

УТВЕРЖДАЮ

И.о. проректора по научной и инновационной деятельности федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,
доктор физико-математических наук, профессор

Ворожцов Александр Борисович

« 19 » сентября 2023 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Гордиенко Юрия Александровича на тему «Механизм каталитического действия нанесенных W, Mn-содержащих оксидных систем в процессе окисления метана», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Раскрытие механизма действия, установление роли различных компонентов в формировании активного состояния многокомпонентных катализаторов является важнейшим этапом в создании технологий на основе каталитических процессов, включая процессы селективного парциального окисления. В течение нескольких десятилетий во многих странах ведутся интенсивные работы по созданию технологий прямого превращения компонентов природного газа, в первую очередь – метана, в ценные продукты химического и нефтехимического синтеза, включая этилен. Окислительные превращения метана потенциально имеют существенные преимущества перед каталитическим пиролизом в силу отсутствия термодинамических ограничений и более низкой энергозатратности. При этом на первый план выходит вопрос о селективности превращений.

В диссертационной работе Гордиенко Юрия Александровича рассматривается процесс окислительной конденсации метана (ОКМ), основным целевым продуктом которого является этилен, в присутствии NaWMn-оксидных катализаторов и ставится задача поиска путей оптимизации таких катализаторов на основе раскрытия основных черт механизма их действия. Следует отметить, что до настоящего времени не существует примеров практической реализации процесса ОКМ в промышленности, одной из главных причин чего является отсутствие достаточно селективных и стабильных катализаторов. По имеющимся в литературе данным, нанесенные оксидные катализаторы, содержащие марганец, вольфрам и щелочные металлы в наибольшей степени отвечают этим

требованиям. В силу сказанного, актуальность и практическая значимость диссертационной работы Ю.А. Гордиенко не вызывает сомнений.

Диссертационная работа Ю.А. Гордиенко изложена на 146 страницах, включает 30 рисунков, 9 таблиц и состоит из введения, пяти глав и списка цитируемой литературы, включающего 192 библиографические ссылки.

Введение содержит обоснование актуальности темы диссертации, формулировку цели работы и решаемых в ней задач, научной новизны, научной и практической значимости полученных результатов и положений, выносимых на защиту. Кратко перечислены использованные в работе методы исследования и изложены аргументы в пользу достоверности полученных результатов; дана информация об апробации работы и личном вкладе автора в её выполнение.

В первой главе представлен обзор литературы по окислительным превращениям лёгких алканов в олефины, сосредоточенный главным образом на процессе ОКМ в присутствии NaWMn-оксидных катализаторов. Выявлены имеющиеся противоречия в представлениях о механизме действия этих катализаторов, роли отдельных компонентов в них, пробелы в экспериментальных данных и возможные пути дальнейших исследований. Кроме того, приводятся данные о процессах синтеза и модифицирования оксидных систем в среде водных флюидов (до- и сверхкритической воде). Отмечается, что обработка простых и сложных оксидов в таких средах позволяет в ряде случаев оказывать влияние на их структуру и морфологию и тем самым влиять на их функциональные свойства. На основании анализа приведённых в этой главе литературных данных формулируются цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе изложены методики приготовления образцов каталитических систем и обработки носителя в среде водных флюидов (ВФ). Подробно описаны используемые в работе методы определения структуры и морфологии исследуемых образцов, методики каталитических и термохимических экспериментов. Следует отметить применение в работе разнообразных и хорошо дополняющих друг друга физико-химических и физических методов исследования с использованием современного оборудования, характеризующегося высокой точностью измерений. Выбранные методы позволяют, несмотря на сложность исследования катализаторов ОКМ в условиях реакции с применением классических *in-situ* методов, получить данные об исследуемых системах, необходимые для установления взаимосвязи структуры и состава катализатора с его реакционной способностью и каталитическими свойствами.

В третьей главе изложены экспериментальные данные о влиянии состава системы, содержащей нанесенные на оксид кремния оксиды Na, W и Mn в различных сочетаниях, на её структуру и каталитические свойства. Автор связывает наблюдаемые закономерности с

изменением количества и реакционной способности активных форм кислорода, присутствующих в сложном оксиде. Комплекс использованных методов исследования позволил установить, что в ходе каталитического цикла в катализаторе оптимального состава, содержащем все три нанесённых компонента, происходит обратимый переход $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{2+}$. При более глубоком восстановлении такого катализатора, например водородом, в процесс вовлекаются ионы вольфрама, что приводит к резкому снижению селективности.

Дальнейшей детализации механизма формирования активного состояния $NaWMnO_x/SiO_2$ катализатора посвящены исследования, представленные в Главе 4. Данные рентгенофазового анализа (в том числе полученные при температурах близких к оптимальным для процесса ОКМ в контролируемой атмосфере), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом показывают, что в ходе обратимого выделения-поглощения кислорода происходят химические и фазовые превращения в катализаторе. Делается вывод о том, что каталитический процесс протекает с участием расплава на основе вольфрамата натрия и сопровождается превращением $\{Na_2WO_4\}_{\text{плав.}} + Mn_2O_3 \leftrightarrow MnWO_4 + \{Na_2MnO_x\}_{\text{плав.}} + (1.5-0.5x) O_2$. Влияние носителя на реакционную способность кислорода смешанного оксида и его каталитические свойства объясняются различным средством компонентов к носителю и, соответственно, возможностью эффективного протекания необходимых превращений в ходе каталитического цикла. На основании полученных в Главе 4 данных делается вывод о том, что предварительное модифицирование свойств носителя может приводить к изменению каталитических свойств системы.

В Главе 5 представлены результаты исследования предварительного модифицирования свойств носителя в результате обработки в среде водных флюидов (ВФ) на структурные характеристики и каталитические свойства системы $NaWMn/SiO_2$ оптимального состава. Обработка в среде ВФ была выбрана в качестве метода воздействия, позволяющего менять свойства (в частности, фазовый состав и морфологию) носителя без изменения его химического состава. Полученные данные показывают, что воздействие ВФ на аморфный кремнезём позволяет получать различные кристаллические модификации оксида кремния и варьировать в широких пределах его текстурные характеристики в зависимости от параметров состояния ВФ в процессе обработки. Последующее нанесение активных компонентов приводит к получению систем, существенно различающихся по каталитическим свойствам в процессе ОКМ. В частности, при использовании в качестве носителя образца силикагеля, прошедшего термопаровую обработку в автоклаве при температуре ниже критической точки воды, был получен катализатор, превосходящий на порядок по активности образец того же состава, синтезированный методом пропитки

носителя с последующей термообработкой, причём при более высокой селективности по продуктам ОКМ. Полученные в Главе 5 результаты, с одной стороны, подтверждают сделанные ранее выводы о влиянии носителя на каталитические свойства системы, а с другой – показывают перспективность предложенного метода обработки в среде ВФ для оптимизации свойств катализаторов исследованного семейства.

В целом, представленный в диссертации материал представляет несомненный интерес, оригинален и производит впечатление логично построенного и законченного исследования, которое открывает новые возможности для прогресса в области создания эффективных катализаторов селективного парциального окисления углеводородов. Основные положения и выводы диссертационной работы теоретически и экспериментально обоснованы и не вызывают сомнений.

Диссертационная работа написана ясным языком, прекрасно оформлена.

Полученные автором результаты, несомненно, являются новыми, поскольку в работе впервые на основании подробных исследований окислительно-восстановительных свойств в совокупности со структурными и фазовыми изменениями катализатора установлена важная роль переходов $\{Na_2WO_4\}_{\text{плав.}} + Mn_2O_3 \leftrightarrow MnWO_4 + \{Na_2MnO_x\}_{\text{плав.}} + (1.5-0.5x) O_2$ в расплаве на поверхности носителя в условиях реакционной среды.

Детализирована ключевая роль SiO_2 носителя, характеризующегося определенной морфологией, в формировании активной поверхности катализатора.

Основные результаты диссертационной работы по влиянию обработки SiO_2 носителя в водном флюиде и получения на его основе многокомпонентного оксидного катализатора $NaMnWO_x$ оптимального состава представляют научный и практический интерес для организаций, которые занимаются исследованием и разработкой нанесенных сложных оксидных катализаторов для окислительных превращений легких углеводородов, в том числе Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Института химии и химической технологии РАН, Института химии нефти СО РАН, Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Новосибирского государственного университета и др., а также промышленных компаний, таких как ПАО "Газпром", ПАО "СИБУР ХОЛДИНГ", НК "Роснефть", ПАО "ЛУКОЙЛ" и др. Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы в базовых учебных курсах по физической химии и катализу для подготовки бакалавров, специалистов, магистрантов и аспирантов по химическим направлениям.

Вместе с тем по работе возникло несколько вопросов и замечаний.

1. В первой главе, с одной стороны, выполнен подробный обзор литературы в области окислительных превращений легких углеводородов, в частности ОКМ, охватывающий период исследований более 50 лет. С другой стороны, столь подробный

обзор и анализ работ, сделанных более 20 лет назад (~1/3 цитируемых в диссертации работ), при наличии ранее опубликованных подробных обзоров и монографий по данной теме, является излишним в рамках диссертационного исследования и несколько смещает акцент с актуальности работы. Возможно, следовало сделать описание современного состояния в области исследования на основании таких работ и ограничить глубину литературного обзора результатами последних 15-20 лет, что позволило бы еще лучше подчеркнуть актуальность и значимость диссертационного исследования.

2. Чем обусловлено наблюдаемое для катализатора, приготовленного золь-гель методом, малое количество слабосвязанного кислорода, а также низкая каталитическая активность?

3. Из рисунка 1 автореферата и рисунка 4 диссертации непонятно, при какой конверсии метана получены приведенные селективности.

4. Из представленных в диссертации результатов осталось неясным, какова природа и какое количество углеродных отложений образуется при обработке катализатора в среде метана. Как влияют образующиеся углеродные отложения на протекание реакции ОКМ?

5. В работе однозначно показано, что активность катализатора связана с переходами $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{2+}$, с расплавом в условиях реакции. При этом $MnWO_4$ не является каталитически фазой, согласно литературным данным. Что, по вашему мнению, является активной фазой в условиях реакции? Рассматривали ли вы в этом качестве фазу $NaMnO_x$?

6. При представлении в диссертации результатов каталитических исследований не всегда указаны конкретные условия эксперимента (температура, соотношение $CH_4/O_2/N_2$), что затрудняет анализ и сравнение представленных данных (в частности, рис. 4 на с. 59 и рис. 29 на с. 119 диссертации).

Сделанные замечания и сформулированные вопросы не затрагивают основного содержания работы, имеют уточняющий характер и не влияют на высокую общую оценку диссертационной работы Гордиенко Ю.А.

Содержание автореферата и опубликованных работ достаточно полно отражает основное содержание и выводы диссертации. Приведённые в диссертации результаты полностью отражены в публикациях автора в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации.

Диссертационная работа заслушана и обсуждена на заседании кафедры физической и коллоидной химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (ТГУ) (протокол № 4 от 15 сентября 2023 г.).

Диссертация соответствует требованиям пунктов 9–11, 13, 14 действующего «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на

соискание ученой степени кандидата наук. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой раскрыты основные черты механизма каталитического действия оксидной системы NaWMn/SiO_2 в реакции окисления метана и показана возможность повышения её эффективности путём обработки носителя в среде водных флюидов, что имеет существенное значение для развития катализа. Автор диссертации Гордиенко Юрий Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Доцент кафедры физической и коллоидной химии
химического факультета федерального государственного
автономного образовательного учреждения высшего
образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»
(634050, г. Томск, Ленина пр., 36; (3822) 52-98-52;
rector@tsu.ru; <http://www.tsu.ru>),
кандидат химических наук
(02.00.15 – Кинетика и катализ)

Харламова Тамара Сергеевна

20 сентября 2023 г.

*Гордиенко Харламовой Т.С.
удостоверено*

СПЕЦИАЛИСТ ПО КАДРАМ
ОТДЕЛА КАДРОВ

А.А. АРТУР



25.09.2023