ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию *Фионова Юрия Александровича*
*«Влияние состава алюмо-циркониевого оксидного носителя на активность никелевых катализаторов углекислотной конверсии этанола и глицерина»*
по специальности 1.4.4. Физическая химия
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Диссертационное исследование Ю.А.Фионова посвящено выявлению влияния состава носителя на каталитические свойства никелевых катализаторов в реакции углекислотной конверсии этанола и глицерина.

Использование потоков $CO_2$, образующихся на ряде производств, в целях получения полезных продуктов является одним из ключевых направлений «зеленой» химии, поскольку позволяет снизить выбросы парникового газа и смягчить изменения климата. Прекрасную возможность для такого использования предоставляет углекислотный риформинг органических молекул, чаще всего метана. Значительные перспективы открываются также при углекислотном риформинге биоспиртов, например, этанола, который в промышленности получают преимущественно из растительной биомассы. Синтез-газ, образующийся в этом процессе, имеет более благоприятное соотношение $CO:H_2$ по сравнению с синтез-газом из паровой конверсии, а водяной пар при этом не требуется. Узким местом при разработке промышленных технологий углекислотной конверсии спиртов (УКС) остается создание эффективных и стабильных катализаторов этой эндотермической реакции, устойчивых к спеканию при высокой температуре и мало подверженных закоксовыванию. Поэтому данное диссертационное исследование, направленное на оптимизацию состава никелевых катализаторов УКС за счет варьирования соотношения компонентов носителя, безусловно, является **весьма актуальным**.

**Практическая ценность** работы обусловлена получением ясного положительного результата: выявлено оптимальное соотношение оксидов циркония и алюминия в составе никелевых катализаторов, позволяющее добиться высокой стабильности в ходе углекислотной конверсии этанола. Модифицированные медью катализаторы оказались менее стабильными, однако введение меди в никелевые катализаторы позволяет регулировать соотношение $CO:H_2$ в образующемся синтез-газе, и эта возможность тоже может иметь промышленные перспективы. Детальная характеризация катализаторов до и после катализа способствовала выявлению некоторых из возможных причин повышения

стабильности в оптимальном интервале состава катализатора, связанных с варьированием дисперсности никеля, а также составом и структурой углеродных отложений. Это обусловило **теоретическое значение** диссертационной работы, которая создала фундаментальную основу для разработки и оптимизации никелевых катализаторов углекислотной конверсии спиртов, а возможно, и других субстратов.

Диссертация изложена на 138 страницах текста. Она имеет традиционную структуру и включает введение, литературный обзор, в котором процитировано более 150 источников, экспериментальную часть и обсуждение результатов, состоящее из трех разделов. В первом и третьем разделе представлены результаты по влиянию соотношения компонентов носителя на физико-химические свойства и каталитическую активность монометаллических никелевых систем в углекислотной конверсии этанола (1-й раздел) и глицерина (3-й раздел). Второй раздел описывает свойства биметаллических никель-медных катализаторов, которые испытывали только в углекислотной конверсии этанола. Работа включает список литературы из 153 источников, и огромный иллюстративный материал – 25 таблиц и 81 рисунок.

Литературный обзор работы небольшой, он в основном касается обоснования практической ценности предлагаемого в работе метода каталитической углекислотной конверсии спиртов путем расчета его стоимости, а также термодинамике основной и сопутствующих реакций. Эти проблемы проанализированы подробно и качественно. Вопросы разработки катализаторов этого процесса освещены в меньшей степени, чем хотелось бы. Автор сосредоточился на никелевых катализаторах и уделил недостаточно внимания другим возможным вариантам (например, кобальтовым, медным, на основе высокоэнтропийных сплавов), о которых существует обширная научная литература. При анализе возможных составов носителей автор также в основном искал литературу, касающуюся модификации оксидных систем оксидом алюминия. При этом один из разделов литобзора посвящен описанию методов, которые применяют для анализа свойств катализаторов в данной работе, что допустимо в дипломной работе, но излишне в диссертации. Нужно отметить, что расчет практической ценности предлагаемого способа углекислотной конверсии спиртов на основании экономических показателей сделан автором самостоятельно на основании опубликованных литературных данных о стоимости реагентов и катализаторов, и вполне мог бы быть частью раздела Обсуждение результатов.

Экспериментальная часть подробно описывает методики синтеза каталитических систем, проведения каталитических и физико-химических экспериментов, способы обработки экспериментальных данных и анализа продуктов. Автор при выполнении работы пользовался современными физико-химическими методами, детально анализировал полученные результаты с применением сертифицированных традиционных и усовершенствованных методик.

Третья глава посвящена изложению и обсуждению собственных результатов, она наиболее объемная и включает 70 страниц текста и три раздела. Первые два раздела построены по похожей схеме, в которой сначала выявляют структурные, текстурные и иные особенности каталитических систем и их зависимость от соотношения оксида алюминия и модифицированного оксида циркония, затем приводятся результаты каталитических испытаний в процессе УКЭ, далее результаты анализа катализаторов после семичасовых испытаний, и только потом все приведенные результаты автор анализирует совместно и описывает наблюдаемые изменения и закономерности. Третья глава посвящена углекислотной конверсии глицерина (УКГ). Поскольку физико-химические характеристики свежих образцов катализаторов, которые применяли в УКГ, уже были описаны в первом разделе, третий раздел начинается с изложения каталитических результатов, затем приведены данные для катализаторов после тестирования, и наконец обсуждение полученных результатов и сравнение свойств каталитических систем в УКГ и УКЭ.

Основными причинами различий, которые наблюдаются в каталитическом действии исследованных систем на основе никеля, нанесенного на смесь оксида алюминия и смешанного оксида церия-циркония, автор считает различную дисперсность никеля и структуру формирующихся в ходе каталитических испытаний углеродных отложений. Во всех разделах подробно и убедительно показаны изменения в дисперсности частиц никеля, природе и структуре углеродных отложений в зависимости от соотношения компонентов в носителе. Для этого автор пользовался широким набором современных физико-химических методов. Оппоненту понравилось квалифицированное применение в работе не слишком распространенного метода спектроскопии ферромагнитного резонанса (ФМР) для анализа изменений состава и структуры, а также размеров частиц никеля. Этот метод дал возможность подтвердить и углубить данные, получаемые известными методами РФА и ПЭМ, и дополнить результаты метода термодесорбции водорода. Каталитические

эксперименты проведены в диапазоне температур, обоснованном с точки зрения термодинамики, с учетом подключения при определенных температурах реакции углекислотной конверсии метана, что позволяет снизить селективность по этому основному побочному продукту процесса.

В работе убедительно продемонстрировано, что варьирование соотношения оксида алюминия и оксида циркония, модифицированного оксидом церия, позволяет регулировать многие свойства нанесенных никелевых катализаторов: текстуру, дисперсность нанесенных частиц, формы углерода, образующегося в ходе каталитических испытаний в УКЭ и УКГ, и параметры изменения структуры катализаторов в ходе этих испытаний. Так, образование нанотрубок, которые в паровой конверсии метана способствуют разрушению каталитической системы, в данном случае, наоборот, способствовало повышению стабильности каталитической системы. К сожалению, модификация никеля медью не привела к улучшению каталитических свойств в УКЭ, независимо от соотношения компонентов носителя. Однако результаты, полученные в ходе анализа закономерностей изменения параметров каталитической системы в ходе модификации медью и варьирования состава носителя, могут оказаться полезными при дальнейшей оптимизации катализаторов сходных реакций и процессов. Полученные в работе фундаментальные закономерности позволят проводить целенаправленную модификацию состава каталитических систем с целью оптимизации их свойств в процессах углекислотной конверсии спиртов и в сопутствующих реакциях.

Стоит отметить значительный объем полученных в работе результатов. Каталитические испытания проведены в проточной системе, что обычно требует больших затрат времени, при разных температурах, а также в изотермическом режиме с увеличенной продолжительностью с целью оценки эволюции каталитических свойств во времени. В диссертации эти испытания называют тестированием стабильности, однако, учитывая обнаруженную в работе высокую стабильность никелевых катализаторов, например, в УКЭ, сложно говорить о дезактивации катализатора за семичасовый период, который в диссертации применяли для оценки происходящих изменений. Катализаторы подробно изучены разнообразными физико-химическими методами как до, так и после проведения каталитических тестов, и полученный массив данных обработан с получением как первичных, так и более глубоких корреляций.

Таким образом, диссертационное исследование сочетает фундаментальное значение и практическую направленность. В нем прослеживается логика исследований. Сделанные выводы подтверждены экспериментальными результатами и ссылками на литературные источники. В каждом из разделов представлены новые, не описанные ранее научные результаты, а работа в целом решает поставленную задачу по характеризации влияния соотношения компонентов носителя, оксида алюминия и модифицированного церием оксида циркония, на каталитические свойства никельсодержащих катализаторов в реакциях углекислотной конверсии этанола и глицерина в синтез-газ в качестве целевого продукта.

**Обоснованность** научных положений и выводов диссертационной работы Ю.А.Фионова обеспечена квалифицированным применением современных физических методов исследования, базируется на большом массиве экспериментальных данных, воспроизводимости основных закономерностей и сопоставлении полученных диссертантом данных с результатами, полученными и опубликованными другими авторами.

Диссертация не содержит некорректно заимствованных материалов. Результаты работы согласуются между собой, с имеющимися литературными данными и дополняют их. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 4-х статьях в журналах из Белого списка, входящих в базы данных Web of Science и Scopus. Работа обсуждена на ряде престижных научных конференций, включая V Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ, VII Международную научную конференцию «Успехи синтеза и комплексообразования» и VII Российскую конференцию (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии».

Диссертационная работа вполне соответствует программе специальности «Физическая химия» (раздел 3 Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях, раздел 9 Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции, раздел 12 Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов).

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

В то же время при знакомстве с работой у оппонента возникли вопросы, замечания и пожелания, которые изложены ниже.

1. В работе убедительно показано, что варьирование соотношения компонентов носителя приводит к изменению дисперсности частиц носителя и активного компонента, а также состава, количества и структуры углеродных отложений. Однако недостаточно полно обсуждены причины такого влияния оксида алюминия. Например, в работе практически не обсуждаются кислотные свойства поверхности, их зависимость от содержания оксида алюминия в составе носителя, а также их воздействие на образование углеродных отложений и эволюция в ходе каталитических испытаний. В работе мало внимания уделено вкладу в второго компонента носителя – смешанного оксида церия-циркония. Вклад этого компонента в образование и удаление углеродных отложений может быть значительным.
2. Хотя автор упоминает, что различная дисперсность никеля в образцах с разным составом носителя может объясняться восстановлением никеля из никель-алюминиевой шпинели или из оксида никеля, и в работе методом ТПВ даже определены соотношения никеля в форме шпинели и в форме оксида в катализаторах с разным составом носителя, однако влияние этого соотношения на дисперсность никеля и каталитические свойства обсуждена недостаточно подробно. Так, при анализе результатов РФА не проведено обсуждение наличия или отсутствия в катализаторах фазы шпинели. При исследовании поверхности биметаллических катализаторов методом РФЭС также обнаружена не только форма NiO, но и $Ni^{2+}$, которую вполне можно приписать никелю в составе никель-алюминиевой шпинели.
3. Изучаемые процессы углекислотной конверсии спиртов и сопутствующих превращений приводят к сложному составу продуктов, и этот состав сильно зависит от состава носителя и катализатора. Было бы полезным привести схемы и механизмы наблюдаемых превращений, однако автор ограничивается ссылками на отдельные реакции, способные протекать в ходе катализа. Селективность образования побочных продуктов в работе приведена, но обсуждается в недостаточной степени. Например, в тексте отсутствует объяснение, почему селективность по ацетальдегиду при УКЭ на монометаллических катализаторах при

повышении температуры сначала растет, затем снижается. В работе отсутствует обсуждение максимумов в содержании некоторых продуктов, которые наблюдаются на рис. 3.2.11-13.

4. При описании физико-химических методов в разделе «Методика эксперимента» и их результатов в ряде случаев отсутствуют необходимые подробности: например, КР-спектры снимали на двух разных приборах, и одно исследование описано значительно более детально, чем второе. При описании эксперимента по СЭМ отсутствует указание на мощность использованного электронного пучка. На с. 48 диссертации приведены результаты СЭМ для содержания никеля на поверхности, однако нет данных о содержании других компонентов, алюминия, циркония, церия, а также объяснений, для какого участка поверхности или для каких точек приведены данные, было ли усреднение и пр. Не указано количество частиц, по которым строили распределение частиц по размерам из данных ПЭМ. Вряд ли имеет смысл указание десятых долей величин удельной поверхности с учетом погрешности метода. Что такое «Наиболее вероятный размер пор», табл. 3.1.2, почему он наиболее вероятный и что имелось в виду, диаметр или радиус пор? В работе не указано, по какой из ветвей (адсорбционной или десорбционной) изотермы определяли диаметры пор.
5. Судя по рис. 3.1.14, катализаторы на оксиде алюминия и на CZ оба отличаются повышенной стабильностью по сравнению со всеми катализаторами на смешанных носителях, кроме 50%A:CZ. Объяснение в работе не приведено.
6. На рис. 3.1.33 слева показано образование карбида никеля, которое в тексте не обсуждается. Образование карбида никеля упомянуто только в литобзоре. Образование карбида никеля в поверхностном слое никелевых частиц может определять возможность покрытия частиц углеродными слоями луковичной структуры.
7. Работу могло бы украсить сравнение показателей УКЭ на моно- и биметаллических системах, как это сделано для сравнения УКЭ и УКГ.
8. Во многих местах текста используются неоптимальные и в ряде случаев не слишком научные формулировки, примеры приведены далее: (1) «углерод в виде нановолокон (центр цилиндра заполнен углеродом) или нанотрубок (полый цилиндр)» – очень упрощенное для диссертационного исследования объяснение

различий между нановолокнами и нанотрубками. (2) «Доля пиков при 400–500 °С» в табл. 3.1.1. – лучше было бы «поглощение водорода при 400–500 °С». (3) Что значит «пониженной степени тетрагональности структуры» на с. 52 диссертации? Присутствие других фаз, снижение размеров кристаллов, искажение решетки или что-то иное? (4) С. 117 «который обладает повышенной реакционной способностью в реакции газификации $CO_2$» - может быть, имелась в виду газификация углерода?

Отмеченные замечания носят преимущественно уточняющий характер и не снижают общей положительной оценки работы Ю.А.Фионова. Диссертационная работа хорошо оформлена, обладает внутренней логикой и является законченным исследованием на актуальную тему, выполненным на высоком научном уровне, в котором содержится решение задачи по разработке подходов к повышению активности и стабильности никельсодержащих катализаторов углекислотной конверсии этанола и глицерина за счет варьирования соотношения в составе носителя двух компонентов - оксида алюминия и смешанного оксида церия-циркония.

Диссертационная работа *«Влияние состава алюмо-циркониевого оксидного носителя на активность никелевых катализаторов углекислотной конверсии этанола и глицерина»* соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук согласно п.2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», утвержденного ученым советом РУДН протоколом № УС-1 от 22.01.2024 г. Автор, *Фионов Юрий Александрович,* заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:
Профессор кафедры физической химии
Химического факультета Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»
(119991, Российская Федерация, г. Москва, Ленинские горы д. 1; 8(495)939-10-00;
info@rector.msu.ru; www.msu.ru),

Доктор химических наук (02.00.15 - Кинетика и катализ),
Доцент по специальности «Катализ»

Локтева Екатерина Сергеевна

Дата:

И.о. декана
Химического факультета МГУ,
Профессор С.С.Карлов

26, 10, 2026.