МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования

"РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени Д.И. Менделеева"
(РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Миусская пл., д. 9, Москва, 125047 Тел. 8(499) 978-87-33 факс 8(495) 609-29-64 E-mail: rector@muctr.ru www.muctr.ru
ОКПО 02066492 ОГРН 1027739123224 ИНН/КПП 7707072637/770701001

№ ВХ-26.46

«УТВЕРЖДАЮ»
Ректор РХТУ им. Д.И.Менделеева
д.х.н. профессор В.А.Колесников
«1» «сент.» 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Минюковой Татьяны Петровны "Физико-химические основы регулирования каталитических свойств катализаторов на основе Cu- и Fe-содержащих оксидных соединений для синтеза и дегидрирования метанола и паровой конверсии CO", представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

В промышленных многотоннажных процессах переработки синтез-газа в метанол и водород, гидрирования/дегидрирования, алкилирования широко используются Cu- и Fe-содержащие оксидные катализаторы. Несмотря на многочисленные исследования, проводимые в течение нескольких десятилетий во многих исследовательских центрах в России и за рубежом, физико-химические основы технологических процессов направленного получения Cu- и Fe-содержащих катализаторов с заданными свойствами для конкретной реакции и методы контроля качества катализаторов на каждой стадии приготовления не выработаны. Диссертационная работа Т.П.Минюковой посвящена решению этих вопросов, поэтому *актуальность* ее не вызывает сомнения. Тема диссертации представляет интерес как для дальнейшего развития физико-химических основ приготовления катализаторов, так и для практического применения в их

производстве. Особую актуальность представленная работа имеет в связи со сложившейся ситуацией в отечественной катализаторной отрасли. Для развития в России производства катализаторов на основе оксидов меди и железа, отвечающих мировому уровню, требуется научная база (стр. 4-10). Материал, полученный в диссертации Т.П.Минюковой, служит созданию такой базы, поскольку представляет собой серьезную основу для глубокого понимания физической химии процессов, происходящих в ходе синтеза оксидных катализаторов и в ходе их восстановительной активации (Глава 3).

Основной целью, поставленной автором в диссертационной работе, являлось выявление связи состава и структуры Cu- и Fe- содержащих катализаторов на всех этапах приготовления с их каталитическими свойствами, а также поиск путей повышения эффективности катализаторов для изученных процессов.

Для достижения этой цели необходимо было решить ряд задач, среди которых:

1. Систематическое исследование формирования оксидных Cu- и Fe-содержащих соединений из гидроксосоединений-предшественников, исследование формирования активного состояния в ходе восстановительной активации (Главы 1-2);
2. Исследование каталитических свойств полученных разных форм активного компонента в реакциях паровой конверсии CO, синтеза и дегидрирования метанола (Глава 1, раздел 1.3, Глава 2, раздел 1.2);
3. Разработка основ методов приготовления высококачественных катализаторов с возможностью технологического контроля качества (Глава 3).

Следующие наиболее важные результаты работы обладают научной и практической значимостью:

В работе выполнены систематические, всесторонние, детальные исследования структуры и состава Cu-Si, Cu-Zn-Si, Cu-Zn, Cu-Zn-Al(Cr), Fe-Cr(Cu) гидроксосоединений и полученных при их термообработке оксидных соединений. Полученные данные являются либо новыми, либо существенно уточняющими известные из литературы. Выявлен и обоснован фазовый и химический состав и условия восстановительной активации оксидных соединений, обеспечивающие наивысшую эффективность в рассмотренных реакциях. На основании результатов исследования реакционной способности и каталитических свойств катализаторов при широком варьировании фазового и химического состава, в том числе однофазных модельных оксидных

соединений, выявлена взаимосвязь между условиями приготовления, активации сложных Cu- и Fe-оксидных катализаторов, их структурой, их реакционной способностью и каталитическими свойствами в практически важных реакциях низкотемпературной и среднетемпературной паровой конверсии CO, синтеза и дегидрирования метанола.

Область проведённых исследований соответствует паспорту специальности 02.00.04 «Физическая химия» в части «п.10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

Следующие полученные в работе результаты являются либо совершенно новыми, либо уточняют имеющиеся в научной литературе:

Экспериментально установлены структуры двойных и тройных оксидных и гидроксосоединений Cu-Zn(Cr,Al), Cu(Zn)-Si, Fe-Cr(Cr); определены кинетические параметры (удельная каталитическая активность, эффективные энергии активации, селективность) для сложных гетерогенных каталитических процессов синтеза и дегидрирования метанола, паровой конверсии CO на Cu-содержащих и Fe-содержащих катализаторах; впервые проведено исследование кинетики кристаллизации гематита из 2-полосного ферригидрита, чистого и промотированного катионами Cr, Al, и Cu, определены значения эффективной энергии активации, времени полупревращения в широком диапазоне температур; установлена структура активного состояния катализаторов. Для твердого раствора ионов меди на основе анионно-модифицированного оксида цинка и для хромита меди со структурой шпинели показан особый механизм обратимой восстановительной активации, включающий замещение ионов меди в структуре оксидов протонами (Глава 1, раздел 1.2, Глава 3 , раздел 3-1).

Достоверность результатов обеспечивается высоким современным уровнем привлеченной экспериментальной техники и методик измерений: набора структурных, микроскопических, спектральных, термических, адсорбционных и каталитических методов исследования.

К положительным впечатлениям о диссертации в целом можно отнести большой объем экспериментальных измерений, выполненных на современном оборудовании и охватывающих комплексные физико-химические и каталитические исследования. Совокупность полученных результатов вносит существенный вклад в развитие физико-химии и практики катализа.

Предложенные методы получения и активации катализаторов прошли практическую проверку на промышленных предприятиях Российской Федерации.

Технология приготовления Cu- и Fe-содержащих катализаторов паровой конверсии CO передана и освоена на Ангарском заводе катализаторов и органического синтеза. Разработанный на основе развитого подхода медьсодержащий катализатор алкилирования анилина метанолом и методика его получения переданы на Ангарский завод катализаторов и органического синтеза. С участием автора диссертация разработаны технические условия, проведена адаптация оборудования к требованиям методики, наработаны опытная (1,5 т), а затем и промышленная (3 т) партии катализатора, которые показали высокую эффективность в промышленном аппарате на ОАО «Крата» (стр.255).

Работа отличается комплексным подходом, написана ясным лаконичным языком, практически не содержит опечаток и неудачных выражений. Работа, изложена на 278 страницах, содержит 74 рисунка, 39 таблиц, включает введение, три главы, выводы и список литературы, насчитывающий 260 источников.

Материалы диссертации опубликованы в 21 научной работе, в том числе глава в монографии, изданной зарубежным издательством, 2 обзорные статьи и 18 статей, в отечественных и зарубежных научных журналах, индексируемых в базах Sciencedirect, Web of knowlege, и РИНЦ. Материалы диссертации широко обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях. Автореферат и имеющиеся публикации достаточно полно отражают основные результаты и выводы диссертации.

Результаты, несомненно, найдут широкое применение в учебных заведениях и в организациях, занимающихся разработкой и усовершенствованием катализаторов для процессов с участием синтез-газа и метанола. Полученные в работе результаты могут быть использованы в научных, проектных и учебных организациях, таких как Институт катализа СО РАН (Новосибирск), Институт химии и химической технологии СО РАН (Красноярск), Томский государственный университет, Технический университет (Санкт-Петербург), МГУ им. Ломоносова, Новосибирском государственном университете, Ивановский государственный химико-технологический университет для развития физико-химических основ приготовления катализаторов. Данные Т.П.Минюковой могут быть включены в спецкурсы по химической технологии и химии материалов в химических ВУЗах.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания.

1. В работе подробно изучено активное состояние CuSi и CuZnSi катализаторов в реакциях дегидрирования метанола. Было бы интересно соотнести свойства этих катализаторов в обсуждаемой реакции со свойствами в других реакциях гидрирования например, в практически важной реакции гидрирования молочной кислоты и ее эфиров в пропиленгликоль.

2. Существенный интерес представляет происходящая при восстановительной активации абсорбция водорода в оксиде цинка и хромите меди, которая может иметь самостоятельное значение, не относящееся к катализу. Было бы полезно провести оценку этих материалов в качестве хранилищ водорода.

3. Не во всех случаях приводятся значения экспериментальной погрешности. Например, значения энергии активации на стр. 104 в Таблице 1.16 приведены без указания интервала разброса экспериментально определенной величины.

4. Хотя соискатель является соавтором главы в монографии и двух обзорных статей, значительная часть описанных в диссертации результатов опубликована только в виде отдельных статей. Поскольку полученные результаты позволяют прийти к общим представлениям о направленном синтезе катализаторов с заданными свойствами, обобщение материала имеет большую научную и практическую ценность, было бы желательно опубликовать его в виде монографии.

Высказанные замечания не влияют на общую высокую положительную оценку работы. В целом диссертация Т.П.Минюковой является результатом глубокого систематического исследования в области физико-химических основ приготовления катализаторов и содержит решение крупномасштабной научной проблемы в области создания совместных оксидных катализаторов на основе переходных металлов. Работа имеет большое практическое значение для совершенствования технологий дегидрирования, синтеза метанола и паровой конверсии CO. Диссертационная работа, представленная к защите Т.П.Минюковой, является завершенным научно-квалификационным исследованием в области физической химии и удовлетворяет всем критериям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор, Минюкова Татьяна Петровна, заслуживает

присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертационная работа Минюковой Т.П. обсуждена на совместном заседании кафедр физической химии и химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза 16 сентября 2014 г. Протокол № 2.

Заведующий кафедрой химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза
д.х.н., профессор
Швец Валерий Федорович _____ В.Ф.Швец

Заведующий кафедрой физической химии
д.х.н., профессор
Конюхов Валерий Юрьевич _____ В.Ю.Конюхов

Подпись В.Ф. Швеца, В.Ю. Конюхова
УДОСТОВЕРЯЮ
Ученый секретарь
РХТУ им. Д.И. Менделеева