

# 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

**Аспірантура/Докторантура:** так

**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

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

**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

### **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

### **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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CeO<sub>x</sub>) та ZrO<sub>2</sub>-MxO<sub>y</sub> (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 п 1-бутанолу та 1-бутанолу 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-бутанолу 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  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  має включати кислотно-основні пари Льюїса ( $\text{Mg-O-Al}$ ), сформовані за умов прожарювання гідроталькітів. Найбільший вихід за 1-бутанолом (18 %) досягнуто у присутності каталізатора із співвідношенням  $\text{Mg/Al} = 2$ , найбільший вихід за 2-етил-1-гексанолом (11 %) – на каталізаторі зі співвідношенням  $\text{Mg/Al} = 1$ . З'ясовано, що модифікування  $\text{Mg-Al}$  оксидних систем катіонами  $\text{Ce}^{3+}$  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  $\text{Mg/Al/Ce} = 2:0,9:0,1$ . Визначено, що добавки  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  впливають на фазовий склад  $\text{ZrO}_2$ , який визначає кислотно-основні властивості його поверхні. В результаті стабілізації тетрагональної фази  $\text{ZrO}_2$  добавками  $\text{CeO}_2$  та  $\text{Y}_2\text{O}_3$  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  $\text{CeO}_2$  10 %мас. характеризується найбільшою концентрацією основних центрів на поверхні серед досліджених  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  систем, що забезпечує збільшення в 2 рази селективності та продуктивності каталізатора за 1-бутанолом в порівнянні з індивідуальним  $\text{ZrO}_2$ . Показано, що ведення модифікуючої добавки  $\text{Y}_2\text{O}_3$  та прожарювання  $\text{Zr-Y}$ -оксидної системи за температури 500 °C сприяє збільшенню концентрації основних центрів на поверхні каталізаторів разом зі зменшенням концентрації кислотних центрів. В присутності каталізатора  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  досягаються високі значення селективності утворення (до 70 %) та виходу 1-бутанолу (17 %). Запропоновано каталітичні системи на основі  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  зі співвідношенням  $\text{Mg/Al} = 1$  та 2 для процесів перетворення етанол в 1-бутанол та 1-бутанол в 2-етил-1-гексанол, що забезпечують показники продуктивності за 1-бутанолом 87 гБуОН/(кгкатгод) та за 2-етил-1-гексанолом 40 г2-ЕГ/(кгкатгод). Пріоритет розробки захищено патентом України на корисну модель. Виявлено, що застосування каталітичної системи  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  (3,4 %мас.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , температура прожарювання 500 °C) в процесі перетворення етанол в 1-бутанол, забезпечує селективність за 1-бутанолом – до 70 %, з продуктивністю 27 гБуОН/(кгкатгод). 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  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3(\text{CeO}_x)$  and  $\text{ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M} = \text{Ce}, \text{Y}$ ) 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 в 1-butanol and 1-butanol в 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  $\text{Mg-Al}$ -oxide catalytic systems was realized for the first time. The possibility of sequential ethanol в 1-butanol в 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  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  should include Lewis acid-base pairs ( $\text{Mg-O-Al}$ ) formed under the conditions of calcination of hydrotalcites. The highest yield of 1-butanol (18%) is achieved over the catalyst with a ratio of  $\text{Mg/Al} = 2$ , and the highest yield of 2-ethyl-1-hexanol (11%) is achieved over catalyst with a ratio of  $\text{Mg/Al} = 1$ . It is found that modification of  $\text{Mg-Al}$  oxide systems by  $\text{Ce}^{3+}$  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  $\text{Mg/Al/Ce} = 2:0.9:0.1$ . It is established that the  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  additives affect the phase composition of  $\text{ZrO}_2$ , which determines the acid-base properties of its surface. As a result of stabilization of the tetragonal phase of  $\text{ZrO}_2$  by the addition of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  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  $\text{CeO}_2$  is characterized by the highest concentration of

base sites on the surface among the studied ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> systems, which provides a twofold increase in the selectivity and productivity of the catalyst for 1-butanol formation comparing with unmodified ZrO<sub>2</sub>. It is shown that the introduction of a modifying additive Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst the high values of selectivity (up to 70%) and yield of 1-butanol (17%) are achieved. MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic system (3.4 wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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:** 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

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

### **Офіційні опоненти**

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

1. Сидорчук Володимир Васильович
2. Sydorchuk Volodymyr Vasyliovych

**Кваліфікація:** к. 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. Патриляк Любов Казимирівна
2. Patrylak Lyubov Kazymyriivna

**Кваліфікація:** д. х. н., 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

### **Рецензенти**

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

1. Швець Олексій Васильович
2. Shvets Oleksii Vasyliovych

**Кваліфікація:** к. 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. Трипольський Андрій Іккійович

2. Trypolskyi Andrii Ikkiiovych

**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

## **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.

