

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації

аспіранта відділу пористих речовин та матеріалів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України Кирилюка Дмитра Вікторовича на тему «Каталітична конверсія CO_2 в циклічні карбонати і карбамати на Cs-, Ti-, Се-вмісних ієрархічних цеолітах», поданої на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

1. Актуальність теми. Зростання антропогенних викидів вуглекислого газу та необхідність переходу до принципів сталого розвитку зумовлюють інтенсивний пошук ефективних шляхів хімічної утилізації CO_2 як альтернативного джерела вуглецю. Вуглекислий газ є доступною, дешевою, нетоксичною та незаймистою сировиною, що робить його привабливим реагентом для одержання хімічних продуктів з високою доданою вартістю. Водночас висока термодинамічна стабільність і низька реакційна здатність молекули CO_2 суттєво обмежують коло практично реалізованих процесів його хімічного перетворення. У зв'язку з цим розробка ефективних каталітичних систем, здатних забезпечити активацію та селективне перетворення CO_2 з низькими енергетичними витратами, є актуальним науковим завданням сучасної хімії.

Перспективним напрямом утилізації вуглекислого газу є реакції його циклоприєднання до органічних субстратів з утворенням циклічних карбонатів та карбаматів. Ці класи сполук мають важливе промислове значення. Зокрема, циклічні карбонати широко застосовуються як інертні розчинники, електроліти для літій-іонних акумуляторів, а також як мономери для синтезу біорозкладаних полімерів. Циклічні карбамати є ключовими структурними елементами у виробництві поліуретанів, інсектицидів і фармацевтичних препаратів. На сьогодні основні методи синтезу циклічних карбонатів і карбаматів ґрунтуються на використанні токсичних карбонілюючих реагентів, таких як фосген, дифосген, трифосген, карбонілдіімідазол або органічні карбонати. Зазначені методи одержання карбонатів і карбаматів з-за використання небезпечних реагентів супроводжується, підвищеними вимогами до безпеки та значним екологічним навантаженням. У цьому контексті заміна традиційних карбонілюючих агентів на вуглекислий газ є принципово привабливою з точки зору “зеленої хімії”, однак потребує створення високоефективних каталізаторів, здатних забезпечити активацію CO_2 та перебіг реакцій із високою селективністю.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами: дисертаційна робота виконувалась в рамках відомчої тематики відділу пористих речовин та матеріалів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України за темами: «Створення нових нанопористих функціональних матеріалів для адсорбційної і хімічної фіксації діоксиду вуглецю» (№ держреєстрації 0122U200684) та «Розроблення нових ефективних нанофазних каталізаторів

одержання циклічних карбонатів» (№ держреєстрації 0126U003366); інфраструктурного проєкту МОН України «Нанопористі каталізатори процесів утилізації CO₂ в реакторах неперервної дії» (№ держреєстрації 0123U102750), проєкту Національного фонду досліджень України «Нові ефективні цеолітні каталізатори екологічно безпечних процесів перетворення відновлювальної сировини в цінні органічні сполуки» (№ держреєстрації 0120U104981)

3. Наукова новизна отриманих результатів.

У дисертації одержані такі нові наукові результати.

Встановлено, що цезієві форми алюмосилікатних цеолітів, титаносилікатні цеоліти та нанокомпозити цеолітів з оксидами металів з основними властивостями показують високі каталітичні характеристики (вихід до 95%) в реакції синтезу циклічного карбонату із епоксиду стирену під тиском CO₂. Показано, що використання монолітного картриджа на основі Cs-форми ієрархічного цеоліту структурного типу BEA в умовах проточного реактору (25 атм, 150 °C, 0,5 мл/хв.) дозволило досягти виходу цільового продукту реакції близько 67%).

Показано, що титаносилікатні цеоліти з різним співвідношенням Si/Ti та композитні матеріали на основі основних ієрархічних цеолітів і змішаних оксидів MgO-CeO₂ є активними каталізаторами першої стадії (епоксикування) двостадійного процесу перетворення олефінів в циклічні карбонати в за участі тетрабутил гідропероксиду як окисника. В присутності тетрабутиламоній йодиду як каталізатора другої стадії (циклоприєднання CO₂ до епоксиду) реакції було досягнуто виходу 95%.

Вперше показано, що діоли в присутності трифтороцтового ангідриду та N,N-діізопропілетиламіну, вступають в реакцію циклоприєднання вуглекислого газу з утворенням відповідних циклічних карбонатів з виходом до 72%. Використання MgO-CeO₂-вмісних цеолітних матеріалів структурного типу BEA як каталізаторів даної реакції підвищувало вихід цільового циклічного карбонату до 76 – 98 %.

Показано, що температура одержання CeO₂, шляхом термічного розкладу церій(IV) амоній нітрату, температура термічної обробки останнього суттєво впливає на його каталітичні властивості в реакціях отримання циклічних карбаматів з аміноспиртів. Встановлено, що найвищий вихід (84%) притаманний зразку, одержаному при 300 °C, що може бути обумовлено максимальною концентрацією дефектів пов'язаних з наявністю Ce³⁺ в структурі каталізатора.

4. Практичне значення результатів дисертації.

Розроблено каталітичні системи на основі ієрархічних цеолітів та композитних матеріалів MgO-CeO₂/CsBEA для реакцій циклоприєднання CO₂ до олефінів, епоксидів, діолів та аміноспиртів.

Показано високу каталітичну активність Cs-вмісних ієрархічних цеолітів типу BEA у процесах одержання циклічних карбонатів із епоксидів з досягненням виходу до 99%, а також встановлено що композитні матеріалів

MgO–CeO₂/CsBEA у тандемній реакції перетворення стирену в циклічний карбонат у присутності третбутил гідропероксиду як окисника забезпечують досягнення під тиском CO₂ конверсії до 92% при селективності 99%.

Запропоновано новий підхід до синтезу циклічних карбонатів із діолів із використанням трифтороцтового ангідриду та N,N-диізопропіл-етиламіну за участі нанокомпозитів MgO–CeO₂ та ієрархічних цеолітів, що забезпечує конверсію до 98% при селективності за циклічним карбонатом до 99%.

Встановлено, що в ряду матеріалів на основі CeO₂, одержаних термічним розкладом церій(IV) амоній нітрату, максимально високі каталітичні характеристики (конверсія аміноспирту, селективність за циклічним карбаматом та його вихід) в реакції синтезу циклічних карбаматів з аміноспиртів та CO₂ показує зразок, одержаний при 300 °C.

5. Особиста участь автора в одержанні наукових та практичних результатів, що викладені в дисертаційній роботі. Основний об'єм експериментальної роботи, обробка та аналіз отриманих результатів виконано особисто здобувачем. Постановка задачі, вибір об'єктів і методів дослідження, обговорення одержаних результатів і формулювання висновків дисертації проводилось спільно з науковим керівником к.х.н. О.В. Швецем. Автор висловлює вдячність к.х.н. М.М. Курмачу за допомогу у синтезі окремих цеолітних матеріалів та проведенні їх фізико-хімічної характеристики методами ІЧС і РФА та П.С. Яремову за дослідження адсорбційних властивостей каталізаторів методом низькотемпературної (– 196 °C) ад(де)сорбції азоту. Результати досліджень основних властивостей методом ТПД CO₂ Cs-вмісних цеолітів одержано у співпраці з к.х.н. О.В. Ларіною та д.філ. О.В. Зікратою.

6. Перелік публікацій за темою дисертації із зазначенням особистого внеску здобувача.

За темою дисертації опубліковано 4 статті у фахових журналах (3 статті Q3 та 1 – категорія Б) та тези 14 доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях, отримано 1 патент України на корисну модель.

Список публікацій автора

Статті:

1. Kurmach M. M., **Kyryliuk D. V.**, Samotoi A. O., Sotnik S. O., Yaremov P. S., Shvets O. V., Shcherban N. D. Catalytic Properties of Hierarchical CsAlTi-BEA Zeolites in the Process of Conversion of Styrene with CO₂ for Cyclic Carbonate Formation // Theor. Exp. Chem., 2023, V. 59, N 5. P. 350 – 357. <https://doi.org/10.1007/s11237-024-09794-9> (SCOPUS, Web of Science) (Здобувач взяв участь в дослідженні каталітичних властивостей цеолітних матеріалів у процесах одержання циклічних карбонатів зі стирену).

2. **Kyryliuk D. V.**, Kurmach M. M., Romanenko E. O., Ternovoy D. S., Shvets O. V. Direct synthesis of cyclic carbonates from diols under CO₂ pressure using trifluoroacetic anhydride and a base in the presence of CeO₂-based nanocomposite materials // Chem. Heterocycl. Compd. 2025, V. 61, N 9. P. 509-513.

<https://doi.org/10.1007/s10593-026-03450-x> (SCOPUS, Web of Science)

(Здобувач взяв участь в аналізі літературних джерел, взяв участь в дослідженні каталітичних властивостей CeO_2 -вмісних матеріалів у процесах одержання циклічних карбонатів із діолів, обробці отриманих результатів, підготовано матеріали статті до друку).

3. Kurmach M. M., **Kyryliuk D. V.**, Sotnik S. O., Gavrilenko K. S., Yaremov P. S., Shvets O. V., Kolotilov S. V. Cs-containing BEA zeolite monoliths for cyclic carbonates production from epoxides and carbon dioxide in flow reactors // Chem. Heterocycl. Compd., 2025, V. 61, N 10. P. 514-518. <https://doi.org/10.1007/s10593-026-03451-w> (SCOPUS, Web of Science) *(Здобувач взяв участь в синтезі каталізатора та одержанні на його основі моноліту).*

4. **Kyryliuk D. V.**, Shvets O. V. Catalytic properties of hierarchical Ti-MFI zeolites in the synthesis of cyclic carbonates from styrene under CO_2 pressure // J. Org. Pharm. Chem. 2026. V. 24, No. 2. P. 14–20. <https://doi.org/10.24959/orphcj.26.360726>. (Категорія Б) *(Здобувач взяв участь в аналізі літературних джерел, дослідженні каталітичних властивостей цеолітних матеріалів у процесах одержання циклічних карбонатів зі стирену, підготовано матеріали статті до друку).*

Патент:

Спосіб одержання ієрархічних титаносилікатних цеолітів. Курмач М.М., **Кирилюк Д.В.**, Самотой А.О., Яремов П.С., Сотнік С.О., Швець О.В., Щербань Н.Д. Пат. 158633, Україна, С01G23/053В01J21/06, № и 2024 00577; Заявл. 02.02.2024; Опубл. 05.03.2025, Бюл. № 10 - 7 с.

Тези доповідей:

1. Курмач М.М., **Кирилюк Д.В.**, Яремов П.С., Швець О.В., Щербань Н.Д. Титаносилікатні цеоліти – перспективні каталізатори перетворення епоксидів в циклічні карбонати. VI Міжнародна (XVI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС-2022), 21-23 березня 2023 року, Вінниця, С.76.

2. Курмач М.М., **Кирилюк Д.В.**, Щербань Н.Д., Швець О.В. Каталітичні властивості ієрархічних нанокompозитів $\text{MgO-CeO}_2/\text{Цт}$ в танDEMній реакції одержання циклічних карбонатів із стиrolу під тиском CO_2 . VII Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 19 квітня 2023 року, Житомир, С. 122

3. Курмач М.М., **Кирилюк Д.В.**, Яремов П.С., Швець О.В., Щербань Н.Д. Каталітичні властивості ієрархічних цеолітів в процесах одержання циклічних карбонатів. XIV Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2023", 25–27 квітня 2023 р, Харків, С. 191.

4. **Кирилюк Д.В.**, Курмач М.М. Каталітичні властивості MgO-CeO_2 -вмісних нанокompозитних каталізаторів в реакції отримання циклічних карбонатів. XXIV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», 17-19 травня 2023 р. Київ, С. 135.

5. Курмач М.М., **Кирилюк Д.В.**, Самотой А.О., Сотнік С.О., Яремов П.С., Щербань Н.Д., Швець О.В. Титаносилікатні цеоліти як перспективні каталізатори процесів епоксидування циклічних олефінів. XXIV

Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», 17-19 травня 2023 р. Київ, С. 138.

6. Shvets O.V., Kurmach M.M., **Kyryliuk D.V.** Hierarchical zeolites and nanocomposites – effective catalysts for cyclic carbonates synthesis from styrene under CO₂ pressure. 11th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2023, Bukovel, Ukraine, August 16–19, 2023. Book of abstracts– P. 183.

7. Shvets O.V., Kurmach M.M., **Kyryliuk D.V.** Hierarchical zeolites and their nanocomposites as cycloaddition reaction catalysts. International Conference «Current problems in Catalysis» CPC-2023. September 25-29, 2023, Kyiv, P. 35

8. Курмач М. М., **Кирилюк Д. В.**, Сотнік С. О., Яремов П. С., Швець О. В., Щербань Н. Д. Ієрархічні цеоліти з основними властивостями як перспективні каталізатори процесів одержання циклічних карбонатів з епоксидів та олефінів // Book of abstracts of the VII International (XVII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists, March 19–21, 2024, Vinnytsia / Vasyl' Stus Donetsk National University; editorial board: О. М. Shendryk (editor-in-chief) [et al.]. Vinnytsia, 2024. – P. 110.

9. Курмач М.М., **Кирилюк Д.В.**, Щербань Н.Д., Швець О.В. Церійвмісні матеріали як каталізатори одержання циклічних карбонатів та карбаматів// Матеріали VIII Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: Дослідження та перспективи», 1 травня 2024 р. - Житомир, Україна.

10. М.М. Kurmach, **D.V. Kyryliuk**, P.S.Yaremov, N.D. Shcherban, O.V.Shvets. Ce-containing materials as catalysts for cyclic carbonates and carbamate synthesis/ Матеріали Всеукраїнської конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні», 29-30 травня, 2024 р. – Київ, Україна, С. 123.

11. Oleksiy V. Shvets, Mykhailo M. Kurmach, **Dmytro V. Kyryliuk**, Alyona O. Samotoi, Pavlo S. Yaremov, Natalia D. Shcherban. Ti- and CsAlTi-silicate hierarchical zeolites as active catalysts for cycloaddition reaction under CO₂ pressure. // 18th International Congress on Catalysis. July 14-19, 2024, Lyon, France, P. 2114

12. Kurmach M.M., **Kyryliuk D.V.**, Yaremov P.S., Shvets O.V., Shcherban N.D. Ce-containing catalysts for cyclic carbonate and carbamate production. 12th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2024, Uzhhorod, Ukraine, August 21–24, 2024. Book of abstracts– P. 413.

13. Kurmach Mykhailo, **Kyryliuk Dmytro**, Yaremov Pavlo, Shvets Oleksiy. Catalytic properties of hierarchical zeolites and their nanocomposites with cerium oxide for cyclic carbonates and carbamates production / 3-rd International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring», October 7–10, 2024, Lviv, Ukraine. P. 1-13.

14. **Kyryliuk D.V.**, Shvets O.V., Kurmach M.M. CeO₂-based nanocomposites for catalytic conversion to cyclic carbonates and carbamates 13th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2025, Bukovel, Ukraine, August 20–24, 2025. Book of abstracts – P. 311 .

ВВАЖАТИ, що дисертаційна робота Кирилюка Д.В. «Каталітична конверсія CO₂ в циклічні карбонати і карбамати на Cs-, Ti-, Се-вмісних ієрархічних цеолітах.», яка подана на здобуття ступеня доктора філософії, за

своїм науковим рівнем та практичною цінністю, змістом та оформленням повністю відповідає вимогам пп. «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженому постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, та відповідає напряму наукових досліджень Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України зі спеціальності 102 Хімія.

РЕКОМЕНДУВАТИ дисертаційну роботу «Каталітична конверсія CO_2 в циклічні карбонати і карбамати на Cs-, Ti-, Ce-вмісних ієрархічних цеолітах», подану Кирилюком Дмитром Вікторовичем на здобуття ступеня доктора філософії із спеціальності 102 Хімія, до захисту.

Голова Об'єднаного семінару
Інституту за спеціальностями
02.00.15 «Хімічна кінетика і каталіз»,
02.00.01 «Неорганічна хімія» та
02.00.04 «Фізична хімія» (розділ
«Адсорбція і адсорбенти»)

чл.-кор. НАН України,
д.х.н., професор

Ярослав ЛАМПЕКА

09.07.2026 р.