

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Сараева Андрея Александровича на тему «Природа автоколебаний в реакциях каталитического окисления легких алканов (метан, пропан) на никелевом катализаторе», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа А.А. Сараева посвящена экспериментальному исследованию причин возникновения автоколебаний при окислении метана и пропана на никелевом катализаторе. Решение данной задачи необходимо для разработки новых технологий глубокой переработки природных углеводородов и создания эффективных катализаторов окисления углеводородов. В ходе протекания гетерогенно-каталитических процессов химический состав и структура твердых катализаторов играют фундаментальную роль и определяют закономерности формирования поверхностных фаз и реакционную способность адсорбатов. Для создания эффективных катализаторов окисления углеводородов необходимы знания о детальном механизме реакции, что и определяет **актуальность работы**.

В диссертации для исследования различных свойств и явлений, связанных с образованием продуктов реакций и фаз на поверхности, использовались методы рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, масс-спектрометрии и газовой хроматографии в режиме *in situ*. Использование соискателем комплексного подхода, включающего в себя различные спектроскопические экспериментальные методы исследования физико-химических свойств поверхностей и протекающих реакций *in situ*, определяет высокий уровень диссертационной работы.

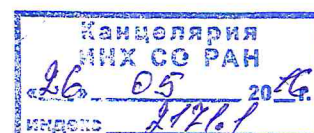
Научная новизна работы соискателя состоит, прежде всего, в детальном экспериментальном исследовании процессов индукционного периода и процесса возникновения автоколебаний при окислении метана (пропана) на никелевом катализаторе, в определении взаимосвязи химического состояния катализатора с его каталитическими свойствами, а также в применении современных физико-химических методов для исследования фазового состава и химического состояния никелевого катализатора непосредственно во время протекания каталитической реакции окисления метана и пропана (в режиме *in situ*).

О достоверности результатов можно судить по сопоставлению экспериментальных данных, полученных различными методами, а также совпадению данных, полученных соискателем, с данными других исследователей. Основные результаты диссертационной работы обсуждались на российских и международных конференциях и опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных журналах.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы.

Во введении сформулирована и обоснована цель исследований.

В первой главе автор приводит обзор литературы по нестационарным явлениям в гетерогенном катализе, исследованию автоколебаний в реакциях окисления легких алканов, приводятся выводы из литературного обзора. Обзор литературных данных производит впечатление строгого и последовательного изложения и свидетельствует о высоком уровне теоретической подготовки диссертанта.



Во второй главе описаны условия эксперимента, экспериментальные вакуумные установки, применявшиеся методы исследований поверхности и реакций *in situ*.

В третьей главе автор проводит результаты по исследованию реакции окисления метана на никелевом катализаторе, протекающей в осциллирующем режиме, а также изучению изменения морфологии поверхности никелевой фольги при окислении метана в осциллирующем режиме.

В четвертой главе автор проводит результаты по исследованию реакции окисления пропана на никелевом катализаторе, а также морфологии и состава поверхности никелевой фольги при окислении метана в осциллирующем режиме.

К основным и наиболее интересным результатам можно отнести следующие:

1) показано, что перед возникновением устойчивых автоколебаний происходит необратимая модификация поверхности катализатора, в результате которой на поверхности образуется пористый слой толщиной $\approx 5-10$ мкм, что приводит к значительному увеличению эффективной поверхности катализатора;

2) методом рентгеновской дифракции в режиме *in situ* показано, что автоколебания при окислении метана на никелевом катализаторе определяются периодическим переходом никеля из окисленного в металлическое состояние и обратно;

3) предложена феноменологическая модель возникновения автоколебаний в реакции окисления метана на никелевом катализаторе.

Из вышесказанного следует, что автором выполнен большой объем исследовательских работ и получен ряд новых результатов. Работа выполнена на высоком научном уровне, с использованием современных методов физических исследований. **Достоверность** полученных результатов следует из высокого экспериментального уровня, на котором проводились исследования, воспроизводимости результатов и их соответствия данным, полученным другими исследователями.

Материалы диссертации опубликованы. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации.

Хотя в целом работа написана обстоятельно и четко, по диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Одним из главных достижений защищаемой работы является демонстрация происходящих каталитических процессов *in situ*. Однако вопрос о том, влияют ли методы изучения (рентгеновское излучение) на происходящие процессы не обсуждается должным образом.
2. Автором показано, что перед возникновением устойчивых автоколебаний происходит необратимая модификация поверхности катализатора, в результате которой на поверхности образуется пористый слой толщиной $\approx 5-10$ мкм. Возникает вопрос, является ли полученное морфологическое состояние поверхности стабильным, которое не зависит от последующих циклов автоколебаний?
3. К общим замечаниям можно отнести следующие. В работе изучается окисление метана и пропана. Хотелось бы видеть сравнительные характеристики, анализ общности и различия каталитических реакций и продуктов этих реакций, предсказательность метода для других углеводородов в комбинации с другими металлами? Несмотря на построенную модель окисления, сама модель является феноменологической. На мой

