



Федеральное агентство научных организаций
(ФАНО России)

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
(ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел.: (495) 952-59-27, Факс: (495) 633-85-20
Эл. почта: tips@ips.ac.ru

14.02.2014 № 12103-79/2171-102/2

На № _____

Председателю диссертационного совета
Д 501.001.90

академику В.В. Лунину

Глубокоуважаемый Валерий Васильевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук направляет официальный отзыв на диссертационную работу **Черняка Сергея Александровича** на тему: «Влияние функционализации носителя на структуру и свойства системы **Co/УНТ** в гидрировании оксидов углерода», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Приложение:

Отзыв ведущей организации на 6 стр. – 2 экз.

Ученый секретарь ИНХС РАН
кандидат химических наук



I. S. Kalashnikova

И.С. Калашникова

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИНХС РАН,

академик  С.Н. Хаджиев

«15» февраля 2017 г.

ОТЗЫВ

Ведущей организации на диссертационную работу Черняка Сергея Александровича «Влияние функционализации носителя на структуру и свойства системы Co/УНТ в гидрировании оксидов углерода», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность

Процесс Фишера-Тропша является важнейшей стадией переработки любого углеродсодержащего сырья (угля, природного газа и биомассы) в ценные химические продукты. В свою очередь, гидрирование CO_2 в последние несколько лет рассматривается, с одной стороны, как один из возможных путей снижения концентрации углекислого газа в промышленных выбросах, а с другой – как удобный метод перевода водорода в более безопасное для транспортировки состояние.

Разработка современных высокоэффективных отечественных каталитических систем, обладающих высокой производительностью по целевому продукту и стабильностью, для реализации каталитической конверсии синтез-газа в углеводороды, основу которой составляет процесс Фишера-Тропша (ФТ), сих пор имеет важное практическое значение. При разработке стабильных высокоактивных катализаторов процесса гидрирования оксидов углерода огромную роль играет подбор носителей катализаторов, в качестве которых традиционно используются оксиды металлов. Вместе с тем оксидным материалам присущи недостатки, главным из которых является взаимодействие носителя с металлом-катализатором с образованием сложных оксидов, а оксид алюминия, введенный в состав катализатора Фишера-Тропша в виде механической смеси с активным компонентом, не является инертным разбавителем. В последние годы появилось множество новых углеродных носителей для катализаторов процесса ФТ, являющихся альтернативой оксидным носителям. Углеродные носители химически

инертны, позволяют регулировать степень восстановления металла и его дисперсность и дают возможность варьировать в широких пределах размер частиц и объёмную концентрацию нанесённого металла, пористость и состав поверхности носителя. Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают всеми характеристиками, позволяющими использовать их в качестве носителей катализаторов ФТ. Кроме того, они характеризуются уникальным набором параметров: кроме инертности, они обладают мезопористостью, являющейся приоритетной характеристикой для процесса ФТ, жёсткой структурой, высокой теплопроводностью и термостабильностью, а также возможностью варьировать поверхностные свойства. Принимая во внимание постоянное снижение цены на УНТ, такой тип носителя перспективен для применения в гетерогенном катализе.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа изложена на 145 страницах, включает 74 рисунка, 19 таблиц, список цитированной литературы, включающий 262 работ зарубежных и отечественных авторов и 3 приложения.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы. Показаны научная новизна, практическая значимость работы, а также степень достоверности результатов.

В **литературном обзоре** представлены данные по теме проведенного исследования. В начале обзора рассмотрены факторы, определяющие свойства кобальтовых катализаторов гидрирования оксидов углерода, описаны катализаторы и носители процесса Фишера-Тропша и рассмотрены основные параметры кобальтнанесенных катализаторов. Вторая часть обзора посвящена литературе по углеродным нанотрубкам, рассмотрены их свойства, описаны данные по влиянию функционализации УНТ на структуру и свойства носителя, выявлено несоответствие результатов ряда работ в определении роли функциональных групп в каталитической активности металнанесенных систем. Обзор литературы дает вполне исчерпывающее представление о состоянии дел в области проведенного исследования на сегодняшний день.

В **экспериментальной части** диссертации описаны методы синтеза нанотрубок и катализаторов на их основе, условия обработки и каталитических испытаний образцов. Содержится подробное описание разработанной методики проведения термоанализа и математической обработки термограмм и спектров комбинационного рассеяния света (КР). Кроме синтеза материалов и проведения каталитических испытаний автором непосредственно выполнены исследования образцов методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, также обработан большой массив данных при построении гистограмм распределения частиц по диаметру (по микрофоторафиям ПЭМ)

и математической обработки КР спектров. Для определения состава поверхности УНТ, а также для исследования содержания и типа поверхностных функциональных групп использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Удельную площадь поверхности, средний размер пор и их объём определяли методом низкотемпературной сорбции азота

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований и дана их интерпретация. В начале приведен сравнительный анализ каталитических характеристик $\text{Co}/\text{УНТ}$, $\text{Co}/\text{УНТ}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе Фишера-Тропша и результаты процессов функционализации и дефункционализации УНТ, для этого изучено влияние природы, насыпной плотности и поверхностных свойств носителя на каталитические характеристики кобальтовых катализаторов. На основании проведенного исследования сформулирован механизм трансформаций материала при окислении и последующем нагреве. Полученные сведения использованы для определения вклада функциональных групп и поверхностных дефектов в структуру и каталитические свойства кобальт нанесённых систем, а также для исследования эволюции катализатора при его синтезе, восстановлении и испытаниях в гидрировании оксидов углерода. Большой интерес представляют данные об изменении структуры носителя при отжиге и восстановлении катализатора. Отдельно стоит отметить часть, в которой впервые рассмотрено влияние степени кристалличности кобальта на протекание каталитических реакций.

Для создания модели процесса Фишера-Тропша на малых частицах кобальта автором успешно применены ПЭМ высокого разрешения, совмещённая с электронной дифракцией и энергодисперсионным микроанализом, а также магнитометрический метод. Расширены существующие данные об особенностях использования композитных оксид-углеродных носителей катализаторов, рассмотрено влияние температуры и объёмной концентрации металла на активность и селективность процесса Фишера-Тропша.

Изучение термических свойств окисленных УНТ проводилось с использованием таких нетривиальных в данной области подходов, как дейтериевый обмен и неизотермическая кинетика. Введение дейтерия позволило уточнить механизм выделения воды, а метод Киссинджера – оценить энергию активации разложения функциональных групп, которая является универсальной характеристикой их устойчивости и не зависит от скорости нагрева образца. Автором наглядно показана корреляция между значением энергии и структурой функциональных групп. Сравнение зависимости удельной поверхности от времени окисления и данных по степени спекания частиц Co дало возможность предположить, что геометрия поверхности нанотрубок определяет устойчивость к спеканию Co в процессе ФТ. В результате проведенного исследования

автором было установлено, что концентрация функциональных групп, дефектность УНТ и содержание Со определяют однородность распределения металла по поверхности носителя, степень кристалличности и размер частиц в катализаторах Со/УНТ, а геометрия поверхности нанотрубок – устойчивость к спеканию в процессе ФТ.

Очень похвальна попытка автора установить корреляцию изменения размера частиц кобальта с активностью и селективностью в процессе ФТ. Показано, что одной из причин низкой активности частиц Со размером < 3 нм в процессе ФТ с использованием углеродного носителя является образование углеродной оболочки на аморфных частицах, препятствующей диффузии реагентов к активным центрам.

Новизна работы Черняка С.А. заключается в создании эффективных кобальтовых катализаторов гидрирования оксидов углерода на основе УНТ. Для достижения поставленной цели диссертантом было предпринято комплексное исследование трансформации УНТ в процессах гидрирования оксидов углерода, влияния функционализации УНТ, разработка модели трансформации носителя и катализатора при синтезе и испытании последнего, определение особенностей механизма каталитических процессов в зависимости от кристалличности кобальта, применение метода неизотермической кинетики к изучению дефункционализации УНТ, а также сам подход к исследованию системы Со/УНТ, заключающийся в контроле *ex situ* свойств и структуры поверхности и частиц металла при любых физико-химических воздействиях. функционализации углеродных нанотрубок (УНТ) и влиянию этого процесса на структуру и каталитические свойства системы кобальт-УНТ в гидрировании оксидов углерода.

Автором были получены новые данные по влиянию состояния поверхности углеродного носителя на структуру, стабильность и активность катализаторов Со/УНТК, разработаны модели трансформации носителя и катализатора при синтезе и испытании, определены особенности механизма каталитических процессов в зависимости от кристалличности кобальта. Полученные данные по изменению структуры носителя при синтезе катализатора являются новыми и могут рассматриваться как одно из **важных практических достижений** рассматриваемого исследования.

Представленные в диссертации результаты, научные положения, выводы и обобщения являются достоверными и обоснованными. Они подтверждаются большим объемом экспериментального материала, полученного с использованием комплекса физических и физико-химических методов.

В качестве замечаний по диссертации следует отметить следующее:

- В работе использованы ряд каталитических систем на основе УНТ, которые предварительно подвергались различным обработкам. Для удобства чтения диссертации необходимо привести таблицу с их обозначениями, что сделано в реферате;
- Результаты каталитических испытаний внутри каждой главы приведены при разных условиях проведения реакции, что затрудняет сопоставление данных активности и селективности;
- В качестве объекта исследования выбрано гидрирование оксидов углерода в присутствии полученных автором катализаторов процесса ФТ, и вся работа посвящена исключительно гидрированию СО. Вместе с тем, гидрированию углекислого газа фактически не уделено внимания.
- В работе не приведён состав фракции C_{5+} , образующейся на катализаторах Со/УНТ и являющейся целевым продуктом рассматриваемой реакции;

Приведенные выше замечания не влияют на высокую положительную оценку результатов работы и сделанных выводов.

Заключение

Диссертационная работа Черняка С.А. является законченной научно-квалифицированной работой, выполненным на высоком научном уровне. Оценивая диссертационную работу Черняк С.А. в целом, необходимо отметить проведенные обширные исследования по синтезу образцов катализаторов на основе УНТ, изучению их структуры и активных центров с привлечением большого числа современных физико-химических методов. Каталитические исследования выявили основные факторы, влияющие на свойства катализаторов на основе УНТ в реакции ФТ, что позволило автору разработать модель протекания процесса ФТ на малых частицах кобальта и сформулировать методические основы получения систем Со/УНТ с заданным размером и структурой частиц кобальта в зависимости от степени окислительной обработки. Полученные результаты представлены 7 печатными работами, опубликованными в ведущих российских и зарубежных журналах с физико-химической и каталитической тематикой. Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы. Результаты исследования могут быть использованы в Институте нефтехимического синтеза РАН, Институте органической химии РАН, Институте химической физики РАН, Институте физической химии и электрохимии РАН, на факультете естественных наук Российского университета дружбы народов, в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Москва, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Институте проблем химической физики РАН, Черноголовка и других организациях.

Диссертация Черняка С.А. отвечает всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденному Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.13 г., предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени наук, а ее автор, Черняк Сергей Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертация и отзыв были обсуждены и одобрены на коллоквиуме лаборатории «Химии нефти и нефтехимического синтеза», ИНХС РАН «08» февраля 2017 г. (протокол № 3)

Главный научный сотрудник лаборатории
«химии нефти и нефтехимического синтеза»
д.х.н., проф.



Колесниченко Н.В.

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Телефон: +74952585312. E-mail: nvk@ips.ac.ru