

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Мячиной Марии Андреевны** "Коллоидно-химические основы получения нанесенных катализаторов на основе  $\text{Mo}_2\text{C}$  золь-гель методом", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия

Фундаментальные исследования в области создания принципиально новых материалов и процессов привлекают внимание огромного числа специалистов по всему миру. Диссертационная работа Мячиной М.А. представляет собой экспериментальное исследование в области коллоидной химии, направленное на разработку коллоидно-химических основ золь-гель синтеза мембранных катализаторов на основе  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

### **Актуальность темы диссертационной работы.**

Разработка научных основ получения новых эффективных каталитических и мембранно-каталитических систем на основе карбидов молибдена с контролируемым составом, типом распределения, характеристиками пористой структуры и массой активного компонента, а также выявление закономерностей в ряду «условия синтеза – структура – физико-химические свойства – каталитические свойства», несомненно, являются важными научными задачами.

Тематика создания новых эффективных каталитических и мембранно-каталитических систем для процессов получения важных полупродуктов, таких как синтез-газ из органического ископаемого сырья (метана) является интересной и актуальной с точки зрения решения как фундаментальных исследований в области каталитических превращений углеводородов, так и прикладных задач по созданию основ новых экологически безопасных процессов переработки углеводородного сырья. Получаемый по реакции углекислотной конверсии метана (УКМ) синтез-газ имеет низкое отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$ , близкое к единице, что позволяет использовать его для синтеза Фишера-Тропша. Также в данном процессе утилизируются сразу два парниковых газа ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ ). Однако практическое использование УКМ затрудняется высокой эндотермичностью процесса, термодинамическими ограничениями и внутридиффузионным торможением. Управление массообменом может осуществляться за счет изменения пористой структуры мембранного катализатора. Выбор в качестве метода синтеза – золь-гель технологии, позволяет получать мембранные катализаторы с



прогнозируемыми характеристиками пористой структуры. А использование в качестве активного компонента мембранных катализаторов карбидов молибдена обеспечивает высокую активность и стойкость к зауглероживанию.

В связи с этим, тема диссертационного исследования Мячиной Марии Андреевны, посвященная разработке основ золь-гель синтеза эффективных мембранных катализаторов, является, безусловно, актуальной.

#### **Научная новизна исследования и полученных результатов.**

Научная новизна работы Мячиной М.А. не вызывает сомнений и заключается в следующем:

- Впервые получен комплекс данных о коллоидно-химических свойствах дисперсий молибденовых синей, позволяющий целенаправленно получать нанесенные катализаторы с заданными свойствами;
- Впервые золь-гель методом синтезированы нанесенные мембранные катализаторы на основе  $\text{Mo}_2\text{C}$  с различным типом распределения, массой активного компонента и характеристиками пористой структуры без использования дополнительной операции – карбидирования;
- 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.**

- Разработаны основные стадии золь-гель процесса синтеза нанесенных мембранных катализаторов на основе  $\text{Mo}_2\text{C}$ , которые в перспективе могут использоваться в промышленных мембранно-каталитических реакторах;
- Найдены условия, позволяющие синтезировать молибденовые сини, которые могут быть использованы в качестве прекурсора для синтеза карбида молибдена в одну стадию без дополнительной стадии температурно-программируемого карбидирования.

Диссертация Мячиной Марии Андреевны является законченной квалификационной работой, изложена на 154 с. и имеет традиционную структуру, содержит введение, обзор современной научной литературы по теме диссертации, методическую часть с описанием объектов исследования, методов синтеза и анализа молибденовых синей, структурированных носителей и мембранных катализаторов, а также разделы, посвященные изложению экспериментальных данных и обсуждению полученных результатов, главы с основными результатами и выводами и список



использованной литературы из 127 наименований. Диссертация включает 84 рисунка и графика, 11 таблиц.

Во **введении** отражена актуальность диссертационного исследования, сформулирована основная его цель, изложены задачи, которые необходимо было решить, дана характеристика научной новизны работы и ее практическая значимость. Представлена информация об апробации результатов исследований на всероссийских и международных конференциях, публикациях в научных журналах. Содержание введения позволяет понять цели и задачи работы.

В литературном обзоре (**глава 1**) рассмотрены свойства молибденовых синей и молибденовых кластеров. Описаны методы их синтеза. Приведены общие сведения о мембранных катализаторах для высокотемпературных процессов, преимущества использования мембранно-каталитических реакторов. Описаны процессы массопереноса в пористой структуре мембранных катализаторов, способы поучения мембранно-каталитических систем. Выводы по результатам обзора литературы позволили автору определить задачи, решение которых было необходимо для достижения поставленной цели.

В **главе 2** приведены методики получения дисперсий молибденовых синей, композитных носителей и нанесенных катализаторов. Описаны все используемые физико-химические методы исследования дисперсий (фотон-корреляционная спектроскопия (ФКС), электрофоретическое рассеяние света, оптическая спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, потенциометрия, реологические исследования), композитных носителей и нанесенных катализаторов (рентгенофазовый анализ, низкотемпературная адсорбция азота, сканирующая электронная микроскопия, газовая хроматография).

Следует отметить, что использован широкий набор инструментальных методов, предназначенных для решения задач подобного типа и позволяет говорить о достоверности представленных в диссертационной работе результатов.

В **главе 3** приведены результаты исследований, направленных на установление условий, позволяющих синтезировать стабильные дисперсии молибденовых синей, пригодные для использования в золь-гель процессе получения нанесенных катализаторов.

**Глава 4** посвящена приготовлению и исследованию композитных алюмооксидных носителей катализатора. Для синтеза нанесенных катализаторов использовался композитный носитель, состоящий из



подложки, обеспечивающей механическую прочность, и дополнительного слоя с развитой пористостью и удельной поверхностью. В качестве подложки использовалась трубчатая микрофльтрационная мембрана из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . На внешней поверхности мембраны формировался слой из суспензии бемита ( $\gamma$ -оксигидроксида алюминия) с последующим прокаливанием в интервале температур 900 – 1100°C, что позволило получить слои с разным фазовым составом. В результате проведенных автором исследований найдены условия, позволяющие получать образцы носителей с разной толщиной нанесенного слоя оксида алюминия, разным фазовым составом и различным распределением объема мезопор по размерам.

В главе 5 описаны результаты экспериментов по определению влияния условий получения мембранных нанесенных катализаторов на их характеристики, проведена оценка взаимодействия частиц дисперсной системы с поверхностью носителя. Показано, что на характер изотерм гиббсовской адсорбции и величины адсорбции значительное влияние оказывает значение pH дисперсионной среды молибденовых синей: при pH = 2,0 поверхность подложки и частицы молибденовой сини имеют разный знак заряда поверхности и предполагается протекание гетероадагуляции частиц молибденовых синей на поверхности носителя с формированием монослоя (своего рода «монокластерная» адсорбция); взаимодействие частиц дисперсии с pH = 0,5 с поверхностью оксида алюминия приводит к совместному протеканию процессов гетероадагуляции с последующей гомоадагуляцией на уже модифицированной поверхности носителя. На основании результатов экспериментов по оценке взаимодействия частиц дисперсной системы с поверхностью носителя были выбраны условия для получения образцов нанесенных катализаторов с различным типом распределения активного компонента («корочковым» или равномерным).

Синтезированные образцы мембранных катализаторов были испытаны в реакции углекислотной конверсии метана.

Показано, что наибольшую каталитическую активность в реактор-контакторе проявляет образец мембранного катализатора с равномерным типом распределения. Нанесение активного компонента ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) на композитные алюмооксидные носители приводит к уменьшению размера пор и более эффективному использованию каталитической поверхности. По результатам расчетов чисел Кнудсена и удельных констант скорости реакции автором сделан вывод о возникновении кнудсеновской диффузии в порах мембранного катализатора.



В области разработки и изучения методов синтеза, физико-химических и каталитических свойств полученных мембранно-каталитических систем проведена огромная работа на высоком научном уровне.

Работа написана хорошим научным языком, присутствуют лишь незначительные опечатки и неточности. Использование современных физико-химических методов исследований, согласованность полученных результатов между собой и квалифицированный анализ большого объема экспериментальных данных указывает на **достоверность** полученных результатов и позволяет считать **обоснованными** заключения и выводы, сделанные на их основе, а также показывают, что поставленная цель работы достигнута, научная новизна результатов неоспорима.

Несмотря на общее положительное впечатление от диссертационной работы Мячиной М.А., можно отметить следующие замечания:

1. В Экспериментальной части (глава 4) описана методика каталитических испытаний. Приведены формулы для расчета удельных констант скорости диссоциации метана, однако не приводятся выражения для определения констант скорости.
2. Для исследования влияния изменения значения рН дисперсионной среды на уже сформированные частицы молибденовых синей были определены значения гидродинамического радиуса частиц в зависимости от величины рН дисперсионной среды с помощью методов фотон – корреляционной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (стр. 71-74). Данные ПЭМ приведены, а ФКС – нет, ни в виде рисунков, ни в виде графиков. Без приведенных данных ФКС и их сопоставления с данными ПЭМ не совсем корректно утверждать, что изменение значения рН дисперсионной среды в исследованном интервале слабо влияет на форму и размер уже сформированных частиц. Тем более, что при значении рН = 0,5 наблюдался переход практически монодисперсной системы к более полидисперсной, что объясняется автором потерей агрегативной устойчивости дисперсии молибденовых синей в данной области значений рН.
3. Не совсем понятно, как при величине дзета-потенциала частиц дисперсий молибденовых синей в присутствии электролита порядка 0,5 мВ сохраняется агрегативная устойчивость за счет сольватного фактора (раздел 3.4)
4. Как определялась общая удельная поверхность (суммарная) и нанесенного слоя носителей мембранных катализаторов? И что означает аддитивность рассматриваемых свойств по отношению к вкладам подложки



и нанесенного слоя? (стр. 99) Чем объясняется практически полное совпадение характеристик пористой структуры  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ?

5. При исследовании каталитической активности мембранных нанесенных катализаторов автором были определены конверсии метана и константы скорости диссоциации метана. Однако, из катализа известно, что невозможно сравнить каталитическую активность образцов путем сравнения конверсии. Например, среди  $\text{Mo}_2\text{C}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  наибольшей удельной поверхностью обладал  $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с равномерным типом распределения, демонстрирующий наибольшую конверсию. Таким образом, вероятно, более развитая удельная поверхность является причиной высокой конверсии, но не каталитической активности. Для определения и сравнения каталитической активности исследованных систем необходимо было представить другие каталитические характеристики такие, как производительность, скорости образования продуктов и т.д.

6. Автором рассчитаны эффективные энергии активации диссоциации метана, но значение приведено только для карбида молибдена. Более того, данное значение вызывает сомнения, так как совпадает с коэффициентом в уравнении линии тренда (рис. 5.19). Хотелось бы видеть и соответствующие логарифмы предэкспоненциального множителя, косвенно характеризующие число активных центров поверхности катализатора, а также сравнить энергетические характеристики исследованных мембранных катализаторов.

7. В тексте отсутствует информация о продуктах реакции углекислотной конверсии метана, в частности - наличие или отсутствие воды, не приведен расчет углеродного баланса. Какова воспроизводимость результатов и производительность катализаторов – не происходит ли потеря активности вследствие зауглероживания поверхности и протекания побочных реакций?

Приведенные выше замечания не снижают общей положительной оценки работы. Автореферат и имеющиеся публикации в достаточной мере отражают содержание диссертации Мячиной М.А. Результаты работы обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях, представлены в 3-х статьях из перечня ВАК и 9 тезисов докладов.

Диссертация **Мячиной Марию Андреевны** "Коллоидно-химические основы получения нанесенных катализаторов на основе  $\text{Mo}_2\text{C}$  золь-гель методом" отвечает паспорту специальности 02.00.11 – Коллоидная химия по п. 6 «коллоидно-химические принципы создания нанокompозитов и наноструктурированных систем» и п. 8 «электрокинетические явления в дисперсных системах».

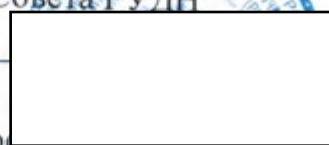
Научно-квалификационная работа **удовлетворяет** требованиям п.9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., №842, а ее автор, **Мячина Мария Андреевна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия.

Доцент кафедры  
физической и коллоидной химии РУДН,  
кандидат химических наук  
(специальность 02.00.04 – физическая химия)  
e-mail: [sheshko-tf@rudn.ru](mailto:sheshko-tf@rudn.ru)  
телефон: +7-495-955-07-66

*Sheshko -*

Шешко Татьяна Федоровна

Подпись Шешко Татьяны Федоровны заверяю:  
Ученый секретарь Ученого Совета РУДН



*ab*

Савчин В.М.

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Российский университет дружбы народов»  
117198, ул. Миклухо-Маклая, д.6  
Тел.: +7 (495) 434-53-00  
Факс: +7(495) 433-95-88  
Адрес сайта: <http://www.rudn.ru>  
[savchin-vm@rudn.ru](mailto:savchin-vm@rudn.ru)

*17.05.2019*