

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0821U100391

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 15-03-2021

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Валігура Каріна Віталіївна

2. Valihura Karina Vitaliivna

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань:

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 03-03-2021

Спеціальність за освітою: Хімічні технології неорганічних речовин

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, Київська обл., 03028, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

III. Відомості про дисертацію

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ДФ 26.190.001

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, Київська обл., 03028, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: 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, Київська обл., 03028, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31.15.27.07

Тема дисертації:

1. Вплив складу оксидних систем на основі Mg(II), Al(III), Zr(IV) на їх каталітичні властивості в процесах газофазного перетворення етанолу та 1-бутанолу з подвоєнням вуглецевого ланцюга
2. Effect of the composition of Mg(II), Al(III), Zr(IV) oxide systems on their catalytic properties in the processes of gas-phase conversion of ethanol and 1-butanol with doubling of the carbon chain

Реферат:

1. В дисертаційній роботі розвинуто наукові підходи щодо розроблення каталізаторів багатостадійних процесів газофазного перетворення етанолу та 1-бутанолу з подвоєнням вуглецевого ланцюга. На підставі з'ясування впливу компонентів каталітичних систем MgO-Al₂O₃(CeO_x) та ZrO₂-M_xO_y (M = Ce, Y) на кислотно-основні характеристики поверхні та визначення способів їх регулювання запропоновано шляхи досягнення високої активності та селективності каталізаторів в процесах газофазної конверсії етанолу в 1-

бутанол та 1-бутанол п 2-етил-1-гексанол. Вперше реалізовано процес газофазної конденсації 1-бутанолу в 2-етил-1-гексанол в проточному режимі в присутності каталітичних Mg-Al-оксидних систем; підтверджено можливість послідовного перетворення: етанол п 1-бутанол п 2-етил-1-гексанол, за атмосферного тиску в проточному режимі, що дозволить отримувати 2-етил-1-гексанол безпосередньо з етанолу. Показано, що для ефективного перетворення вихідних спиртів у цільові продукти (1-бутанол та 2-етил-1-гексанол) бінарний оксидний каталізатор MgO-Al₂O₃ має включати кислотно-основні пари Льюїса (Mg-O-Al), сформовані за умов прожарювання гідроталькітів. Найбільший вихід за 1-бутанолом (18 %) досягнуто у присутності каталізатора із співвідношенням Mg/Al = 2, найбільший вихід за 2-етил-1-гексанолом (11 %) п на каталізаторі зі співвідношенням Mg/Al = 1. З'ясовано, що модифікування Mg-Al оксидних систем катіонами Ce³⁺ на стадії синтезу гідроталькітів призводить до підвищення концентрації кислотних та основних центрів на поверхні каталізаторів, що забезпечує збільшення питомої швидкості утворення 1-бутанолу порівняно з немодифікованим каталізатором. Найбільший вихід 1-бутанолу (14 %) досягається в присутності каталізатора зі співвідношенням Mg/Al/Ce = 2:0,9:0,1. Визначено, що добавки CeO₂, Y₂O₃ впливають на фазовий склад ZrO₂, який визначає кислотно-основні властивості його поверхні. В результаті стабілізації тетрагональної фази ZrO₂ добавками CeO₂ та Y₂O₃ відбувається збільшення концентрації основних центрів на поверхні каталізаторів, що зумовлює підвищення селективності утворення 1-бутанолу з етанолу в їх присутності. Встановлено, що зразок з вмістом CeO₂ 10 %мас. характеризується найбільшою концентрацією основних центрів на поверхні серед досліджених ZrO₂-CeO₂ систем, що забезпечує збільшення в 2 рази селективності та продуктивності каталізатора за 1-бутанолом в порівнянні з індивідуальним ZrO₂. Показано, що ведення модифікуючої добавки Y₂O₃ та прожарювання Zr-Y-оксидної системи за температури 500 °C сприяє збільшенню концентрації основних центрів на поверхні каталізаторів разом зі зменшенням концентрації кислотних центрів. В присутності каталізатора ZrO₂-Y₂O₃ досягаються високі значення селективності утворення (до 70 %) та виходу 1-бутанолу (17 %). Запропоновано каталітичні системи на основі MgO-Al₂O₃ зі співвідношенням Mg/Al = 1 та 2 для процесів перетворення етанол п 1-бутанол та 1-бутанол п 2-етил-1-гексанол, що забезпечують показники продуктивності за 1-бутанолом 87 гБуОН/(кгкатпгод) та за 2-етил-1-гексанолом 40 г2-ЕГ/(кгкатпгод). Пріоритет розробки захищено патентом України на корисну модель. Виявлено, що застосування каталітичної системи ZrO₂-Y₂O₃ (3,4 %мас. Y₂O₃, температура прожарювання 500 °C) в процесі перетворення етанол п 1-бутанол, забезпечує селективність за 1-бутанолом – до 70 %, з продуктивністю 27 гБуОН/(кгкатпгод). Пріоритет розробки захищено патентом України на корисну модель. Зазначені каталітичні системи перспективні для створення високопродуктивних каталізаторів синтезу 1-бутанолу та 2-етил-1-гексанолу із етанолу.

2. Scientific approaches to development of catalysts for multistage processes of gas-phase ethanol and 1-butanol conversion with doubling of a carbon chain are developed in the thesis. Based on elucidation of the influence of components of MgO-Al₂O₃(CeO_x) and ZrO₂-M_xO_y (M = Ce, Y) catalytic systems on their acid-base surface characteristics and determination of methods of their varying, the ways to achieve the high activity and selectivity of catalysts in gas-phase ethanol п 1-butanol and 1-butanol п 2-ethyl-1-hexanol conversion are proposed. The process of gas-phase condensation of 1-butanol to 2-ethyl-1-hexanol in the flow reactor over Mg-Al-oxide catalytic systems was realized for the first time. The possibility of sequential ethanol п 1-butanol п 2-ethyl-1-hexanol conversion at atmospheric pressure in the flow mode was confirmed. It will allow to obtain 2-ethyl-1-hexanol directly from ethanol. It is shown that for the efficient conversion of initial alcohols into target products (1-butanol and 2-ethyl-1-hexanol) the binary oxide catalyst MgO-Al₂O₃ should include Lewis acid-base pairs (Mg-O-Al) formed under the conditions of calcination of hydrotalcites. The highest yield of 1-butanol (18%) is achieved over the catalyst with a ratio of Mg/Al = 2, and the highest yield of 2-ethyl-1-hexanol (11%) is achieved over catalyst with a ratio of Mg/Al = 1. It is found that modification of Mg-Al oxide systems by Ce³⁺ cations during the hydrotalcite synthesis leads to an increase in the concentration of acid and base sites on the catalyst surface, which provides an increase in the specific rate of 1-butanol formation comparing to unmodified catalyst. The highest yield of 1-butanol (14%) is achieved over the catalyst with a ratio of Mg/Al/Ce = 2:0.9:0.1. It is established that the CeO₂, Y₂O₃ additives affect the phase composition of ZrO₂, which determines the acid-base properties of its surface. As

a result of stabilization of the tetragonal phase of ZrO₂ by the addition of CeO₂ and Y₂O₃ there is an increase in the basicity of the catalysts which leads to an increase in the selectivity of 1-butanol formation from ethanol in their presence. It is found that the sample with a 10 wt.% of CeO₂ is characterized by the highest concentration of base sites on the surface among the studied ZrO₂-CeO₂ systems, which provides a twofold increase in the selectivity and productivity of the catalyst for 1-butanol formation comparing with unmodified ZrO₂. It is shown that the introduction of a modifying additive Y₂O₃ and calcination of the Zr-Y-oxide system at 500 °C leads to an increase in the concentration of the base sites on the surface of the catalysts together with a decrease in the concentration of acid sites. Over the ZrO₂-Y₂O₃ catalyst the high values of selectivity (up to 70%) and yield of 1-butanol (17%) are achieved. MgO-Al₂O₃ catalytic systems with the ratio of Mg/Al = 1 and 2 are suggested for ethanol → 1-butanol and 1-butanol → 2-ethyl-1-hexanol conversion processes, which provide productivity of 1-butanol formation 87 gBuOH/(kgcat·h) and 2-ethyl-1-hexanol 40 g2-EH/(kgcat·h). The priority of development is protected by the Patent of Ukraine for Utility Model. It is found that the usage of ZrO₂-Y₂O₃ catalytic system (3.4 wt.% Y₂O₃, calcination temperature 500 °C) in the ethanol → 1-butanol conversion, provides selectivity for 1-butanol up to 70%, with the productivity of 27 gBuOH/(kgcat·h). The priority of development is protected by the Patent of Ukraine for Utility Model. These systems are promising for the creation of high-performance catalysts for the synthesis of 1-butanol and 2-ethyl-1-hexanol from ethanol.

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 ОПВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Соловійов Сергій Олександрович

2. Soloviev Sergii Oleksandrovyich

Кваліфікація: 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

Сектор науки: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Сидорчук Володимир Васильович

2. Sydorchuk Volodymyr Vasyliovych

Кваліфікація: 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

Сектор науки: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Патриляк Любов Казимирівна

2. Patrylak Lyubov Kazymyriivna

Кваліфікація: 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

Сектор науки: Не застосовується

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Швець Олексій Васильович
2. Shvets Oleksii Vasyliovych

Кваліфікація: 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

Сектор науки: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Трипольський Андрій Іккійович
2. Trypolskyi Andrii Ikkiiiovych

Кваліфікація: 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

Сектор науки: Не застосовується

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**

Реєстратор

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



Юрченко Т.А.