

ОТЗЫВ
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертационную работу Федоровой Валерии Евгеньевны
«Синтез и свойства никельсодержащих катализаторов на основе
модифицированного оксида церия-циркония для процессов
углекислотной конверсии метана и этанола», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.14 Кинетика и катализ

Актуальность темы диссертационной работы:

Одним из приоритетных направлений развития химической технологии является применение принципов «зеленой химии» для совершенствования существующих и разработки новых процессов, оказывающих положительное воздействие на состояние окружающей среды. К таким процессам можно отнести углекислотную конверсию метана и этанола в синтез-газ, являющийся ценным сырьем для производства жидких топлив, синтеза аммиака, метанола и различных оксигенатов. Привлекательность углекислотной конверсии метана заключается в использовании для получения синтез-газа двух парниковых газов – CO_2 и CH_4 , повышение содержания которых в атмосфере представляет экологическую угрозу. Следует также отметить, что степень утилизации диоксида углерода, являющегося техногенным отходом, в промышленности незначительна. Перспективным является использование для получения синтез-газа этанола, относящегося к возобновляемым источникам энергии, который может быть получен переработкой биомассы или промышленных отходов. Несмотря на многочисленные исследования в области углекислотной конверсии метана и этанола по-прежнему остаются нерешенными проблемы создания высокоэффективных и стабильных к зауглероживанию катализаторов. Представляет интерес применение в качестве носителей сложных оксидов церия-циркония, для которых характерна высокая мобильность кислорода в кристаллической решетке, что способствует подавлению процесса сажеобразования. В связи с этим **актуальность и перспективность** разработки активных и стабильных к зауглероживанию катализаторов на основе Ni-содержащих оксидов CeO_2 - ZrO_2 для процессов углекислотной конверсии метана и этанола не вызывает сомнений. Работа соответствует перечню критических технологий и

приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса страны (технологии новых и возобновляемых источников энергии, включая водородную энергетику).

Краткая характеристика основного содержания диссертации и автореферата:

Диссертация имеет традиционную структуру. Работа изложена на 141 страницах машинописного текста, включает 51 рисунок, 29 таблиц, 151 библиографическую ссылку и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка используемых обозначений и сокращений, списка опубликованных работ, перечня благодарностей и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, кроме того, изложена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена литературному обзору, в котором рассмотрены процессы получения водорода из парниковых газов и биомассы, приведен термодинамический анализ изучаемых процессов углекислотной конверсии метана и этанола, обозначена проблема сажеобразования на поверхности катализаторов. Приведен подробный анализ каталитической активности в зависимости от химической природы активного компонента и носителя, в качестве которого предлагается использовать смешанные оксиды $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, модифицированные d- и f-элементами. Рассмотрены методы синтеза сложнооксидных композиций, подробно изложены метод Пекини и синтез в сверхкритических флюидах. Подробно изложены современные представления о механизмах углекислотной конверсии метана и этанола. Литературный обзор завершается обоснованием актуальности и формулированием цели и задач исследования.

Вторая глава содержит сведения об используемых реактивах, приведены методики синтеза катализаторов и физико-химических методов анализа: РФА, КР спектроскопия, ТПВ H_2 , РФЭС, низкотемпературная адсорбция N_2 , ПЭМ, ЭДС, ТГ с синхронным анализом газовой фазы, низкотемпературная адсорбция азота. Подробно изложена методика проведения каталитических испытаний.

В Третьей главе рассмотрены структурные и текстурные свойства материалов, синтезированных методом с использованием полимерных предшественников, в реакции углекислотной конверсии метана. Представлены результаты исследований физико-химических свойств синтезированных образцов $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Nb}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Nb}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$, проведенных методами РФА, низкотемпературной адсорбции N_2 , H_2 -ТПВ, ПЭМ, РФЭС. Проведены скрининговые исследования активности нанесенных и «one-pot» каталитических систем в реакции углекислотной конверсии метана и их стабильности, также выполнен расчет количества углеродистых отложений на поверхности катализаторов. Изучено влияние количества нанесенного компонента, температуры прокаливания на каталитическую активность $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$. Показана необходимость проведения восстановительной обработки синтезированных катализаторов. Представлены результаты расчета кинетических характеристик образцов в реакции углекислотной конверсии метана.

Четвёртая глава посвящена исследованию физико-химических и каталитических свойств материалов, синтезированных с использованием сверхкритических флюидов, в реакции углекислотной конверсии метана. Проведены характеристика катализаторов и исследование их активности в реакциях углекислотной конверсии метана и этанола. Показано преимущество проведения синтеза в сверхкритических условиях, что выражается в получении монофазных и более активных каталитических систем, по сравнению с методом с использованием полимерных предшественников. Синтезированы биметаллические катализаторы Ni-Co и Ni-Cu на основе сложнооксидных композиций Ce и Zr. Установлено, что нанесение Co и Ni в эквимольном соотношении способствует формированию стабильных систем в реакции углекислотной конверсии метана, при этом химический состав носителя не оказывает влияния на величину конверсии метана. Показано, что скорость реакции углекислотной конверсии этанола зависит от содержания Ni в составе катализатора.

В заключении автором приведены обоснованные выводы по результатам представленной исследовательской работы.

Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертационной работы. В автореферате отражены основные

результаты исследования, представлены выводы и приведен список публикаций автора.

Научная новизна исследования:

В диссертационной работе получен ряд важных результатов в области синтеза катализаторов углекислотной конверсии метана и этанола:

- Развита научная основа синтеза никельсодержащих катализаторов на основе сложного оксида церия-циркония для процессов углекислотной конверсии метана и этанола.
- Впервые исследованы каталитические свойства никельсодержащих катализаторов на основе сложного оксида церия-циркония, модифицированного ионами Ti, Nb и Pr, полученного оригинальным методом синтеза в сверхкритических флюидах в реакции углекислотной конверсии метана.
- Впервые исследована каталитическая активность никельсодержащих катализаторов на основе модифицированных катионами Ti, Nb и Pr оксида церия-циркония, полученных методом синтеза в сверхкритических флюидах, в реакции углекислотной конверсии этанола.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Представленная работа относится к области разработки высокоэффективных, стабильных и устойчивых к зауглероживанию и совершенствования существующих катализаторов для процессов углекислотной конверсии биотоплив в синтез-газ и водород. Полученные закономерности могут быть использованы для создания и оптимизации пилотных и промышленных установок углекислотной конверсии метана и этанола.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов:

Результаты исследования обоснованы данными из современных научных публикаций по тематике диссертации. Достоверность полученных автором результатов обусловлена использованием современных методов исследования, корректной интерпретацией полученных данных.

Содержание и основные результаты работы доложены на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах (20 тезисов докладов). По теме диссертации опубликовано 8 статей в ведущих рецензируемых журналах, в том числе 8 в базах Web of Science и Scopus. Публикации достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Замечания и вопросы по диссертационной работе:

1. Глава 2, стр. 43. Не указаны условия проведения активации образцов при исследованиях методом низкотемпературной адсорбции азота. Также в методике указано «Объемы пор и распределение пор по размерам были получены из десорбционной ветви изотермы с использованием метода ВЖН», однако в тексте диссертации и автореферате не приведено результатов исследования пористой структуры. Сопоставительный анализ пористой структуры образцов, синтезированных различными методами, был бы полезен при обсуждении экспериментальных данных.
2. Желательно было бы представить более подробное описание и деконволюцию спектров РФЭС, а также указать зарядовое состояние ниобия, титана и празеодима.
3. Микроснимки ПЭМ следовало бы дополнить указанием данных межплоскостных расстояний для частиц носителя и никеля.
4. Не приведены данные элементного анализа синтезированных образцов.
5. Глава 4, стр. 99. Почему «для биметаллических катализаторов ОКР частиц сплава составляет 20 нм для Ni-Co/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и 65 нм для Ni-Co/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂»? Может ли являться причиной уменьшения ОКР увеличение содержания церия в составе носителя?
6. Глава 4, стр. 105. В тексте диссертации присутствует следующее утверждение «Катализаторы Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и Ni-Co/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ изначально имеют больше дефектов по сравнению с Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, за счет чего катионы никеля и кобальта внедряются в носитель Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, что способствует образованию высокодисперсных частиц металла, прочно связанных с носителем.» Необходимо пояснить, какие именно дефекты? Почему происходит внедрение катионов никеля и

кобальта в носитель? Или речь идет об образовании твердых растворов на основе кристаллической решетки диоксида церия?

7. В диссертации присутствуют орфографические ошибки, некорректные формулировки и погрешности оформления.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы, выполненной на высоком уровне. Результаты исследований имеют важное практическое значение и могут быть использованы для создания новых и совершенствования существующих катализаторов углекислотной конверсии метана и этанола, представляют интерес для студентов и аспирантов, проходящих обучение по специальности «Кинетика и катализ», «Технология неорганических веществ», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и специалистов в области гетерогенного катализа, материаловедения и экологии.

Заключение:

Диссертация Федоровой Валерии Евгеньевны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований, заключающихся в разработке технологических решений синтеза никельсодержащих катализаторов на основе модифицированного оксида церия-циркония для процессов углекислотной конверсии метана и этанола, изложены научно-обоснованные данные имеющие существенное значения для развития химической отрасли страны.

Содержание работы Федоровой В.Е. соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, а именно п. 3. Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности.; п.5. Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах.

По совокупности представленных материалов и уровню их обсуждения, по научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности и обоснованности результатов и выводов диссертация Федоровой В. Е. «Синтез и свойства никельсодержащих катализаторов на основе модифицированного оксида церия-циркония для процессов углекислотной конверсии метана и этанола» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а её автор Федорова Валерия Евгеньевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ.

Официальный оппонент: доктор химических наук (научная специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ), доцент, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Тел.: +

Сайт: <http://www.muctr.ru>,

e-mail:

Либерман Елена Юрьевна

20 декабря 2023 г.

Подпись Либерман Е.Ю. заверяю:

Ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева,

Профессор, д.т.н.