

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0521U101115

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 13-05-2021

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



## II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Космамбетова Гульнара Радіївна

2. Kosmambetova Gulnara R

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор наук

Аспірантура/Докторантура: ні

Шифр наукової спеціальності: 02.00.15

Назва наукової спеціальності: Хімічна кінетика і каталіз

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 27-04-2021

Спеціальність за освітою: хімік

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, 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):** Д 26.190.01

**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, 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, 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

**Тема дисертації:**

1. Вплив структури нанофазних каталізаторів на окиснювальне перетворення монооксиду вуглецю та метану
2. Influence of nanophase catalysts structure on the oxidative conversion of CO and methane

**Реферат:**

1. Дисертаційну роботу присвячено розвитку наукових засад створення ефективних каталізаторів для гетерогенно-каталітичних процесів окиснювального перетворення CO і метану. На прикладі реакцій окиснення CO, глибокого окиснення метану, окиснювального карбонілювання метану в C2+-оксигенати (оцтову кислоту, етанол, метилацетат); а також вибіркового окиснення CO у надлишку водню показано, що основним чинником, який визначає селективність дії каталізаторів у напрямку глибокого, селективного та вибіркового окиснення є структура активного центра. Для кожного типу реакцій, незалежно від хімічної природи компонентів каталізатора, структура активного центра характеризується певними спільними ознаками. Показано, що стабілізація активного центра в реакційних умовах, зокрема, високих температур реакцій глибокого окиснення і окиснювального карбонілювання метану, а також відновлювального середовища реакції вибіркового окиснення CO забезпечується створенням певної структури нанофазного

катализатора, що визначається його структурно-розмірними характеристиками та просторовим розташуванням компонентів. Встановлено залежності активності бінарних оксидних катализаторів окиснення CO від розміру наночастинок компонентів, обумовлені особливостями їх структури, що виникають внаслідок різного вмісту кристалічної фази ( $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); агломерації наночастинок ( $\text{CuO-MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_x/\text{SiO}_2$ ), фазових перетворень  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); формування міжзеренних границь ( $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ). За результатами дослідження каталітичних властивостей феритів структури шпінелі  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) встановлено вплив способу приготування на їх активність у реакції глибокого окиснення метану. З'ясовано вплив розмірного фактора на швидкість реакції, який полягає у підвищенні питомої активності феритів при зменшенні розміру їх частинок, в результаті чого досягається зниження на  $100\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$  температури повної конверсії метану. Встановлено, що включення до складу алюмомарганцевих катализаторів структурних і текстурних модифікаторів (оксиди La, Ba, Sr) сприяє стабілізації нанодисперсних компонентів – оксидів марганцю і метастабільних модифікацій носія -1 та забезпечує термічну стійкість катализаторів після високотемпературної обробки. Обґрунтовано ефективність способу приготування багатокомпонентних нанофазних алюмомарганцевих катализаторів в нерівноважних умовах з пересичених розчинів. Вперше показано можливість перебігу газофазної реакції окиснювального карбонілювання метану з утворенням  $\text{C}_2\text{+}$ -оксигенатів за використання як окисника молекулярного кисню, в присутності катализаторів, активною фазою яких є продукти термічного розкладу селенохлоридів родію на вуглецевих і кремнеземистих носіях. Встановлено вплив структурно-розмірних характеристик компонентів оксидних мідноцерієвих систем та хімічної природи носія (оксидів алюмінію, титану, цирконію та марганцю) на формування активних центрів катализаторів процесу вибіркового окиснення CO у надлишку водню. Запропоновано спосіб одержання селективних катализаторів вибіркового окиснення CO у надлишку водню шляхом інтегрування оксидів міді, церію і цирконію певного розміру в просторово-організовану систему, з утворенням активних центрів – зон міжфазної взаємодії оксидів міді та церію на поверхні діоксиду цирконію. Розроблено нові ефективні катализатори для промислово важливих процесів окиснювального перетворення CO й метану: нанофазні оксидні катализатори які забезпечують повне окиснення метану до  $\text{CO}_2$  за температур  $500\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ ; оксидний мідь-церій-цирконієвий катализатор для вибіркового окиснення CO в збагачених воднем сумішах, що забезпечує глибину очищення до  $50\text{ млн-1 CO}$ . Ключові слова: нанофазний катализатор, окиснення CO, глибоке окиснення метану, окиснювальне карбонілювання метану в  $\text{C}_2\text{+}$ -оксигенати, вибіркоче окиснення CO у надлишку водню, структура, активність, селективність, вибіркочівість, активні центри.

2. The thesis is devoted to the scientific basis development of the creation of effective catalysts for the heterogeneous catalytic processes of oxidative conversion of CO and methane, based on the representation of the catalyst structure, as a summation of its components with a certain relationship and spatial location. An example of CO oxidation reaction, deep oxidation of methane, oxidative methane carbonylation to acetic acid and its derivatives, and preferential oxidation of CO in hydrogen is shown that the main factor determined the selective action of catalysts in the direction of deep, selective, and preferential oxidation is the structure of the active site. For each reaction type, regardless of the chemical nature of the catalyst components, the structure of the active site has certain common features. It has been shown that the stabilization of the active site under reaction conditions, in particular at high temperatures of deep oxidation and oxidative methane carbonylation reactions, and the reducing medium of the preferential CO oxidation is ensured by creating a certain structure of nano-phase catalyst related to its structural- dimensional characteristics and spatial location of components. The dependences of the activity in the CO oxidation of binary oxide catalysts from the size of the nanoparticles of the components are determined due to the peculiarities of their structural organization arising from different contents of the crystalline phase ( $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); agglomeration of nanoparticles ( $\text{CuO-MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_x/\text{SiO}_2$ ), phase transformations  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); formation of grain boundaries ( $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ). Based on the catalytic properties study of the ferrite structure spinels  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) in the methane deep oxidation, the influence of the preparation method on their activity is established. The effect of the size factor on the reaction rate, consisting of increasing the specific activity of ferrites when the size of their

particles decreases. As a result, a decrease of the total methane conversion temperature on 100–150 °C, has been achieved. It has been shown that the addition of structural and textural modifiers (oxides La, Ba, Sr) to aluminum manganese oxide catalysts leads to stabilization of nano-disperse components - manganese oxides and metastable modifications of the support ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - і  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). This improves the thermal stability of catalysts after high-temperature treatment. The efficiency of a method for producing multi-component nanophase aluminum manganese oxide catalysts under nonequilibrium conditions with supersaturated solutions is substantiated. As a result, 100% methane conversion at temperatures of 550–600°C has been achieved. At first, the methane oxidative carbonylation in the gas phase has been carried out to produce acetic acid and its derivatives, using as an oxidant of molecular oxygen in the presence of catalysts, the active phase of which are the products of thermal decomposition of rhodium selenochlorides of on carbon and silica-based supports. The influence of structural-dimensional characteristics of the components of oxide copper-ceria systems and the chemical nature of the support (alumina, titania, zirconia, and manganese oxide) on the formation of active sites of catalysts for preferential CO oxidation (PROX) is established. A method for obtaining selective catalysts for preferential CO oxidation by integrating nanoparticles of copper, ceria, and zirconia of a certain size in a spatial-organized system, with the formation of active sites - zones of interphase interaction of copper and ceria on the surface of zirconia. By using proposed approaches, catalysts for industrial processes of methane deep oxidation and preferential CO oxidation have been developed. Keywords: nanophase catalyst, CO oxidation, deep methane oxidation, oxidative carbonylation of methane to acetic acid, preferential CO oxidation in hydrogen, structure, activity, selectivity, active sites.

**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. Стрижак Петро Євгенович

2. Strizhak Peter Ye

**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

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Стрижак Петро Євгенович

2. Strizhak Peter Ye

**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. Брей Володимир Вікторович

2. Brei Volodymir V

**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

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Іщенко Олена Вікторівна

2. Ischenko Olena V

**Кваліфікація:** д. 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 K

**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**

## **VIII. Заключні відомості**

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

Кошечко В'ячеслав Григорович

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

Кошечко В'ячеслав Григорович

**Відповідальний за підготовку  
облікових документів**

**Реєстратор**

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



Юрченко Т.А.