

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

Реализованные в промышленности методы переработки метана в продукты с добавленной стоимостью основаны на сложных многостадийных процессах, включающих стадию получения синтез-газа. Они являются энергозатратными и требуют серьезных инвестиций. Представляется более рациональным использовать одностадийные процессы, в которых целевые продукты получают непосредственно из метана. Одним из таких процессов является окислительная конденсация метана (ОКМ). В процессе ОКМ метан окисляется на катализаторе при высокой температуре (более 650°C) с образованием целевых продуктов (высших углеводородов, в первую очередь этана и этилена) и побочных продуктов (оксидов углерода). Процесс ОКМ мог бы стать потенциальной основой технологии получения этилена, однако, не смотря на многочисленные исследования, практической реализации этот процесс пока не получил из-за недостаточно высоких выходов C₂ - углеводородов. В основном, это связано с низкой селективностью и стабильностью разрабатываемых катализаторов. Среди них наиболее высокую селективность по целевым продуктам проявляет система на основе нанесённых оксидов Na, W и Mn. В связи с этим, диссертация Гордиенко Ю.А., посвященная исследованию основных закономерностей механизма каталитического действия нанесенных NaWMn-оксидных катализаторов и оптимизации их каталитических свойств в реакции ОКМ, является актуальной.

Диссертация Гордиенко Ю.А. состоит из введения, пяти глав, формулировки основных результатов и выводов, списка литературы. Работа

изложена на 146 страницах и включает в себя 30 рисунков, 9 таблиц. Список литературы содержит 192 ссылки.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель работы и задачи исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, перечислены методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность результатов, дана информация об апробации работы и личном вкладе автора в её выполнение.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором рассмотрены процессы каталитического окисления лёгких алканов в целом и в частности — процесса ОКМ в присутствии нанесенных Me-W-Mn оксидных систем. Отдельное внимание уделено механизму и кинетике активации и превращения кислорода в данных процессах. Представлен обзор работ по синтезу катализаторов в среде водных флюидов. На основе анализа литературы сформулирована цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведены методики приготовления образцов каталитических систем и обработки их предшественников в среде водных флюидов. Описаны используемые в работе методы определения структуры и морфологии исследуемых образцов, методики каталитических и термохимических экспериментов.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию связи состава системы NaWMn/SiO_2 с её каталитическими свойствами и термохимии её активного кислорода. Определены закономерности взаимодействия компонентов системы при протекании процесса ОКМ. Сопоставление величины теплоты реокисления системы NaWMn/SiO_2 с тепловыми эффектами образования оксидов марганца и вольфрама позволило отнести её к переходу $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$.

В четвертой главе представлены результаты исследований, которые позволили выявить основные закономерности вовлечения кислорода в каталитический процесс. Следует отметить использование метода рентгенофазового анализа (РФА) *in situ* при ступенчатом прогреве в контролируемой атмосфере, которое в сочетании с исследованиями сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) образцов, прошедших различную предварительную обработку, позволило установить характер взаимодействия нанесенных компонентов с носителем. Важным результатом диссертации является установление того факта, что окислительно-восстановительный цикл протекает с участием расплава на основе вольфрамата натрия и связан с превращением $Mn_2O_3 \leftrightarrow MnWO_4$.

В пятой главе представлены результаты исследования модифицирования структуры и морфологии носителей каталитических систем в среде водных флюидов (ВФ). Продемонстрированы преимущества обработки образцов в среде ВФ. Так, если на «стандартном» катализаторе при 800°C удастся добиться выхода целевых компонентов (этан + этилен) не более 6.5%, то на катализаторах, полученных на основе того же носителя, но прошедшего ТПО в течение 15 ч при 300–340°C, он повышается при тех же условиях до 10–11%. В этом случае доля этилена в смеси C₂-углеводородов возрастает с 45% до 50–53%.

Научная значимость работы заключается в выявлении основных закономерностей синергетического взаимодействия нанесенных компонентов и носителя сложных оксидных систем $MW/Mn/SiO_2$ (M – щелочной металл) в ходе процесса окислительной конденсации метана. Практическая ценность работы заключается в полученных данных о закономерностях формирования данных систем в ходе синтеза, что позволяет определить пути их дальнейшей оптимизации в качестве катализаторов.

Научная новизна заключается в установлении наличия двух форм активного связанного кислорода в Mn/SiO_2 системе и количественных различий в их реакционной способности в отношении водорода и метана.

Достоверность научных положений, выводов и заключений основана на применении современных методов исследования, корректной аргументации принятых допущений, значительном объеме проведенных экспериментов.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации и даёт представление об объеме и результатах выполненных исследований и квалификации автора.

По теме диссертационной работы автором опубликовано 7 научных статей в изданиях из списка ВАК. Также основные результаты исследований обсуждались на 7 международных и российских научных конференциях.

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

1. В сформулированной цели исследования следовало бы указать процесс, на примере которого планируется изучать механизм каталитического действия нанесенных $NaMn$ -оксидных катализаторов.

2. На основании данных рисунка 4 (с. 59), на котором представлены результаты испытания восьми образцов $NaMn/SiO_2$ катализаторов различного состава, приготовленных разными методами, делается вывод об оптимальном образце и его методе приготовления. Однако метод приготовления конкретных образцов и условия их испытания не указаны ни в тексте, ни под рисунком. Эту информацию необходимо было бы привести.

3. При описании данных о восстановлении образца $NaMn/SiO_2$ -ПВ в среде водорода и метана (рис. 5 и 6, с. 61) методом термогравиметрии говорится: «Как видно на рисунке 5, двухступенчатый характер

восстановления в этом случае гораздо более выражен». По сравнению с каким рисунком?

4. В диссертации на с. 62 указано, что «потеря массы, измеренная на первом этапе, ... <составляет> около одной трети от общего количества, удаленного водородом». Какой вывод следует из этой информации?

5. Автор утверждает, что «черты реокисления образцов, восстановленных водородом и метаном, аналогичны» (с. 65), однако это несколько противоречит данным термогравиметрии (ТГ), свидетельствующим о разной потере массы образцами в результате восстановления (рис. 5 и 6).

6. На с. 67 (рис. 8) автор пишет, что «одна из фаз, присутствующих в образце, а именно вольфрамат натрия, плавится при 698°C ». Однако на дифрактограмме образца NaWMn/SiO_2 (рис. 18, с. 93) показано, что присутствующий при 30°C в образце рефлекс Na_2WO_4 полностью исчезает уже при 650°C . Это какой-то другой вольфрамат Na?

7. При нагреве NaWMn/SiO_2 -ПВ образца до 800°C в среде водорода потеря массы по данным термического анализа составила $345 \text{ мкмоль O}_2/\text{г}$ (рис.5), а по данным экспериментов по десорбции кислорода – $34.5 \text{ мкмоль O}_2/\text{г}$ (табл. 3, с. 72). Почему так? Требуется пояснение.

Высказанные замечания не затрагивают сути и основных выводов и ни в коей мере не снижают высокую оценку диссертационной работы Гордиенко Ю.А. Выполнен большой объём работ, получены новые, оригинальные и достоверные результаты. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Опубликованные статьи в достаточной степени отражают суть и основные результаты работы.

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. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой раскрыты основные черты механизма каталитического действия сложной оксидной системы NaWMn/SiO_2 в реакции окисления метана и продемонстрирована возможность повышения её эффективности путём обработки в среде водных флюидов. 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 катализаторов и носителей
для высокотемпературных процессов
Федерального исследовательского центра
Института катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
(ФИЦ ИК СО РАН), д.х.н.



С.И. Решетников

Подпись в.н.с. Решетникова С.И. заверяю:
ученый секретарь ФИЦ ИК СО РАН, д.х.н.



Ю.В. Дубинин

"29" сентября 2023 года

Адрес: 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5
E-mail: reshet@catalysis.ru
Тел.: 8 (913) 32-69-661