

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Гордиенко Юрия Александровича на тему: «Механизм каталитического действия нанесенных W, Mn-содержащих оксидных систем в процессе окисления метана», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ

Актуальность диссертационной работы Гордиенко Юрия Александровича определяется возможностью получения олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> в процессах окислительных превращений компонентов природного газа по реакциям окислительной конденсации метана (ОКМ), окислительного дегидрирования этана, пропана и окислительного крекинга алканов. Многолетние интенсивные лабораторные исследования и разработки пилотных технологий до настоящего времени не привели к промышленной реализации этих процессов. Одной из основных причин этого является отсутствие эффективных катализаторов. Соответственно, исследования в данном направлении являются чрезвычайно востребованными.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, формулировки основных результатов и выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 146 страницах и содержит 30 рисунков, 9 таблиц и библиографию из 192 наименований.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, поставлены и определены цели и задачи, отражены научная и практическая значимость. Также отражены положения, выносимые на защиту.

Глава 1 содержит литературный обзор, посвященный описанию процессов каталитического окисления легких углеводородов, основных закономерностей протекания процесса ОКМ в присутствии W, Mn-содержащих оксидных систем, нанесенных на SiO<sub>2</sub>. Представлен краткий обзор работ по механизму и кинетике активации и превращения кислорода в исследуемых процессах. Отражены также данные по синтезу и модифицированию катализаторов и носителей в среде суб- и

сверхкритической воды. На основании анализа литературы сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

В экспериментальной части, глава 2, приведены характеристики используемых в работе материалов и реактивов, описаны методы исследования каталитических и термохимических свойств, определения структуры и морфологии исследуемых систем, обработки предшественников катализаторов и носителей в водных флюидах (ВФ) в суб- и сверхкритических условиях.

В главе 3 установлена связь каталитических свойств оксидной системы  $\text{NaWMn/SiO}_2$  в процессе ОКМ с ее составом, а также роль отдельных компонентов в ее формировании при использовании «стандартного» метода синтеза путем пропитки носителя (аморфного кремнезема) солевыми предшественниками активных компонентов (Na, W и Mn) и термообработки.

В главе 4 выявлены основные закономерности вовлечения кислорода в каталитический процесс и механизм окислительно-восстановительных (ОВ) превращений в активном компоненте катализатора  $\text{NaWMn/SiO}_2$ . Важным результатом здесь является установление роли носителя и оптимального взаимодействия между ним и нанесенными компонентами в ходе ОВ превращений, связанных с переходом  $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$  и протекающих с участием расплава на основе вольфрамата натрия.

В главе 5 представлены данные о влиянии предварительной обработки в среде ВФ на свойства кремнеземного носителя. Показано, что модифицирование структуры и морфологии  $\text{SiO}_2$  под действием обработки в среде ВФ оказывает существенное влияние на каталитические свойства конечных систем  $\text{NaWMn/SiO}_2$  одного химического состава. Помимо температуры и времени обработки, наибольшее влияние на свойства носителя оказывают плотность и фазовое состояние ВФ (жидкая вода, водяной пар, ВФ с температурой выше критической).

В заключении отражены основные результаты и выводы по диссертационной работе.

В представленной диссертационной работе установлены корреляции между присутствием определённых фаз, их структурой и каталитическими свойствами сложных оксидных систем  $\text{NaWMn/SiO}_2$ , выявлена связь между превращениями нанесенных компонентов и носителя с протеканием процесса ОКМ. Также показано наличие двух форм активного связанного кислорода и различие в их реакционной способности и возможности участия в каталитическом процессе. Продемонстрирована возможность варьирования структуры и каталитических свойств этих катализаторов в реакциях окисления легких алканов посредством преактивации в среде суб- и сверхкритической воды.

Полученные результаты обладают высокой теоретической и практической значимостью. Установленные закономерности формирования структуры для систем  $\text{NaWMn/SiO}_2$  в ходе синтеза позволяют определить пути их дальнейшей оптимизации в качестве катализаторов окислительных превращений лёгких углеводородов.

На основании проведенных исследований по обработке предшественников катализаторов и носителей в среде суб- и сверхкритической воды разработан катализатор  $\text{NaWMn/SiO}_2$ , имеющий наибольшую эффективность (соотношение активность/селективность) в процессе ОКМ по сравнению с образцами того же состава, полученными традиционными методами: пропиткой по влагоемкости и золь-гель синтезом.

Достоверность результатов работы определяется тем фактом, что автор диссертации исследовал каталитические свойства систем различного качественного и количественного состава, полученных различными методами, а также исследовал широко апробированные экспериментальные методы для определения их структурных и морфологических характеристик, состояния и пространственного распределения отдельных компонентов, свойств и реакционной способности связанного кислорода. В частности, применялись базовые методы физико-химического анализа катализаторов, такие как рентгенофазовый анализ (РФА) *in situ* с высокотемпературной

обработкой образцов в различных газовых средах, СЭМ-ЭДС, РФЭС, термопрограммированная десорбция кислорода (ТПД- $O_2$ ), комплексная термогравиметрия ТГ-ДТА-ДСК *in situ*, в том числе с анализом продуктов методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии.

Несмотря на высокий научный уровень представленной работы, к ней имеется ряд замечаний и вопросов.

1. В работе диссертанта использован научно неопределенный термин «водный флюид» (ВФ). В каждом случае диссертант указывает реакционные параметры, используя различные фазовые состояния — жидкая вода, водяной пар, вода при температуре выше критической. Существенно упростило бы ситуацию использование терминов суб- и сверхкритическая вода, «водораздел» между которыми соответствует температуре  $T_{кр.} = 647$  К.

2. В главе 4, рассматривая систему  $NaWMn/SiO_2$ , автор утверждает, что «состояние вольфрама указывает на различия во взаимодействии нанесенного компонента с носителем». При этом остается неясным, почему автор исключает возможность частичного восстановления вольфрама. На рис. 17 автор приводит спектры РФЭС для системы  $NaWMn/SiO_2$  в области энергий связи  $Mn2p$ . Для области  $W4f$  спектры РФЭС для указанной системы отсутствуют, а для образца  $NaWMn/\alpha-Al_2O_3$  (после прогрева в токе инертного газа и после реокисления) указаны линии, соответствующие зарядовому состоянию вольфрама  $6+$  и ниже. По тексту, как и в случае носителя  $\alpha-Al_2O_3$ , данные РФЭС для области энергий связи  $W4f$  для системы  $NaWMn/SiO_2$  свидетельствуют о различном зарядовом состоянии вольфрама. Однако диссертант делает однозначный вывод о присутствии только  $W^{6+}$ .

3. Предыдущее замечание о состоянии вольфрама в катализаторах на различных носителях справедливо и для данных РФА. На рис. 18 рефлексы дифрактограммы образца  $NaWMn/SiO_2$ , прогретого в токе воздуха, соотнесены только для вольфраматов. При этом в работе отсутствуют дифрактограммы для образца, прогретого в Ar. На дифрактограмме для образца  $NaWMn/\alpha-Al_2O_3$ , полученной *in situ* при ступенчатом нагреве в

потоке Ar (см. рис.19), также наблюдается только вольфрамат. Однако соответствующий спектр РФЭС (см. рис. 17) указывает на возможность восстановления вольфрама. По-видимому, метод РФА в данном случае не чувствителен к оксидным фазам вольфрама со степенями окисления ниже 6+ ввиду их рентгеноаморфности, а также их низких концентраций.

4. В диссертационной работе обнаружена активная в ОКМ «стеклоподобная» фаза, которая, по данным СЭМ-ЭДС, содержит Na, Mn и кислород. Однако её состав и структура детально не рассматривается. Хорошо было бы провести дополнительное исследование методом ПЭМ с высоким разрешением и получить дифракционные картины поверхностных фаз в малых концентрациях. Подобное исследование могло бы дать дополнительную информацию и о фазах вольфрама (см. замечания 2 и 3).

5. В автореферате и в самой диссертационной работе имеется некоторое количество опечаток, терминологических неясностей, неустановленных размерностей и т.д.


6. Для используемой автором в работе терминологии и аббревиатур в автореферате отсутствует глоссарий.

Тем не менее, приведённые вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования Гордиенко Ю.А. Диссертант проделал серьёзную, глубокую работу и получил новые оригинальные результаты. Автореферат полностью соответствует диссертации. Результаты в должном объеме представлены в публикациях.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года, и является законченной научно-квалификационной работой, в которой раскрыт механизм каталитического действия нанесенных W, Mn-содержащих оксидных систем в процессе


окисления метана. Автор диссертации Гордиенко Юрий Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ.

Официальный оппонент,  
ведущий научный сотрудник  
лаборатории гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института органической химии им. Н.Д. Зелинского  
Российской академии наук (ИОХ РАН),  
доктор химических наук



В.И. Богдан

Подпись в.н.с., д.х.н. Богдана В.И. заверяю  
Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И.К. Коршевец

"29" сентября 2023 года

Адрес: 119991, Москва, Ленинский просп., 47.

E-mail: bogdan@ioc.ac.ru

Тел.: +7(499) 135-64-26