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/анотація:

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(CeOx) та ZrO2-MxOy (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 етанол □ 1-бутанол та 1-бутанол □ 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 □ 1-бутанол □ 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 %) □ 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 □ 1-бутанол та 1-бутанол □ 2-етил-1-гексанол, що забезпечують показники продуктивності за 1-бутанолом 87 гBuOH/(кгкат□год) та за 2-етил-1-гексанолом 40 г2-ЕГ/(кгкат□год). 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 □ 1-бутанол, забезпечує селективність за 1-бутанолом – до 70 %, з продуктивністю 27 гBuOH/(кгкат□год). 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(CeOx) and ZrO2-MxOy (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 □ 1-butanol and 1-butanol □ 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 □ 1-butanol □ 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 ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Соловйов Сергій Олександрович
2. Soloviev Sergii Oleksandrovych

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 Kazymyrivna

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. Трипольский 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.