

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «КНИТУ»,
доктор технических наук, профессор
Сабирзянов А.Н. 05 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» на диссертационную работу **Мячиной Марии Андреевны** на тему «**Коллоидно-химические основы получения нанесенных катализаторов на основе Mo_2C золь-гель методом**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности **02.00.11 – Коллоидная химия**.

Перспективной задачей химической технологии является проблема поиска новых эффективных способов проведения каталитических реакций, решением которой может служить использование особого вида реакторов – мембранно-каталитических реакторов. Главным отличием которых от традиционных является возможность управления массообменными процессами, позволяющими интенсифицировать каталитический процесс. Золь-гель метод – это один из способов, позволяющий прогнозировать получение мембранных катализаторов с различной пористой структурой, обладающих высокой каталитической активностью в реакции углекислотной конверсии метана.

В связи с этим, разработка коллоидно-химических основ золь-гель процесса синтеза нанесенных мембранных катализаторов на основе молибденовых синей, несомненно, является *актуальной*.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые для получения катализаторов с заданными свойствами определены основные коллоидно-химические свойства дисперсий молибденовых синей. Золь-гель методом синтезированы нанесенные мембранные катализаторы на основе Mo_2C с различным типом распределения, массой активного компонента и характеристиками пористой структуры без использования дополнительной операции – карбидирования. Определены область рН-устойчивости дисперсий молибденовых синей, концентрация, электрокинетический потенциал, размер

и форма частиц дисперсной фазы. Установлено, что наибольшей каталитической активностью в реакции углекислотной конверсии метана обладает мембранный катализатор с равномерным типом распределения в условиях мембранного реактора-контактора.

Практическая значимость работы. Разработана методика проведения золь-гель процесса синтеза нанесенных мембранных катализаторов на основе Mo_2C , которая может быть рекомендована к использованию в промышленных условиях.

Диссертационная работа изложена на 154 страницах печатного текста, включает 11 таблиц и 84 рисунка, состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 127 наименований.

Во введении автор формулирует актуальность проводимых исследований, цель работы, задачи исследования, научную новизну и практическую значимость. В этом же разделе описана апробация результатов, указано количество публикаций по теме исследования.

В первой главе диссертационной работы, которая представляет собой литературный обзор, проводится анализ работ, посвященных синтезу, свойствам и методам анализа молибденовых кластеров и их дисперсий. Приведены классификация мембранных каталитических реакторов, обоснование выбора носителя, дисперсной системы и описаны основные стадии золь-гель технологии нанесенных катализаторов.

Литературный обзор достаточно полно освещает выбранную диссертантом тему исследования и завершается выводами, на основании которых выявляются цели и задачи, поставленные перед настоящей работой. Данный раздел имеет самостоятельную ценность и представляет несомненный интерес для экспериментаторов, занимающихся разработкой новых эффективных способов проведения каталитических реакций.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования, приведены методики получения дисперсий молибденовых синей, композитных носителей и нанесенных катализаторов.

В третьей главе подробно описаны условия синтеза стабильных дисперсий молибденовых синей, установлена их рабочая концентрация и характеристики (оптическая плотность, размер кластеров). Автором получен ряд интересных экспериментальных результатов. Образование дисперсий молибденовых синей является

сложным процессом, протекающим во времени. Формирование частиц происходит при восстановлении раствора гептамолибдата аммония глюкозой в присутствии регулятора кислотности – соляной кислоты. Первоначально осуществлялся контроль значений pH и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) платинового электрода в образцах, приготовленных смешением растворов гептамолибдата аммония (Mo) и глюкозы (R) при их различном мольном соотношении (в отсутствие добавок кислоты). Отмечено снижение значений ОВП до 30 мВ и pH до 3,4 для всех соотношений R : Mo. Методом фотон-корреляционной спектроскопии показано, что в смеси раствора молибдата и глюкозы без добавок кислоты частицы молибденовых синей не образуются. В связи с этим помимо восстановителя (глюкозы) было предложено введение кислоты (HCl) как участника окислительно-восстановительной реакции. Методом спектрофотометрии установлено, что для получения нанесенных катализаторов золь-гель методом синтез дисперсий рекомендуется проводить при соотношении H : Mo = 0,5, при котором в системе наблюдается максимальная концентрация частиц (pH = 2,2). Методом просвечивающей электронной микроскопии была установлена форма молибденовых кластеров, близкая к тороидальной. Важным представляется и заключение о том, что особенности поведения исследуемых систем обусловлены тем, что частицы имеют малые размеры, хорошо гидратированы и способны образовывать водородные связи друг с другом. Образование на поверхности гидратных оболочек подтверждается результатами измерений вязкости.

В четвертой главе представлены результаты по приготовлению и изучению композитных алюмооксидных носителей катализатора. Отдельного внимания заслуживают результаты, которые показывают, что керамическая микрофильтрационная мембрана на основе α -Al₂O₃, используемая в качестве подложки, характеризовалась низким значением удельной поверхности ($S_{уд.} = 0,4 \text{ м}^2/\text{г}$). В связи с этим, для создания более развитой поверхности был сформирован дополнительный мезопористый слой из дисперсии бемита (γ -оксогидроксида алюминия), полученной гидротермальным синтезом с диаметром частиц 150 нм, что позволило увеличить суммарную удельную поверхность до величины 1,4 $\text{м}^2/\text{г}$. Формирование дополнительного слоя приводит к образованию композитного носителя, обладающего как мезопористой, так и макропористой структурой. Автором установлено, что с увеличением прироста массы дополнительного слоя происходит закономерный рост значений суммарной удельной поверхности и объема

мезопор. Наибольшие значения наблюдаются для образцов, прокаленных при температуре 800°C. Дальнейший рост температуры прокаливания приводит к снижению данных величин, что связано с последовательным фазовым переходом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Минимальные значения удельной поверхности и объема мезопор наблюдаются у образцов композитных носителей, прокаленных при температуре 1200°C, что может объясняться полным фазовым переходом в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ростом размеров кристаллов. В своих исследованиях автор подчеркивает, что выбор величины массы нанесенного слоя (3,0%) и температуры прокаливания позволяет получать композитный носитель для мембранных катализаторов с заданными характеристиками пористой структуры.

Рассмотрев получение и свойства носителя автор логично переходит к *пятой главе*, посвященной результатам получения катализаторов золь-гель методом с использованием дисперсий молибденовых синей и исследованию их каталитической активности в реакции углекислотной конверсии метана. Автором предполагается, что для достижения распределения каталитически активного компонента в мезопористой структуре носителя эффективным является погружение носителя в дисперсную систему (dip-coating). В диссертационной работе Мячиной М.А. отмечено, что выявление и управление типом катализатора, получаемого золь-гель методом, является важным с точки зрения дальнейшего его использования. Автором подробно проанализированы такие важные вопросы, как взаимодействие частиц молибденовых синей с поверхностью алюмооксидного носителя, которое оценивалось на основании изотерм гиббсовской адсорбции, полученных как для исходной мембраны (состоит из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), так и для композитного носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Диссертантом проанализировано влияние pH дисперсионной среды молибденовых синей на характер изотерм гиббсовской адсорбции. Отмечены минимальные значения адсорбции при $\text{pH} = 2,0$ и максимальные значения при $\text{pH} = 0,5$. Зафиксировано, что при $\text{pH} = 2,0$ поверхность подложки и частицы молибденовой сини имеют разный знак заряда поверхности. Полученный эффект диссертант связывает с тем, что в этих условиях протекает гетероадагуляция частиц молибденовых синей на поверхности носителя с формированием монослоя («монокластерная» адсорбция). Величина посадочной площадки коррелирует с гидродинамическим диаметром кластеров, определенным методом ФКС. При $\text{pH} = 0,5$

механизм адсорбции изменяется, а именно: взаимодействие частиц дисперсии с поверхностью оксида алюминия приводит к совместному протеканию процессов гетероадагуляции с последующей гомоадагуляцией на уже модифицированной поверхности носителя. Количество частиц на поверхности носителя значительно превышает количество частиц в монослое, что приводит к существенному снижению расчетной величины посадочной площадки. Установлено, что при использовании дисперсии со значением $pH = 0,5$ образцы можно синтезировать с «корочковым» типом распределения катализатора (катализатор образует самостоятельный слой), а при pH дисперсионной среды выше 0,8 зафиксировано формирование равномерного типа распределения (катализатор распределен в объеме слоя носителя).

Синтезированные образцы мембранных катализаторов с различным распределением активного компонента были испытаны в реакции углекислотной конверсии метана при температуре $850^{\circ}C$ в мембранном реакторе-контакторе в сравнении с традиционным реактором со стационарным слоем. Варьируемыми параметрами процесса получения катализаторов были: время контакта носителя с дисперсией, концентрация дисперсной фазы и значение pH дисперсионной среды молибденовых синей. Изменяя первые два параметра можно получать образцы с различной пористой структурой и содержанием активного компонента. В качестве параметров каталитической активности, используемых для сопоставления образцов автором выбраны удельные константы скорости диссоциации метана, поскольку по литературным данным именно диссоциация метана является лимитирующей стадией углекислотной конверсии метана. Предполагается, что данная реакция имеет 1-й порядок. Диссертантом высказана гипотеза о том, что высокая каталитическая активность образца $Mo_2C/\gamma-Al_2O_3/\alpha-Al_2O_3$ обусловлена возникновением кнудсеновского механизма транспорта реагентов в порах каталитического слоя. Сопоставление каталитической активности мембранного катализатора с порошкообразным катализатором, испытанном в традиционном реакторе, показало, что проведение углекислотной конверсии в мембранно-каталитическом реакторе позволяет значительно интенсифицировать каталитический процесс.

В заключении диссертационной работы приведены **выводы**, представлен **список цитируемой литературы**. Достоверность и обоснованность результатов и выводов, сформулированных диссертантом, несомненны. Они базируются на хорошем знании

предмета исследования, тщательно выполненном эксперименте, корректно проведенных расчетах и комплексном использовании ряда физико-химических методов исследования.

В целом, диссертационная работа Мячиной М.А. представляет собой цельное научное исследование, написана грамотным научным языком, материал изложен логично и ясно, хорошо оформлена и содержит иллюстративный материал для лучшего понимания текста. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях, опубликованы в ведущих научных журналах.

К диссертации имеется несколько **замечаний и пожеланий**.

1. В литературном обзоре в разделе 1.1.2 отмечено, что характерной особенностью молибденооксидных кластеров является наличие на их поверхности гидратной оболочки значительной толщины. При рассмотрении электроповерхностных свойств дисперсий молибденовых синей, автор утверждает, основным фактором обеспечивающим агрегативную устойчивость является электростатический. В то время как в заключительной части показано, стабилизация происходит за счет сольватационного фактора устойчивости.
2. В диссертационной работе не приведена схема основной исследуемой реакции взаимодействия гептамолибдата аммония с глюкозой и соляной кислотой.
3. На основании рисунка 3.8 трудно сделать заключение о форме образующихся частиц дисперсной фазы.
4. Работа содержит в тексте несколько опечаток и неточностей: ссылка 21 источник журнал неорганической химии; а в работе указан журнал физической химии. На рисунке 3.9 не указано обозначение оси абсцисс.

Наличие отмеченных замечаний не влияет на общую положительную оценку работы.

Результаты диссертации Мячиной М.А. представляют значительный научный интерес и могут быть с успехом использованы в научных центрах, проводящих исследования в области химической технологии, таких как Самарский государственный технический университет, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Институт проблем химической физики РАН, Институт химической физики

им. Н.Н. Семенова РАН и Воронежский государственный университет. Материалы диссертации могут быть использованы в лекционных курсах по химической технологии.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Мячиной М.А. «Коллоидно-химические основы получения нанесенных катализаторов на основе Mo_2C золь-гель методом» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена актуальная задача химической технологии в области синтеза нанесенных катализаторов на основе Mo_2C золь-гель методом и исследования их коллоидно-химических свойств, имеющая фундаментальное и практическое значение. Диссертационная работа соответствует пункту 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Мячина Мария Андреевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия.

Диссертационная работа, отзыв на диссертацию и автореферат обсуждены на заседании кафедры «Физическая и коллоидная химия» Казанского национального исследовательского технологического университета 16 мая 2019 года (протокол №11), на котором Мячина М.А. сделала сообщение по теме рецензируемой диссертационной работы.

Отзыв составлен:

Профессор кафедры «Физическая и коллоидная химия»
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Доктор химических наук, доцент Ворова Проскурина Виктория Евгеньевна
Шифр специальности, по которой защищена докторская диссертация В.Е. Проскуриной:
02.00.11 – Коллоидная химия.

Секретарь кафедры
к.х.н., доцент



Кулагина Елена Михайловна



Адрес ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, 68; e-mail: office@kstu.ru; Web-сайт: www.kstu.ru. Телефон: +7 (843) 231-42-16.