

ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Иванина Игоря Андреевича
на тему: «Металл-модифицированные цеолиты в полном и селективном
окислении монооксида углерода»
по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Актуальность темы:

В настоящее время загрязнение окружающей среды является проблемой глобального масштаба. Разработка новых каталитических систем и «зеленых» подходов к удалению монооксида углерода из газовых потоков, включая выбросы автомобиля, промышленных предприятий или удаление примесей СО в водороде, получаемом риформингом природного газа для использования в топливных элементах – исключительно актуальная и практически важная задача.

Диссертационная работа Иванина Игоря Андреевича на тему «Металл-модифицированные цеолиты в полном и селективном окислении монооксида углерода» выполнена в соответствии с приоритетами современной каталитической химии. Представленная работа посвящена разработке физико-химических основ создания новых каталитических систем на основе модифицированных цеолитов, исследованию физико-химических свойств полученных катализаторов, выявлению закономерностей процессов полного и селективного окисления СО с использованием разработанных каталитических систем, установлению механизма каталитических процессов. Направленность работы позволяет классифицировать ее как актуальную и важную с теоретической и практической точек зрения.

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (главы 3 и 4), заключения, а также списка цитируемой литературы. Работа изложена на

137 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков, 18 таблиц. Список цитируемой литературы включает в себя 196 работ.

Во введении дается краткая оценка современного состояния исследований в области решаемой научной проблемы, обоснование необходимости проведения исследований по теме диссертационной работы. Обоснованы актуальность и новизна темы, ее практическая ценность, указаны области применения результатов работы, перечислены основные цели и задачи исследования.

В первой главе (обзор научной литературы) проведен анализ состояния решаемой проблемы на сегодняшний день, даны сведения о катализаторах каталитического окисления CO, в том числе, обсуждены механизмы окисления CO на различных катализаторах, рассмотрены структуры и свойства цеолитов, а также возможных активных центров полного и селективного окисления CO, указаны направления решения поставленных задач.

Во второй главе работы описываются методики приготовления различных образцов катализаторов, методы их исследования (ИК-Фурье спектроскопия, УФ-спектроскопия, адсорбция азота, ЭПР, H₂-ТПВ и другие методы), а также методы определения каталитической активности.

В третьей главе обсуждаются результаты, полученные при исследовании каталитических свойств кобальт-содержащих образцов, изучено влияние состава катализаторов на основные параметры процесса.

В Главе 4 представлены основные результаты исследования медь-содержащих катализаторов. Также изучено влияние состава катализаторов и локализации ионов меди на активность и селективность процесса.

В заключительной части работы сформулированы основные выводы и приведен обширный список литературы (196 источников).

Новизна и практическая значимость работы

В данной работе предложен оригинальный способ получения новых каталитических систем на основе цеолита ZSM-5, модифицированного

смешанными оксокаатионами на основе кобальта, меди и церия. Установлено, что активность этих катализаторов в реакциях полного и селективного окисления CO (в отсутствие и в присутствии водорода) в значительной степени определяется природой переходного металла. В меньшей степени на эффективность катализатора влияет состав (модуль) цеолита.

Практическая ценность работы заключается в разработке эффективных катализаторов полного и селективного окисления CO, которые способны снизить содержание CO в газовых потоках до приемлемого уровня и обеспечить получение чистого водорода для топливных элементов.

К наиболее значимым результатам диссертационной работы следует отнести следующие:

1. Разработаны физико-химические основы и методология синтеза катализаторов на основе цеолитов ZSM-5 и Бета, модифицированных смешанными оксокаатионами на основе кобальта, меди, церия. Полученные катализаторы могут быть использованы для очистки газовых смесей разного состава от CO.

2. Проведена оптимизация условий полного и селективного окисления CO (в отсутствие и в присутствии водорода) с использованием разработанных катализаторов.

3. Основные достоинства работы связаны также с проведением сравнительного анализа закономерностей каталитического действия катализаторов в зависимости от природы нанесенного металла (медь, кобальт) и соотношения металлов в биметаллических системах (Cu/Ce, Co/Ce).

4. Обнаружен промотирующий эффект церия на активность нанесенных металлов -кобальта и меди.

5. Важной частью работы стало исследование физико-химических свойств катализаторов и выявление природы активных форм, хотя эта задача не представляется тривиальной, поскольку нанесенные ионы легко меняют степень окисления, имеют различные места локализации, взаимодействуют со вторым металлом (Ce).

6. В результате выполненных исследований разработаны новые катализаторы полного и селективного окисления СО (в отсутствие и в присутствии водорода).

Степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов

Положения, выносимые на защиту, научные выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, обоснованы. Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, использованием современных химических и физико-химических методов – РФЭС, ИК-Фурье спектроскопия, УФ-спектроскопия, адсорбция азота, ЭПР, H_2 -ТПВ, а также публикациями в рецензируемых журналах и обсуждением на международных и российских научных конференциях.

Достоверность и надежность результатов основывается на применении отработанных методик получения катализаторов, комплексном изучении их свойств с использованием современного научного исследовательского оборудования, анализом литературных данных и сопоставлением разработанных систем с известными каталитическими системами. Результаты исследований, приведенные в работе, получены при использовании современных методик, что указывает на высокий уровень достоверности результатов. Этот уровень также подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых журналах и выступлениями на российских и международных конференциях.

Замечания по работе

В качестве замечаний по выполненной диссертационной работе можно указать следующие:

1. Недостаточно обоснован выбор условий предварительной обработки катализаторов: кобальтсодержащих - 60 мин при 200°C, затем 100 мин при 400°C; медьсодержащих – 120 мин при 280°C. Кроме того, непонятно зачем цеолиты переводили в H-формы, кислотные свойства цеолитов не

играют никакой роли в окислении СО. Вообще роль структуры и пористости цеолита практически не обсуждается в работе. Возможно, следовало бы для сравнения приготовить образцы на некислотных цеолитных или цеолитоподобных структурах (Силикалит, МСМ-41, SBA-15, AlPO-5).

2. В работе следовало бы также использовать метод рентгенофазового анализа для установления природы формирующихся частиц, содержащих кобальт и церий. Этот метод был использован для исследования медь-содержащих катализаторов, для которых предполагается важная роль оксида меди на поверхности цеолита в каталитическом окислении СО и или H₂.

3. При обсуждении результатов следовало бы рассмотреть возможность формирования перовскитоподобных частиц типа CeCoO₃, которые известны как активные фазы окисления СО. Это, возможно, позволило бы объяснить наблюдаемый синергизм двух металлов.

4. Атомное отношение (Co+Ce)/Al в большинстве случаев не превышало 1. Однако, эта величина значительно выше стехиометрии ионного обмена для полизарядных катионов, атомное соотношение ионов к алюминию близко к 1 только для одновалентных ионов.

5. В условиях процесса СО-PROX предполагается протекание двух конкурирующих реакций – окисление СО до СО₂ и окисление H₂ до H₂O. Однако, следует, хотя бы чисто теоретически рассмотреть термодинамику и оценить вероятность протекания в обоих направлениях третьей реакции, которая обратима, - реакции водяного сдвига: $H_2 + CO_2 = H_2O + CO$. Эта реакция вполне может протекать на кобальт-цериевых катализаторах. А на медь-содержащих катализаторах при указанных температурах может протекать и реакция синтеза метанола из СО/СО₂ и H₂. Наблюдаемый эффект снижения конверсии СО после достижения температуры 200-300°С в зависимости от катализатора вполне может быть связан с протеканием реакции водяного сдвига.

6. Имеются мелкие недочеты: в тексте нет ссылки на Табл. 4.7 (данные ЭПР), а на стр. 103 дается ссылка на Табл. 4.7, тогда как должна быть дана ссылка на Табл. 4.6 (данные РФЭС); ссылки [171-173] даны перед ссылками [169-170].

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационной работы. Работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Содержание автореферата соответствует диссертации.

Диссертационная работа Иванина Игоря Андреевича на тему «Металл-модифицированные цеолиты в полном и селективном окислении монооксида углерода» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой получены сведения с использованием современных теоретических и экспериментальных методов изучения катализаторов. Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

Работа соответствует специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ (по химическим наукам), а именно следующим ее направлениям: кинетика гетерогенно-каталитических реакций, синтез, физико-химическое исследование катализаторов и их применение в каталитических процессах, а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Иванин Игорь Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Заведующий Лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), д.х.н., проф. Кустов Леонид Модестович

02.05.2024

Контактные данные: тел.: 7(499)1372935, e-mail: lmk@ioc.ac.ru.

Специальность, по которой рецензентом защищена диссертация: 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Адрес места работы: 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), Лаборатория разработки и исследования полифункциональных катализаторов №14. Тел.: 8499-137-2944; e-mail: secretary@ioc.ac.ru

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Зав. Лаб., д.х.н., проф. Кустова Л.М. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И.К. Коршевец