

Цех. №12104-186/1
от 26.05.16

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Института
органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
АН Егоров М.П.
мая 2016 г.

ОТЗЫВ

Ведущей организации на диссертацию Сараева Андрея Александровича
«Природа автоколебаний в реакциях каталитического окисления
легких алканов (метан, пропан) на никелевом катализаторе»,
представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность работы

Диссертационная работа Сараева Андрея Александровича посвящена исследованию возникновения автоколебаний в реакциях окисления легких алканов на никелевых катализаторах с использованием методов РФА и РФЭС в режиме *in situ*. Актуальными являются как объекты диссертационного исследования, так и физико-химические методы, использованные в работе. Действительно, изучение нестационарных явлений в гетерогенном катализе, в частности осцилляций скорости реакции, представляет большой фундаментальный и практический интерес. Информация об условиях возникновения нестационарных явлений, которые зачастую негативно сказываются на химических процессах (деактивация катализатора, снижение каталитической активности, снижение конверсии и т.д.), является крайне важной, т.к. позволяет избежать возникновения нестационарных явлений и проводить химический процесс более эффективно. С другой стороны изучение реакций в осциллирующих условиях дает возможность исследовать систему в состояниях с высокой и низкой активностью, а также получить информацию о причинах «переключения» системы между этими состояниями. С практической точки зрения, интерес к каталитическим реакциям окисления легких алканов определяется необходимостью создания новых технологий глубокой переработки природных углеводородов.

Несмотря на многолетние исследования, механизм возникновения автоколебаний в рассматриваемых системах до сих пор оставался неясным. Основной причиной такого состояния дел является трудность проведения экспериментов, дающих прямую информацию о состоянии катализатора в процессе автоколебаний. Действительно, в большинстве случаев автоколебания при окислении легких углеводородов наблюдаются при атмосферном давлении, что затрудняет применение большинства поверхностно-чувствительных методов. По этой причине, большинство исследователей занималось изучением кинетики реакций с помощью метода масс-спектрометрии при варьировании различных параметров системы (температура, давление и состав реакционной смеси). Однако для ответа на вопрос о состоянии активного компонента, о причинах перехода системы между состояниями с высокой и низкой активностью необходимо проведение *in situ* исследований.

Перечисленные выше причины и «открытые» вопросы позволили автору сформулировать цель и задачи диссертационного исследования, что свидетельствует о

Канцелярия
ИНХ СО РАН
30.05.16
индекс 214/с1

понимании автором актуальности применения *in situ* методов для исследования гетерогенных каталитических систем.

Содержание работы

Диссертационная работа изложена на 132 страницах, содержит Введение, 4 главы (Литературный обзор, Экспериментальная и методическая часть, Главы, посвященные изучению автоколебаний при окислении метана и пропана), Основные результаты и выводы, Список цитированной литературы и 1 Приложение. Работа содержит 38 рисунков и 7 таблиц. Список цитированной литературы содержит 138 источников.

Во введении автор показывает актуальность работы, а также формулирует цели и задачи диссертационного исследования.

В первой главе (литературный обзор) автором дается представление о нестационарных явлениях, наблюдаемых в гетерогенном катализе – осцилляции скорости реакций, пространственно-временные структуры и детерминированный хаос. На примере реакции окисления СО, протекающей в осциллирующем режиме, достаточно подробно рассмотрено несколько механизмов, описывающих наблюдаемые явления при использовании различных катализаторов. Значительная часть литературного обзора посвящена работам, в которых представлены исследования автоколебаний при окислении алканов на металлах 8, 9 и 10 групп Периодической системы. Автором проведено обобщение экспериментальных данных по условиям возникновения автоколебаний при окислении того или иного алкана (температурный диапазон, давление, молярное соотношение реагентов), а также об использованных в работах физико-химических методах. На примере работ, посвященных *in situ* исследованиям автоколебаний в гетерогенных каталитических системах (реакции окисления метана и СО на палладиевых катализаторах), показана эффективность применения *in situ* подхода для исследования нестационарных, быстропотекающих процессов. В заключении к литературному обзору автор акцентирует внимание на том, что, несмотря на многочисленные исследования автоколебаний в реакциях окисления алканов, механизм их возникновения неясен. Автор указывает на необходимость проведения *in situ* исследований для установления ключевых моментов протекания реакции и природы возникновения автоколебаний.

Во второй главе описаны используемые в работе методы, экспериментальные установки и катализаторы, представлено описание методик проведения *in situ* экспериментов с применением синхротронного излучения.

Третья глава диссертации посвящена исследованию автоколебаний при окислении метана на никелевом катализаторе и разделена на четыре смысловых раздела. Первый раздел посвящен исследованию индукционного периода возникновения автоколебаний. Автору удалось установить, что индукционный период обусловлен изменением поверхностной морфологии катализатора. Второй раздел посвящен исследованию изменения формы, периода и амплитуды осцилляций температуры катализатора и масс-спектроскопических сигналов реагентов и продуктов при изменении молярного соотношения метан-кислород. Показано, что часть времени катализатор находится в состоянии с низкой активностью, периодически переходя в состояние с высокой активностью. Третий раздел посвящен *in situ* РФА-исследованию изменения фазового состава катализатора. Важно отметить, что большинство исследователей полагало, что причиной возникновения автоколебаний в данной системе является образование оксида никеля, однако никаких прямых доказательств данного процесса не было. Анализ данных рентгенофазового анализа позволил подтвердить, что периодическое изменение активности катализатора действительно связано с формированием оксида никеля. Автором показано, что формирование оксида никеля приводит к переходу системы в состояние с низкой активностью, обратный переход системы в состояние с высокой активностью связан с восстановлением оксида никеля. На основе

анализа экспериментальных данных и расчета тепловых эффектов протекающих реакций автором представлена феноменологическая модель возникновения автоколебаний при окислении метана на никелевом катализаторе. Данная модель представлена *в четвертом разделе главы*.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию автоколебаний при окислении пропана на никелевом катализаторе и разделена на пять разделов. Первый раздел посвящен исследованию индукционного периода возникновения автоколебаний. Автору удалось установить, что, также как и в случае окисления метана в осциллирующем режиме, индукционный период обусловлен изменением поверхностной морфологии катализатора. Второй раздел посвящен исследованию изменения формы, периода и амплитуды осцилляций температуры катализатора и масс-спектроскопических сигналов реагентов и продуктов при изменении молярного соотношения пропан-кислород. Показано, что часть времени катализатор находится в состоянии с низкой активностью, периодически переходя в состояние с высокой активностью. В третьем разделе главы представлено РФЭС-исследование модельных соединений никеля – никель в металлическом состоянии, NiO и Ni(OH)₂. Проведение данных исследований необходимо для правильной интерпретации последующих РФЭС исследований, проведенных в режиме *in situ*. Четвертый раздел посвящен *in situ* РФЭС-исследованию изменения химического состава поверхности катализатора. Как и в случае окисления метана, автору удалось установить формирование на поверхности катализатора слоя оксида никеля толщиной не менее 3 нм. Автором показано, что формирование оксида никеля приводит к переходу системы в состояние с низкой активностью, обратный переход системы в состояние с высокой активностью связан с восстановлением оксида никеля. На основе анализа экспериментальных данных и расчета тепловых эффектов протекающих реакций автором представлена феноменологическая модель возникновения автоколебаний при окислении пропана на никелевом катализаторе. Данная модель представлена *в пятом разделе главы*.

Научная и практическая значимость работы

Научная и практическая значимость работы определяется тем, что полученные в ходе ее выполнения результаты позволяют сформулировать феноменологические модели окисления метана и пропана на никелевом катализаторе, описывающие возникновение осцилляций скорости реакций. В дальнейшем предложенные модели могут быть использованы как при построении механизмов окисления легких алканов, так и при моделировании нестационарных процессов в гетерогенном катализе. Также полученные результаты могут быть использованы для разработки новых технологий глубокой переработки природных углеводородов.

Научная новизна исследования и полученных результатов

Автором проведен подробный анализ известных подходов к исследованию автоколебаний при окислении углеводородов на металлах 8, 9 и 10 групп Периодической системы, благодаря которому автору удалось показать, что применяемые подходы не позволяют напрямую говорить о ключевых особенностях возникновения автоколебаний. Для решения данной проблемы автором предлагается использование так называемого «*in situ*» подхода, т. е. изучение системы каким-либо экспериментальным методом непосредственно в ходе протекания реакции. Несомненная научная новизна данной работы связана с применением современных физико-химических методов для исследования системы в режиме *in situ* непосредственно во время протекания каталитической реакции окисления метана и пропана, а также при переходе системы из состояния с низкой активностью в состояние с высокой активностью и обратно. Данный подход впервые использован в исследовании автоколебаний при окислении алканов на никелевом катализаторе. Дополнительно, стоит

отметить, использование метода сканирующей электронной микроскопии для изучения поверхностной морфологии катализатора и приповерхностного слоя. Полученные результаты – доказательство формирования оксида никеля, приводящего к переходу катализатора в состояние с низкой активностью, являются новыми и оригинальными.

Достоверность основных результатов работы

Эксперименты выполнены на высоком экспериментальном уровне с применением современных физико-химических методов и оборудования. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Степень обоснованности научных положений и выводов работы

Результаты диссертационной работы, ее научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Положения, выносимые на защиту, имеют научную новизну, обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы соответствуют содержанию работы, основаны на большом объеме экспериментальных данных, которые согласуются с литературными данными.

Замечания

Рассматриваемая диссертационная работа не свободна, однако, от некоторых недостатков, которые перечислены ниже:

1. Авторами установлено, что активная поверхность работающего катализатора образуется в течение индукционного периода и последующего за ним режима окислительно-восстановительных автоколебаний. Однако из приведенных в диссертации данных остается неясным формируется ли структура, приведенная на Рис. 17 (стр. 74) в течение индукционного периода или после проведения длительного цикла осцилляций.

2. На странице 89 диссертации приведено достаточно убедительное объяснение причин перехода катализатора из «активного» в «неактивное» состояние, однако механизм обратного перехода в рамках этого объяснения представляется спорным. Диссертант связывает переход катализатора из «неактивного» в «активное» состояние с достижением критического значения концентрации дефектов в структуре NiO, что приводит к инициации процесса восстановления оксида никеля и переходу к состоянию с высокой активностью. Было бы желательно подтвердить данное объяснение либо дополнительными экспериментальными данными, либо ссылками на имеющиеся литературные данные, подтверждающие возможность протекания этого процесса.

3. На рисунке 35 (стр. 115), представляющем осцилляции температуры катализатора и масс-спектрометрических сигналов CO и O₂, а также графики изменения интенсивности РФЭС сигналов при окислении пропана на никелевом катализаторе, диссертант выделяет четыре стадии, характеризующих различные процессы, идущие на катализаторе. Однако на схеме предполагаемой модели возникновения автоколебаний (Рис. 37 стр. 118) обозначения для этих стадий отсутствуют.

4. В тексте диссертации и автореферата встречаются отдельные орфографические ошибки и опечатки. Например, в диссертации в главе «Благодарности» написано: «сотрудникам Институт Фрица-Хабера (г. Берлин)...», тогда как правильно писать «сотрудникам Института Фрица-Хабера (г. Берлин)...». В автореферате данная опечатка исправлена.

Указанные замечания не носят принципиального характера, не затрагивают основных выводов диссертации, и не снижают общую положительную оценку работы.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях и учебных заведениях, занимающихся разработкой и практическим применением гетерогенных катализаторов: Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Российском государственном университете нефти и газа, Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институте химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, в Московском государственном университете тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова и др.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 6 тезисах докладов на международных и российских конференциях, которые, наряду с авторефератом, полностью отражают содержание диссертации.

Заключение

На основании изложенного выше можно сделать заключение, что по своей актуальности, новизне, объему и достигнутым результатам работа Сараева А.А. «Природа автоколебаний в реакциях каталитического окисления легких алканов (метан, пропан) на никелевом катализаторе» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия и соответствует всем критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор, Сараев Андрей Александрович, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Материал диссертации и отзыв на нее были обсуждены и утверждены на заседании совместного научного коллоквиума лабораторий № 35 и № 14, протокол № 12 от 19 мая 2016 г.

Доктор химических наук, профессор,
Заведующий лабораторией катализа
нанесенными металлами и их оксидами

Стахеев
Александр Юрьевич

25 мая 2016

119991 Москва, Ленинский проспект, д. 47

Тел.: +7 (499) 137-1454

E-mail: st@ioc.ac.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Подпись А.Ю. Стахеева удостоверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И.К. Коршевец