатора катіоніту КУ-2-8. Запропоновано схему перетворень за участю моноетаноламіну, н-амілацетату та продуктів їх взаємодії в реакціях трансестерифікації, амонолізу та ON-ацил-міграції в присутності каталізатора – Н-катіоніту.

2. This thesis presents the results of the study of the regularities of ammonolysis and transesterification of esters with ethanolamines in the presence of heterogeneous and homogeneous Brønsted-Lowry and Lewis catalysts. In addition, the scientific and technical literature on the preparation of alkanolamides and aminoesters by the reactions of ammonolysis and transesterification of esters with ethanolamines has been analyzed. The regularities of the interaction of pentyl acetate with monoethanolamine and mixtures of ethanolamines with various esters were investigated. A comparative analysis of the catalysts' efficiency was carried out, and an effective catalyst was selected for each process. The influence of the structure of the reagent, the effect of temperature, and the influence of the ratio on the course of the ammonolysis and transesterification reactions between esters and ethanolamines were analyzed. The kinetic characteristics of the ammonolysis and transesterification reactions were determined. To obtain alkanolamides and aminoesters, homogeneous catalysis is often used in the ammonolysis and transesterification reactions of esters with ethanolamines. However, the study of this process's regularities of heterogeneous catalysis has been less intensive. It has been found that heterogeneous and

homogeneous catalysts equally accelerate the ammonylation and transesterification reactions between pentyl acetate and monoethanolamine. In addition, the influence of catalyst, reaction temperature and reagent ratio on the conversion of reagents and the selectivity of formation and yield of reaction products was determined. It is shown that 2-aminoethyl acetate and 2-(acetylamino)ethyl acetate are intermediate products, and the main reaction product is N-(2-hydroxyethyl)acetamide. The yield of N-(2-hydroxyethyl)acetamide in 180 min reaches 68.9 % in a noncatalytic reaction, and 84.1-97.9 % in the presence of catalysts. Furthermore, it has been established that the maximum yield of N-(2-hydroxyethyl)acetamide is achieved in the presence of 2.5 wt % of the anionite catalyst AB-17-8 at a temperature of 393 K and a molar ratio of AA : MEA -1 : 1.5. The influence of Brønsted-Lowry and Lewis catalysts on the interaction patterns of ethyl and butyl esters of propionic, oleic, acetic acids and a mixture of tri- and diethanolamines (diethanolamine content - 21 wt%) under nonstationary conditions with the distillation of the resulting alcohol was investigated. The following catalysts were used: cationite KU-2-8, anionite AB-17-8, potassium hydroxide, nickel oxalate, p-tin (II) and zinc p-toluenesulfonates, zinc oleate, cationite KU-2-8 with immobilized Ni<sup>2+</sup> ions, and this ionite additionally treated with 0.1 M alkali solution for 1 hour. It was found that among the studied catalysts, H-cationite has the highest activity in the reactions between esters and ethanolamines. The effectiveness of KU-2-8 cationite in the H-form depends on temperature and, to a greater extent, on the molar ratio of ester and tri- and diethanolamines. The anionite AB-17-8 and tin (II) p-toluenesulfonate exhibit catalytic activity similar to KU-2-8 cationite. The modification of cationite KU-2-8 by immobilization of nickel ions improves its catalytic properties. However, the further treatment of the obtained catalyst with an alkali solution even leads to a decrease in the conversion of ethyl oleate. It has been shown that the main reaction that occurs during the interaction of esters of lower carboxylic acids with ethanolamines is the ammonolysis of butyl propionate and butyl acetate by diethanolamine. The same reaction occurs primarily during the interaction of esters of higher fatty acids with ethanolamines. The transesterification reaction of esters with amino alcohols obviously occurs at a slower rate. In general, the studied reactions of esters and ethanolamines are characterized by relatively low intensity (under the conditions of the study), even in comparison with the interaction of esters and monoethanolamine. In particular, in the reaction of butyl propionate with ethanolamines under nonstationary conditions at a molar ratio BP : EA - (1.2-4.2) : 1 and an average temperature of 401-414 K, for a reaction time of 140-340 min in the presence of 1-3.4 wt. % of cationite KU-2-8, the ester conversion is only 2.8-21.7 %. Using p-toluenesulfonic acid as a catalyst in a concentration corresponding to the amount of H-cationite ions added to the reaction between butyl propionate and ethanolamines provides only 9.5 % ester conversion within 90-120 min of reaction with subsequent inhibition of the reaction. The conversion of ester achieved in the presence of the anionite catalyst AB-17-8 is only 6.9 % over 270 min of reaction.

**Державний реєстраційний номер ДіР:**

**Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:** Нові речовини і матеріали

**Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:** Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

**Підсумки дослідження:** Нове вирішення актуального наукового завдання

**Публікації:**

- Данилюк Р. В., Комарецька А. А., Мельник Ю. Р., Мельник С. Р. Закономірності взаємодії естерів аліфатичних карбонових кислот і етанол амінів [Електронний ресурс]. Наукові вісті Далівського університету. 2021. № 21.
- Melnyk S., Danyliuk R., Melnyk Y., Stadnytska N. Study of the pentyl acetate and ethanolamine catalytic and non-catalytic interaction. Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2022. Vol. 57, iss. 3. P. 439-450.
- Данилюк Р. В., Мельник С. Р. Вплив каталізаторів на реакції між три- і діетаноламінами та етил олеатом. Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2022. № 4 (14). С. 65-69.

- Melnyk S. R., Danyliuk R. V., Melnyk Y. R. Ethanolamine and pentyl acetate interaction catalyzed by cation exchange resin: kinetic insight. Journal of Chemistry and Technologies. 2023. Vol. 31, iss. 1. P. 167–177.

**Наукова (науково-технічна) продукція:** технології; матеріали

**Соціально-економічна спрямованість:** створення принципово нової продукції (матеріалів, технологій тощо) для забезпечення експортного потенціалу та заміщенню імпорту; поліпшення стану навколишнього середовища; економія енергоресурсів

**Охоронні документи на ОПВ:**

Винаходи, корисні моделі, промислові зразки

Патент України на корисну модель № 151762, МПК С07 С 231/02, С07 С 233/18, В01 І31/08, В01 І31/10, В01 І23/02. Спосіб одержання N-(2- гідроксіетил)ацетаміду/ С. Р. Мельник, Р. В. Данилюк, Ю. Р. Мельник; заявник Національний університет „Львівська політехніка”. – №u202201618 ; заявл. 18.05.2022 ; опубл. 07.09.2022, Бюл. № 36, 2022.

**Впровадження результатів дисертації:** Планується до впровадження

**Зв'язок з науковими темами:**

## **VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Мельник Степан Романович
2. Stepan R. Melnyk

**Кваліфікація:** д.т.н., доц., 05.17.04

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Національний університет "Львівська політехніка"

**Код за ЄДРПОУ:** 02071010

**Місцезнаходження:** вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

## **VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів**

**Офіційні опоненти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Кудрявцев Сергій Олександрович
2. Serhii O. Kudryavtsev

**Кваліфікація:** к.т.н., доц., 05.17.07

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

### **Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля

**Код за ЄДРПОУ:** 02070714

**Місцезнаходження:** вул. Іоанна Павла II, буд. 17, Київ, 01042, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

### **Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Галстян Андрій Генрійович

2. Andriy H. Galstyan

**Кваліфікація:** к.х.н., доц., 05.17.04

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

### **Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Київський національний університет технологій та дизайну

**Код за ЄДРПОУ:** 02070890

**Місцезнаходження:** вул. Мала Шияновська, буд. 2, Київ, 01011, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

### **Рецензенти**

### **Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Івасів Володимир Васильович

2. Volodymyr V. Ivasiv

**Кваліфікація:** к.т.н., с.н.с., 05.17.04

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

### **Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Національний університет "Львівська політехніка"

**Код за ЄДРПОУ:** 02071010

**Місцезнаходження:** вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Старчевський Володимир Людвікович
2. Volodymyr L. Starchevskyu

**Кваліфікація:** д.т.н., професор, 05.17.04

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Національний університет "Львівська політехніка"

**Код за ЄДРПОУ:** 02071010

**Місцезнаходження:** вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

**VIII. Заключні відомості**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
голови ради**

Дзіняк Богдан Остапович

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

Дзіняк Богдан Остапович

**Відповідальний за підготовку  
облікових документів**

Гнатів З.Я.

**Реєстратор**

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є  
відповідальним за реєстрацію наукової  
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна