

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»

Диссертационная работа Иванина Игоря Андреевича посвящена разработке каталитических систем для окисления монооксида углерода кислородом. Этот процесс широко применяется для удаления токсичного СО из отходящих промышленных газов, нейтрализации автомобильных выхлопов и т.п. Несмотря на то, что известно множество катализаторов, активных в этой реакции, работы по поиску новых более эффективных каталитических материалов ведутся непрерывно. Основными задачами, которые в настоящее время решают исследования в этой области, являются снижение температуры работы катализаторов и уменьшение их стоимости за счет отказа от дорогостоящих компонентов, таких, как драгоценные металлы. Таким образом, тематика настоящей диссертации актуальна, а данные по новым катализаторам окисления СО обладают практической значимостью.

В качестве исследуемых материалов автором выбраны каталитические системы на основе цеолитов ZSM-5 и Бета, модифицированные металлами. Изучены как монометаллические, так и биметаллические системы, содержащие Со-Се и Си-Се в различном соотношении. Образцы катализаторов протестированы в реакциях как полного, так и селективного окисления СО в присутствии водорода. Следует отметить, что последний процесс особенно важен для практического использования при получении чистого водорода.

Автором показано, что цеолитные биметаллические катализаторы на основе Со-Се и Си-Се проявляют высокую активность в окислении СО. На основании анализа большого количества экспериментальных данных обнаружен синергетический эффект совместного действия компонентов

катализатора, приводящий к повышению активности по сравнению с монометаллическими системами. Сделаны предположения о природе активных центров, включающих окосокомплексы металлов или их совместные структуры. Такие данные получены и описаны впервые, что свидетельствует о высокой степени научной новизны представленной диссертации.

Работа выполнена в лаборатории молекулярно-организованных каталитических систем на кафедре химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемым к такого рода работам, и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, две главы обсуждения результатов, за которыми следуют заключение и список цитируемой литературы. Работа изложена на 137 страницах, содержит 49 рисунков, 18 таблиц и 196 библиографических ссылок.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, описаны методология и методы исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены выносимые на защиту положения, а также указаны личный вклад соискателя, обоснована степень достоверности результатов, представлены данные по апробации результатов работы и научные публикации по теме диссертации.

В обзоре литературных данных подробно рассматриваются особенности механизмов каталитического окисления CO, обсуждаются катализаторы полного и селективного окисления на основе благородных металлов, оксидов церия, кобальта и меди. Цеолиты рассматриваются как перспективные носители для создания эффективных каталитических систем окисления монооксида углерода. Обзор заканчивается анализом литературных данных, выводами о направлениях разработки катализаторов рассматриваемого процесса. В целом, литературный обзор конкретен, его

основные положения в дальнейшем используются автором при обработке и анализе собственных данных.

Экспериментальная часть посвящена методической стороне работы. В ней приведены способы приготовления образцов катализаторов, описаны использованные для характеристики катализаторов физико-химические методы анализа, представлены методики проведения каталитических экспериментов полного и селективного окисления CO с указанием формул расчета основных параметров процесса.

Обсуждение результатов представлено в главах 3 и 4. В главе 3 подробно разбираются характеристики моно- и биметаллических образцов катализаторов, в которых Co и Ce нанесены на цеолит типа ZSM-5 с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Проводится корреляцию физико-химических свойств образцов с их поведением в каталитических экспериментах. Обнаружен эффект синергизма металлов в окислении CO в биметаллических Co-Ce катализаторах. Сделаны предположения относительно состава возможных активных центров. Наиболее важным и интересным с фундаментальной точки зрения является заключение о том, что в каналах цеолита образуются стабилизированные смешанные оксокатионы, содержащие Co и Ce в степенях окисления +3. Автором определено оптимальное соотношение Co/Ce, равное трем, при котором катализатор показывает лучшие показатели в окислении CO.

Глава 4 посвящена Cu-Ce цеолитным катализаторам. Как и в предыдущей главе, на основании большого массива данных физико-химических методов анализа автор делает заключения о составе и строении активных центров. Варьируя содержание металлов, тип цеолита и соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитном каркасе автору удается добиться высоких показателей в окислении CO. Так, катализатор на основе цеолита ZSM-5 с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 30, содержащий 2,6% меди и 10% церия, показал конверсию монооксида углерода выше 99% в интервале температур 150-190°C, что является важным результатом работы.

В Заключении указаны основные результаты работы и выводы, правильно и полно отражающие полученные экспериментальные данные и соответствующие поставленным задачам. Помимо этого, в данном разделе сформулированы рекомендации и перспективы дальнейшей разработки катализаторов этого типа.

Следует отметить большой объем экспериментальных исследований. Достоверность результатов и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций работы обеспечиваются применением комплекса современных физико-химических методов исследования, согласованностью данных, полученных различными методами исследования между собой и с литературными данными.

Полученные в диссертационной работе И.А. Иванина результаты являются новыми и представляют существенную научную и практическую ценность, что подтверждается их представлением на конференциях и публикациями в научных журналах.

В целом, диссертационная работа И.А. Иванина выполнена на высоком научном уровне. Она представляет собой законченное научное исследование, включающее синтез образцов, их детальное экспериментальное изучение современными методами анализа, каталитический эксперимент, критический анализ результатов и установление зависимостей между строением и свойствами исследуемых каталитических систем. Текст диссертации написан грамотным и понятным языком с минимальным количеством опечаток и неточностей. Научные термины используются правильно, рисунки и таблицы информативны и полезны в понимании работы. Содержание автореферата соответствует тексту диссертации.

По представленной работе есть несколько вопросов и замечаний.

1. В экспериментальной части, несмотря на ее значительный объем, отсутствуют некоторые понятия, используемые автором в обсуждении результатов. Так, нет объяснения, как определялась внешняя и внутренняя удельная поверхность образцов, отсутствуют

детали хроматографического анализа продуктов реакции, нет определения термину «селективность по кислороду». В формуле расчета конверсии CO описка: в знаменателе должна находиться концентрация CO на входе, а не на выходе.

2. Основной метод приготовления катализаторов, используемый в работе, состоит в пропитке по влагоемкости цеолитной подложки прекурсорами металлов. В случае синтеза биметаллических катализаторов – это последовательная пропитка без промежуточного прокаливания. При таком способе приготовления образуются самые разные частицы – оксиды, ионы, оксокомплексы и др., отследить количество каждого из них довольно сложно. На мой взгляд, для более надежного объяснения результатов необходимы были бы образцы, сделанные, например, только ионным обменом, что позволило бы показать активность именно ионных форм. Напрашивается и синтез образцов совместной пропиткой. Однако, это, скорее, пожелание, чем замечание.
3. В обсуждении влияния цеолитной подложки на каталитические свойства катализаторов автор применяет соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ как характеристику цеолита. Однако, более корректно было бы использовать значение количества Бренстедовских центров, которые и определяют ионообменную емкость. Если бы удалось проследить за изменением этой величины после нанесения металлов, то можно было бы получить дополнительную информацию о состоянии металлов и строении активных центров.
4. Автор говорит о стабильности Cu/Ce/ZSM-5 катализаторов, но не совсем понятно, что вкладывается в это понятие. В работе не приведены данные, полученные на этих образцах в нескольких каталитических циклах.
5. Выводы, в целом, правильно и полно передают содержание работы. Однако, на мой взгляд, вывод 8 не совсем конкретен. Различный

состав активных центров приводит к разным закономерностям – это, скорее, рассуждения, а не вывод.

Однако все сделанные замечания не носят принципиального характера, не снижают ценности общих выводов и положений диссертации и не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ» (по химическим наукам), а именно следующим ее направлениям: установление механизма действия катализаторов; исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования; поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности; научные основы приготовления катализаторов; строение и физикохимические свойства катализаторов. Диссертация соответствует критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация И.А. Иванина оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Можно заключить, что диссертационная работа И.А. Иванина «Металл-модифицированные цеолиты в полном и селективном окислении монооксида углерода» выполнена на высоком научном уровне с применением современных физико-химических методов исследования и содержит решение конкретной задачи – разработку эффективных катализаторов окисления монооксида углерода, имеющей важное научное и практическое значение.

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

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, доцент,

ведущий научный сотрудник кафедры физической химии

Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,

Смирнов Андрей Валентинович

06.05.2024

Контактные данные:

тел.: +7(495)9392054, e-mail: avsmirnov@phys.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация: 02.00.15 – «Кинетика и катализ»

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет

Тел.: +7(495)9392054; e-mail: avsmirnov@phys.chem.msu.ru