

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института проблем переработки углеводов
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИПНУ СО РАН), к.х.н., доцент
А. В. Лавренов


_____ 2017 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Дутова Валерия Владимировича на тему «Закономерности формирования активной поверхности Ag/SiO_2 катализаторов для низкотемпературного окисления CO и этанола», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

1. Актуальность выбранной темы

Актуальность исследования определяется широким спектром химических реакций, имеющих важное практическое значение, в отношении которых системы на основе серебра проявляют каталитические свойства. К таким процессам можно отнести восстановление оксидов азота, риформинг этанола, процессы селективного и глубокого окисления органических соединений, низкотемпературное окисление монооксида азота, в том числе в водородсодержащей среде. В литературе также встречаются работы, посвященные исследованию каталитической активности серебряных катализаторов в таких реакциях, как восстановление диоксида углерода до монооксида углерода, гидродехлорирование органических соединений, гидрирование нитроароматических соединений в ароматические амины и др. В значительном числе работ, посвященных исследованию нанесенных серебряных катализаторов, рассматриваются именно нанесенные на оксид кремния каталитические системы.

Каталитические свойства, дисперсность активного компонента Ag/SiO_2 катализаторов в значительной степени определяются характером взаимодействия металл-носитель. Степень этого взаимодействия задается природой предшественника активного компонента, режимом термических обработок при синтезе катализатора, текстурными характеристиками носителя, а также свойствами его поверхности. Однако вопрос влияния поверхностных свойств SiO_2 , а именно, концентрации OH -групп, на каталитические свойства практически не освещен в научной литературе.

Низкотемпературное окисление CO , в котором рассматривается активность Ag/SiO_2 катализаторов в диссертационной работе, имеет большое практическое значение,

связанное с очисткой воздуха в замкнутых, производственных и жилых помещениях. В большинстве исследований для этой цели предлагаются нанесенные катализаторы на основе платины, палладия, рутения. Проявляют высокую активность в низкотемпературном окислении СО также золотосодержащие катализаторы, однако они очень нестабильны. В целом, все вышеперечисленные металлы являются весьма дорогими, и их замена на значительно менее дорогое серебро является весьма актуальной.

Каталитические процессы синтеза органических соединений на основе этанола, в том числе и окисление этанола в ацетальдегид, имеют высокую практическую значимость, с точки зрения того, что этанол, полученный из возобновляемого природного сырья (биоэтанол) может рассматриваться, в перспективе, в качестве дешевого и доступного сырья. Процесс окисления этанола в ацетальдегид на поликристаллическом серебряном катализаторе протекает при высоких температурах, 500 – 650 °С, с конверсией спирта за один проход, не превышающей 70%, при селективности по ацетальдегиду до 99%.

В литературе предложен целый ряд каталитических систем, позволяющих вести процесс при существенно более низких температурах, 150 – 300 °С. Это нанесенные оксидно-ванадиевые катализаторы, золотосодержащие катализаторы. Однако для первых, при возможности достижения выхода по ацетальдегиду до 91%, характерна сильная зависимость селективности по целевому продукту от температуры (ее повышение приводит к резкому росту выхода уксусной кислоты и продуктов глубокого окисления), для вторых – быстрая дезактивация за счет спекания частиц золота при температурах 250 – 280 °С, при которых возможно достижение выхода ацетальдегида порядка 90%. В то же время, выбранные автором в качестве объектов исследования нанесенные модифицированные оксидами переходных металлов серебряносодержащие катализаторы позволяют проводить процесс при температурах 190 – 280 °С с конверсией порядка 98 % и селективностью по ацетальдегиду до 95% (для катализаторов Ag/MnO_x, где MnO_x – оксид марганца со структурой криптомелана, при температуре 190 °С селективность по ацетальдегиду достигает 98%), и в то же время свободны от перечисленных выше недостатков – они стабильны, отличаются меньшей зависимостью селективности по ацетальдегиду от температуры, и, что очень важно с точки зрения перспектив практического применения, в составе побочных продуктов отсутствует уксусная кислота, следовательно, не требуется очистка ацетальдегида от ее примесей. Однако трехкомпонентные катализаторы Ag/MnO_x/SiO₂ мало изучены, а каталитические системы, содержащие оксидномарганцевый компонент со структурой криптомелана, не описаны в литературе.

2. Обоснованность научных положений и выводов.

Результаты диссертационной работы Дутова В. В., научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечена их воспроизводимостью, использованием современных методов исследования и оборудования, обоснованием и сопоставлением полученных результатов с данными, представленными в научной литературе. Установлено наличие линейной зависимости между дисперсностью наночастиц серебра с одной стороны и мольным соотношением ОН-групп носителя к количеству серебра, с другой. Установлено формирование на поверхности катализаторов Ag/SiO_2 двух типов активных центров окисления CO , проявляющих активность при температуре, близкой к комнатной, и при температуре выше $50\text{ }^\circ\text{C}$. По результатам ИКС *in situ* экспериментов установлен факт совместного участия ОН-групп поверхности носителя и кислородсодержащих центров серебра в окислении этанола в ацетальдегид. Показано, что внедрение серебра в структуру криptomелана при синтезе каталитических систем $\text{Ag}/\text{OMS-2}/\text{SiO}_2$ методом соосаждения приводит к получению катализаторов с существенно более высокой удельной активностью, чем формирование межфазных границ «серебро/оксид марганца» при использовании метода последовательной пропитки: T_{50} для обоих образцов катализаторов составили порядка $170\text{ }^\circ\text{C}$ при разнице в содержании серебра в 5.5 раз.

3. Новизна полученных результатов.

В ходе выполнения диссертационного исследования Дутовым В. В. впервые получены следующие результаты:

Установлено, что мольное отношение количества ОН-групп и количества серебра на поверхности катализатора (соотношение OH/Ag) определяет реакционную способность поверхности катализатора Ag/SiO_2 по отношению к кислороду и его каталитические свойства в реакции низкотемпературного окисления CO . Определен диапазон значений для этого соотношения ($0.89 - 1.77$) для получения высокой активности катализаторов и способы достижения этих значений.

Впервые экспериментально установлено, что в зависимости от концентрации ОН-групп на поверхности носителя, предшественник серебряных катализаторов, AgNO_3 , формирует на поверхности носителя аморфное и/или кристаллическое состояние, термическое разложение которого определяет дисперсность образующихся частиц AgO_x . Каталитические свойства в реакции низкотемпературного окисления CO наночастиц серебра, образующихся при восстановлении частиц AgO_x различной дисперсности, определяются их дефектной структурой.

На основании *in situ* ИКС исследований впервые установлено совместное участие SiOH групп поверхности SiO_2 и кислородсодержащих центров наночастиц серебра,

локализованных на межфазной границе «носитель/ наночастица серебра» в адсорбции этанола и его превращении в ацетальдегид.

Впервые установлено что способ приготовления катализаторов Ag/OMS-2/SiO₂ (последовательная пропитка или соосаждение) влияет на распределение серебра по активной поверхности катализатора, его реакционную способность и каталитические свойства в реакции окисления этанола. Показано, что внедрение серебра в структуру оксида марганца при соосаждении компонентов является более предпочтительным, чем формирование межфазных границ «серебро/оксид марганца» при использовании метода последовательной пропитки

4. Практическая значимость работы.

Установленный автором оптимальный диапазон значений мольного отношения OH/Ag для катализаторов Ag/SiO₂ может быть использован на практике при разработке катализаторов очистки воздуха от монооксида углерода в замкнутых помещениях.

Катализаторы селективного окисления этанола в ацетальдегид Ag/OMS-2/SiO₂ обладают высокой активностью и селективностью по ацетальдегиду в низкотемпературном интервале (до 200 °С, что позволяет их рассматривать как перспективные для внедрения в практику. Поскольку побочными продуктами реакции являются только газы СОх, не требуется дополнительная очистка продукта реакции от эфиров и уксусной кислоты.

Материал, представленный в диссертационной работе, представляет интерес для специалистов, работающих в области физической химии и катализа, может быть использован в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Институте нефтехимии и катализа РАН, Институте нефтехимического синтеза РАН, Московском государственном университете, Национальном исследовательском Новосибирском государственном университете. Результаты, полученные при выполнении диссертации, перспективны для разработки промышленных катализаторов очистки воздуха специалистами государственных корпораций «Росхимзащита», «Роскосмос», промышленных компаний, разрабатывающих устройства для очистки воздуха в жилых и производственных помещениях, и др. Результаты по созданию катализаторов для селективного окисления этанола перспективны для химических предприятий, использующих ацетальдегид для производства пентаэритрита, клеевых композиций, пластмасс и ряда других ценных продуктов, например, ОАО «Метафракс» и др.

4. Оценка содержания диссертации.

Диссертационная работа Дутова В. В. изложена на 170 страницах, состоит из 4 глав, содержит 73 рисунка, 14 таблиц, библиографический список из 246 источников и приложение.

Работа изложена в доступной форме, выбранная структура работы выдержана по всему тексту. Основные результаты диссертации опубликованы в 14 работах, из них 4 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (в том числе 2 статьи в зарубежных журналах, индексируемых Web of Science, и 1 статья в российском научном журнале, переводная версия которого индексируется Scopus), 1 патент Российской Федерации, 9 публикаций в сборниках материалов зарубежных симпозиумов, международных и всероссийских научных и научно-практических конференций. Основное содержание диссертационной работы отражено в автореферате и опубликованных автором печатных научных трудах.

Тем не менее, при прочтении диссертационной работы Дутова В.В. возник ряд вопросов и замечаний:

1. На стр. 32 диссертации, автор пишет о «Бренстедовских кислотных центрах, образованных изолированными ионами Fe^{3+} ». Хотелось бы узнать, как устроены эти центры, исходя из определения кислоты Бренстеда как соединения, способного отдавать протон.
2. На стр. 49 диссертации, автор сообщает, что для оценки количества кислотно/основных центров использовался метод импульсной адсорбции CO_2 . Почему автор выбрал именно этот зонд?
3. Стр. 57 диссертации. На рис. 3.1, демонстрирующем зависимость общей концентрации ОН-групп и концентрации различных типов ОН-групп от температуры вакуумной обработки представлены показатели C_{Si} и C_{SiOSi} , о которых автор в обсуждении данных рисунка не упоминает. Что это за показатели?
4. На стр. 60 диссертации автор, интерпретируя тот факт, что разложение нитрата серебра происходит с экзо-эффектом, тогда как литературные данные говорят об эндо-эффекте разложения для кристаллического нитрата серебра, говорит об аморфном состоянии предшественника на поверхности силикагеля. Автору следовало бы достоверно обосновать этот вывод, либо сделать ссылку на соответствующее обоснование в научной литературе.
5. На рис. 3.14б (стр. 76 диссертации), на ПЭМ фотографиях встречаются темные области размером до 20 нм, в то время как на гистограмме учтены частицы

диаметром только до 9 нм. Эти темные области соответствуют агломератам частиц, которые автор не включил в гистограмму?

6. На рис. 3.15 (стр. 77 диссертации) автором представлена зависимость дисперсности наночастиц серебра от соотношения OH/Ag , но ни на рисунке, ни в пояснении к нему нет информации: каким конкретно образцам соответствуют точки на графике. Следовало эту информацию привести для доказательства общего характера этой зависимости.
7. Чем обусловлен выбор образцов катализаторов на носителе SG-1 для исследования в процессе окисления этанола в ацетальдегид?
8. На стр. 110 отмечается, «...для всех катализаторов характерен IV тип изотермы адсорбции с гистерезисом H1...». Что это говорит автору о пористой структуре образцов?
9. Автор определяет формулу серебросодержащей фазы криптомелана как $\text{Ag}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$. Нет ли здесь ошибки, ведь серебро, как и калий, одновалентно?
10. Какова природа кислотных центров на поверхности криптомелана?

Представленные выше замечания затрагивают сути диссертационной работы.

Квалификационное заключение на диссертационную работу. Содержание рассматриваемой диссертационной работы соответствует предметной области, определенной паспортом ВАК при Минобрнауки РФ, научной специальности 02.00.04 – физическая химия, пункту 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» и пункту 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».


В целом, диссертационная работа Дутова В. В. «Закономерности формирования активной поверхности Ag/SiO_2 катализаторов для низкотемпературного окисления CO и этанола» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, связанной с определением факторов, позволяющих управлять реакционной способностью поверхности катализаторов для процессов низкотемпературного окисления CO и селективного окисления этанола в ацетальдегид, имеющей существенное значение для физической химии и катализа. Исследование выполнено на хорошем экспериментальном и теоретическом уровне. По критериям актуальности, научной новизны и практической значимости работа отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК. Диссертационная работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени

кандидата химических наук, а ее автор – Дутов Валерий Владимирович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. – «физическая химия».

Диссертационная работа и отзыв обсуждены и одобрены на семинаре лаборатории катализаторов газохимических реакций ИППУ СО РАН (протокол №3 от 17.03.2017г.).

Отзыв составил

кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук

 Дмитрий Андреевич Шляпин

Адрес: 644040, г. Омск, Нефтезаводская, д.54

Тел.: +7 (3812) 67 26 16, www.ihcp.ru, e-mail: dash@ihcp.ru

“20” марта 2017 г.

Подпись Шляпина Д. А.

Заверяю

Начальник отдела кадров ИППУ СО РАН



Костюченко Е. В.

