

Отзыв

На автореферат диссертации Голубиной Е.В. «Взаимодействие металл-носитель в дизайне гетерогенных катализаторов на основе d-металлов для реакций с участием водорода и окисления СО», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Понимание природы взаимодействия частиц активного компонента с носителем в гетерогенных каталитических системах является важной задачей современной науки, решение которой позволит оптимизировать путь разработки новых катализаторов для промышленных химических и нефтехимических процессов. В настоящее время взаимодействие металл-носитель определяют как любое изменение характеристик металлосодержащего катализатора, возникающее в процессе его получения или в условиях каталитической реакции и которое может быть основано на процессах переноса электрона или изменения химического состава на границе контакта металла с носителем. Все это воздействует на адсорбционные свойства катализатора и его способность к активации связей в молекулах реагентов. Кроме того, нельзя исключить и появление на границе взаимодействия металл-носитель новых активных центров.

Исследование реакций с участием водорода, в том числе гидродехлорирования хлорсодержащих органических соединений и селективное гидрирование фенилацетилена, а также окисления СО имеют большое научное и практическое значение. Каталитическое гидродехлорирование имеет ряд преимуществ по сравнению с окислительными методами разложения и утилизации хлорорганических соединений, одним из главных преимуществ которого является возможность получения ценных продуктов из хлорорганических отходов. Гидрирование фенилацетилена до стирола используют в промышленности для очистки стирола, используемого в производстве полистирола. Окисление СО проводят при дожиге выхлопных газов, очистке водорода для топливных элементов и в других важных процессах. Именно эти реакции выбраны Голубиной Е.В. в качестве предмета исследования особенностей взаимодействия металл-носитель, поскольку они чувствительны к свойствам поверхности катализатора. В качестве объектов исследования в работе служили катализаторы, включающие наночастицы металлов, а также оксидные или углеродные носители, которые представляют 4 группы каталитических систем: 1) нанесенные системы, при получении которых на поверхность носителя наносили частицы металлов, предварительно приготовленные лазерным электродиспергированием или стабилизацией в коллоидной дисперсии; 2) композиты металл-углерод, полученные бесконтактной плавкой и пиролизом древесных опилок, пропитанных солями металлов; 3) наночастицы, нанесенные на детонационные наноалмазы; 4) нанесенные системы на основе оксидных носителей, в которых активный металл наносили на поверхность готового носителя или в ходе совместного синтеза с использованием биотемплатов. Полученные каталитические системы были детально исследованы и охарактеризованы комплексом физико-химических методов (РФЭС, ИКДО СОадс, ТПВ-Н₂, СЭМ, ПЭМ, XAFS-спектроскопии и др.) и протестированы в реакциях

гидродехлорирования хлорбензола, 1,3,5-трихлорбензола, гексахлорбензола и 2,4,8-трихлордibenзофурана, гидрирования фенилацетилена и окисления CO.

Научная новизна в первую очередь обусловлена комплексным подходом к формированию и регулированию свойств каталитически активных центров за счет взаимодействия металл-носитель. В работе впервые систематически изучены особенности взаимодействия металл-носитель в каталитических системах, содержащих наночастицы d-металлов, которые были получены новыми оригинальными методами: лазерным электродиспергированием или стабилизацией в коллоидной дисперсии; бесконтактной плавкой в присутствии паров углеводорода; одностадийным пиролизом древесных опилок, пропитанных солями металлов; нанесением наночастиц на поверхность детонационного наноалмаза. Эффективность направленного регулирования взаимодействия металл-носитель продемонстрирована в реакциях гидродехлорирования, гидрирования фенилацетилена и окисления CO. Показана возможность управления взаимодействием металл-носитель и другими физикохимическими свойствами за счет изменения условий получения катализатора, особенностей взаимного расположения наночастиц металла и носителя, состава функционального покрова поверхности носителя. Это позволило Голубиной Е.В. получить 8 высокоэффективных каталитических систем, которые подтверждают разработанные оригинальные способы регулирования взаимодействия металл-носитель, включающих наночастицы d-металлов, что имеет важное значение для разработки теоретических основ направленного синтеза нанесенных гетерогенных катализаторов.

Практическая значимость работы определяется тем, что предложенные в работе новые катализаторы проявили улучшенные свойства в реакциях гидродехлорирования хлорсодержащих органических соединений, селективного гидрирования фенилацетилена и окисления CO.

Тем не менее, имеется несколько замечаний.

1. Из результатов, приведенных в автореферате, не очевидно, что углеродная оболочка нанокomпозитов Me@C представляет собой именно графеновую структуру, как утверждается в тексте.

2. Так как происхождение и предыстория образцов детонационных наноалмазов (источник сырья, была ли очистка и какая именно) не указаны, то это вызывает сомнения в надежности и воспроизводимости полученных с использованием ДНА результатов, поскольку химический состав и состояние поверхности детонационных наноалмазов имеют свойство критически меняться в зависимости от происхождения и предыстории.

3. Диссертант не привела обоснование, насколько предложенные новые дорогостоящие методы приготовления катализаторов (лазерное электродиспергирование, бесконтактная плавка в присутствии углеводорода, пиролиз пропитанных солями металлов древесных опилок) являются перспективными для масштабирования в промышленность.

Эти замечания не влияют на высокую положительную оценку выполненной научной работы и не ставят под сомнения основные выводы соискателя учёной степени.

Проведенные исследования по своему объему, актуальности, научной новизне, практической значимости достигнутых результатов полностью соответствуют критериям, определенным п.п. 2.1–2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», а ее автор — Голубина Елена Владимировна — заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 — «Кинетика и катализ».

Доктор химических наук по специальности 02.00.13: Нефтехимия, главный научный сотрудник
ФГБНУ ТИСНУМ

Синева Лилия Вадимовна



Тел.: +7 (499) 400 62 25 доб. 373

Электронный адрес: sinevalv@tisnum.ru

Рабочий почтовый адрес: 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Центральная, д. 7а

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт
сверхтвердых и новых углеродных материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ)

Подпись

Начальни

ФГБНУ

26 апреля 2021 г.

еряю:

Кропивянская Татьяна Владимировна