

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Представленная к защите работа посвящена исследованию возможности регулирования свойств оксидных Cu- и Fe-содержащих катализаторов промышленных процессов паровой конверсии CO, синтеза метанола и дегидрирования метанола. Несмотря на длительную историю исследования и использования, в научной и технической литературе не сформулированы представления о способах направленного синтеза Cu- и Fe-содержащих катализаторов с заданными свойствами. Опубликованные в научной литературе каталитические данные часто противоречивы, их бывает трудно сопоставить между собой, поскольку они получены в существенно различающихся условиях на образцах катализаторов, отличающихся способами приготовления и активации, химическим и фазовым составом. Указанные обстоятельства в полной мере определяют *актуальность* того обширного цикла экспериментальных и теоретических работ, которые в течение ряда лет проводились Т.П. Минюковой и ее соавторами и результаты которых обобщены в представленной к защите докторской диссертации. Актуальность работы еще возрастает в современных условиях, когда российская промышленность стала гораздо острее нуждаться в катализаторах отечественного производства, поскольку в работе фактически создаются физико-химические основы приготовления катализаторов на основе оксидов меди и железа.

Диссертация, представляющая собой законченное исследование, выполнена в классическом стиле, аккуратно оформлена и написана ясным научным языком. Работа, изложена на 278 страницах, содержит 74 рисунка, 39 таблиц, включает введение, три главы, выводы и список литературы, насчитывающий 260 источников.

Во **Введении** обоснованы актуальность темы, четко обоснованы цель и задачи исследования, обсуждены ее научная и практическая значимость.

В **Главе 1** представлены результаты исследования формирования и каталитических свойств CuSi, CuZnSi, CuZnCr(Al) катализаторов, при широком варьировании соотношения компонентов. Показано, что на стадии, предшествующей термообработке, образуются гидросиликаты и гидроскарбонаты определенного состава и структуры.

Систематическое исследование формирования и превращений при термообработке и восстановительной активации гидроксосоликатов меди и меди-цинка выполнено впервые. Исследование формирования и превращений гидроксокарбонатов меди развивает и продолжает ранее выполненные в Институте катализа работы. Выполненное детальное исследование показало, что соотношение компонентов определяет состав и структуру образующихся гидроксосоединений CuZn. Роль ионов  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  одинакова: до содержания 10-15 ат. % они входят в состав образующегося гидроксокарбоната типа гидроцинкита-аурихальцита, а при их более высоком содержании образуются гидроксокарбонаты другого типа – из группы гидроталькита. Термообработка соединения типа гидроксосоединений первого типа – типа гидроцинкита-аурихальцита - приводит к формированию твердого раствора ионов меди в оксиде цинка со структурой типа вюрцита, высоко активного и высокоселективного катализатора синтеза метанола. Активность этого катализатора в дегидрировании метанола и паровой конверсии CO тоже высока, но от других исследованных катализаторов он отличается селективностью. В частности, он не подходит для процесса паровой конверсии CO при высоком давлении из-за его высокой активности в нежелательной реакции синтеза метанола. С такой логичной последовательностью формирования и свойства CuZnO катализатора в научной литературе не обсуждаются, насколько нам известно.

Хотя введение ионов  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  в количестве более 20 ат.% приводит к образованию гидроксосоединений одинакового состава и структуры – типа гидроталькита, свойства образующихся при термообработке хромита и алюмината меди со структурой типа шпинели существенно различаются. В отличие от хромита, алюминат меди необратимо восстанавливается при активации в водороде, замещения ионов меди в структуре шпинели протонами не происходит. Следовало бы обсудить этот интересный экспериментальный факт.

Отдельного внимания заслуживает последний раздел Главы 1. В нем подробно обсуждаются основные этапы приготовления оксидных катализаторов, основные параметры, влияющие на свойства конечного продукта, выделены ключевые моменты формирования активного состояния катализаторов. Подчеркивается, что состав и структура гидроксосоединений-предшественников определяют состав и структуру оксидных фаз, восстановление которых приводит к формированию наночастиц  $Cu^0$  с вполне определенными каталитическими свойствами. Таким образом, показана возможность регулирования свойств медьсодержащих катализаторов варьированием условий осуществления каждой из основных стадий приготовления.

Обобщая результаты, изложенные в первой главе, можно отметить их несомненную систематичность, *оригинальность и научную новизну*. Обобщенные в конце Главы 1 схемы превращений гидроксосоединений в ходе термообработки и восстановительной активации отвечают критерию *практической значимости*.

**Глава 2** посвящена приготовлению и исследованию чистых и модифицированных оксогидроксосоединений железа – гетита, ферригидрита, гематита. Наибольшее внимание уделяется оксогидроксиду со структурой типа ферригидрита. Показано, что промотирование ионами Cr и CuCr позволяет увеличить термическую устойчивость ферригидрита, а также увеличить площадь его удельной поверхности. В то же время показано, что в условиях реакции паровой конверсии СО катализаторы на основе всех исследованных предшественников переходят в соединение со структурой типа магнетита. Показана линейная зависимость количества активных железных центров от общей удельной поверхности восстановленного катализатора.

Проведенные сопоставления каталитических свойств показало, что состав и структура гидроксосоединений-предшественников определяют каталитические свойства. Выявлены преимущества использования предшественника со структурой ферригидрита для катализатора среднетемпературной паровой конверсии СО (СТК) и предложен оптимальный по химическому составу катализатор на основе ферригидрита. Катализатор активен в области температур 280-320<sup>0</sup>С, в которой традиционно применяемые коммерческие катализаторы не имеют заметной активности. Такое расширение температурного диапазона действия катализатора имеет важное технологическое значение, поскольку позволяет снизить стартовую температуру в адиабатическом реакторе СТК, а в конечном итоге понизить содержание СО на выходе из реактора низкотемпературной паровой конверсии СО.

Эти результаты представляют несомненный *научный и практический* интерес.

В **Главе 3** проводится детальное рассмотрение полученных результатов по формированию оксидных катализаторов из гидроксосоединений в качестве базы для разработки технологических основ приготовления оксидных катализаторов.

Поскольку химическая чистота исходного сырья в решающей степени определяет качество готового катализатора, выполнено исследование и разработан оригинальный метод приготовления химически чистых растворов нитратов металлов из дешевых и доступных металлов или оксидов.

На основе развитых в диссертации представлений разработан высокоэффективный медьсодержащий катализатор алкилирования анилина метанолом, наработаны опытная

партия 1,5 т и промышленная 3 т, что является прямым подтверждением *практической значимости* работы.

Такое мощное практическое приложение удастся далеко не всем диссертантам из академических НИИ и вузов.

Таким образом, в диссертации получен и обсужден большой по объему экспериментальный материал. Следует отметить высококвалифицированное и обоснованное применение комплекса современных методов исследования, таких как рентгеновская дифракция, в том числе *in situ*, термический анализ, электронная микроскопия высокого разрешения, EXAFS-спектроскопия, адсорбционные и магнитные методы для исследования катализаторов на всех стадиях приготовления. Каталитические эксперименты проведены на высоком экспериментальном уровне, обработка результатов выполнена корректно. Все перечисленное обеспечивает высокую надежность полученных результатов. Тщательный анализ результатов, полученных в работе, и литературных данных привел автора к обоснованным заключениям и выводам.

По работе имеются замечания и пожелания:

1. Важной характеристикой массивных оксидных катализаторов является пористая структура: размер и объем пор, распределение их по размерам. В работе не обсуждается эта характеристика, хотя она может оказывать существенное влияние, как на селективность, так и на активность оксидных соединений различного фазового состава. Не обсуждается также вопрос прочности гранул готового катализатора.
2. Пористая структура влияет на такие важные характеристики как формуемость катализаторной массы и прочность гранул. Для оксидных катализаторов на основе переходных элементов прочность гранул удалось повысить введением цементсодержащих добавок, что показано на примере катализаторов паровой конверсии СО (серии НТК-10 и марки К-СО) и метанирования оксидов углерода (марки НИАП 07-02 (НКМ-4А) и особенно нового контакта НИАП-07-07 (НКМ-7)). Благодаря высокой прочности и большой активности, создаваемой, в первую очередь, за счет образования прочных фазовых контактов, а не прессованием, удалось при промышленной эксплуатации катализаторов метанирования установить фантастический срок их пробега от 15 до 24 лет. Этот подход может быть использован автором и при создании новых катализаторов.
3. И, в порядке дискуссии. Представленные в работе образцы приготовлены методом соосаждения и гомогенного нанесения-осаждения. Производство промышленных катализаторов для рассматриваемых в диссертации процессов (синтез и дегидрирование метанола, паровая конверсия оксида углерода и др.) основано на использовании

относительно более простых технологий, приводящих, чаще всего, к образованию многофазных систем. Однако, среди предшественников активного состояния, на ранних стадиях приготовления промышленных систем образуются Cu-содержащие соединения со структурами, рассматриваемыми в данной работе. Например, при промышленной наработке катализаторов конверсии CO, синтеза метанола по аммиачно-карбонатной технологии на стадии смешения одновременно образуются соединения и со структурой гидроцинкита, аурихальцита и гидроталькита, гидрохроматы меди-цинка различного состава.

Представляется, что, в дальнейшем, было бы весьма полезным провести сравнение активности и селективности исследованных Т.П. Минюковой каталитических систем с промышленными образцами катализаторов чтобы оценить потенциал применяемых технологий.

Можно пожелать автору работы продолжить эти чрезвычайно интересные исследования, конечно, весьма объемные и многоплановые. Но накопленный багаж знаний и уникальная база прецизионных приборов, которой располагает ИК СО РАН, позволит автору разобраться в этом быстро меняющемся калейдоскопе структур и решить проблемы, столь важные в научном и практическом плане.

4. В качестве пожелания хотелось бы отметить, что, учитывая большой практический интерес к теме диссертации, экспериментальный материал, полученный в работе, его обсуждения, заключения и выводы заслуживают опубликования в виде монографии по научным основам приготовления Cu и Fe-содержащих катализаторов.

Высказанные замечания не касаются существа диссертационной работы: экспериментальных результатов, выводов, рекомендаций, не снижают общего положительного впечатления о работе.

Материалы диссертации опубликованы в 21 научной работе. 1 работа является главой в монографии, изданной зарубежным издательством, 20 –статьями (из них 2 – обзорные), в отечественных и зарубежных научных журналах, индексируемых в базах Sciencedirect, Webofknowlege, и РИНЦ. Материалы диссертации широко обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях. Автореферат и имеющиеся публикации достаточно полно отражают основные результаты и выводы диссертации.

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), Московский государственный

университет им. Ломоносова, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева и его Новомосковский филиал, Новосибирский государственный университет, Ивановский государственный химико-технологический университет для развития научных основ приготовления катализаторов и для включения в спецкурсы по химии материалов и химической технологии в химических ВУЗах.

В целом диссертация Т.П. Минюковой представляет собой законченное систематическое исследование, в котором изучены закономерности формирования активного состояния катализаторов на основе оксидных соединений меди и железа, выявлены факторы, определяющие их каталитические свойства. На основании результатов проведенных исследований выделены основные этапы формирования и приемы, позволяющие регулировать свойства катализаторов, что дает основание рассматривать данную диссертационную работу как исследование, которое вносит значительный вклад в развитие фундаментальных представлений о предвидении каталитического действия и о направленном синтезе катализаторов с заданными свойствами.

Диссертационная работа удовлетворяет всем критериям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным Положением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор, Минюкова Татьяна Петровна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,

Главный научный сотрудник

«НИАП-КАТАЛИЗАТОР»

д.х.н., профессор,

Заслуженный химик России

г. Новомосковск, ул. Связи, д. 10  
(48762) 7-15-57

Голосман Евгений Зиновьевич

Подпись профессора Голосмана Е.З. удостоверяю.

Офис-менеджер



Е.З. Голосман

О.А. Князева