«УТВЕРЖДАЮ»
Ректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Рогожникова Владимира Николаевича «Разработка способа формирования слоя Al_2O_3 на структурированном металлическом носителе для каталитических применений», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

Оценка актуальности темы диссертационного исследования

Диссертационная работа посвящена разработке способа формирования слоя Al_2O_3 на металлическом структурированном носителе. Катализатор, нанесенный на структурированный носитель представляют собой предшественник или основу при проектировании и изготовлении каталитического реактора. Одним из примеров массового использования являются структурированные катализаторы, нанесенные на сотовые структуры, которые используются в автомобильной промышленности. Ежегодное производство сотовых носителей составляет более 100 млн. шт. Ключевой стадией при приготовлении структурированных катализаторов является нанесение каталитически активного покрытия на носитель. В настоящее время в литературе представлен ряд методов для решения этой проблемы, среди которых пропитка суспензией, термическое напыление, электрофоретическое и электрохимическое осаждение, а также химическое нанесение из газовой фазы. Универсального метода не существует, каждый из этих методов обладает своими достоинствами и недостатками в зависимости от типа носителя (его структуры, химической природы материала) и необходимых физико-химических свойств покрытия. В этой связи совершенствование существующих методов, а так же развитие других способов нанесения покрытия на структурированный носитель является актуальной и практически значимой задачей.

В диссертационной работе Рогожникова В.Н. развит способ, основанный на кристаллизации гидроксида алюминия на поверхности носителя из алюминатного раствора. Кристаллизационный способ имеет несомненные достоинства при формировании покрытия на носителях с непрямыми каналами, или с каналами с переменным сечением (например, так называемые высокопористые ячеистые материалы или металлосетчатые носители), поскольку обеспечивает формирование равномерного по толщине слоя и не приводит к забиванию каналов.

Предлагаемый способ нанесения обеспечивает слой оксид алюминия, который является одним из самых распространенных носителей активного компонента. Акцент сделан на получении η-Al_2O_3, который обладает высокой удельной поверхностью и кислотными свойствами, что делает его перспективным при разработке катализаторов. На основе оксида алюминия возможно создание ряда катализаторов для таких важных процессов, как восстановление оксидов азота, окисление CO, глубокое окисление углеводородов, получение синтез газа, окисление аммиака, и др. В работе представлены приготовление и свойства таких катализаторов для дожигания и сжигания углеводородов, а также селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком.

Отдельно следует отметить полученные результаты в части гетерогенной нуклеации гидроксида алюминия. Исследование первичной нуклеации всегда затруднено, так как эта стадия и рост кристаллов протекают одновременно. Используемые методы для исследования образования зародышей, главным образом, оптические, основаны на изменении прозрачности раствора и не приемлемы для исследования гетерогенной первичной нуклеации. В диссертационной работе представлен способ, который позволяет исследовать индукционный период для гетерогенной нуклеации.

Таким образом, результаты диссертационного исследования актуальны как с теоретической, так и практической точек зрения, поскольку расширяют возможности при разработке каталитических реакторов для различного применения. Полученные экспериментальные данные по кристаллизации гидроксида алюминия ценны в плане развития представлений о гетерогенной нуклеации.

Анализ и оценка содержания диссертации

Работа изложена на 151 странице, содержит 71 рисунок и 8 таблиц. Диссертация содержит введение, 4 главы, заключение, список цитируемой литературы. Список литературы содержит 255 ссылок на работы российских и зарубежных авторов.

Во введении представлена актуальность разработки катализаторов селективного восстановления оксидов азота, глубокого окисления углеводородов, достоинства структурированных носителей катализаторов.

Также описаны: степень разработанности темы; сформулированы цели и задачи работы; научная новизна; теоретическая и практическая значимость работы; положения, выносимые на защиту; методология и методы исследования; личный вклад автора; степень достоверности и апробация работы.

В **первой главе** приведен анализ современного состояния литературы по исследованной в работе проблеме. Сделан обзор методов нанесения носителей катализатора на структурированные носители, рассмотрены их основные достоинства и недостатки. В таких распространенных методах, как золь-гель и методе, основанном на погружении структурированного носителя в суспензию наносимого материала, проблемой является удаление излишков материала. С использованием этих методов трудно обеспечить однородность толщины покрытия в структурах с хаотично меняющимся сечением каналов, соединенных друг с другом во всем объеме (например, в высокопористых ячеистых носителях или металлосетчатых носителях).

Проанализирован современный уровень представлений о гетерогенной нуклеации. Отмечен важный тренд в исследованиях, в котором первичная нуклеация рассматривается, как двухстадийный процесс, включающий образование преднуклеационного кластера с упорядоченной структурой и образование твердого зародыша. Такой подход снимает ряд противоречий между экспериментальными данными и классической теорией нуклеации.

Проанализированы свойства алюминатных растворов. Для случая приготовления алюминатного раствора путем растворения алюминия в растворе гидроксида натрия показано наличие прямой связи между кристаллизацией и количеством выделяемого водорода. Эта связь была успешно использована автором данной диссертации для исследования процессов гетерогенной нуклеации и роста кристаллов.

Определены условия образования байерита, как предшественника η-Al_2O_3, в алюминатных растворах. Обоснован выбор η-Al_2O_3 для каталитических применений.

Также сделан краткий анализ свойств катализаторов глубокого окисления углеводородов и селективного восстановления оксидов азота аммиаком, нанесенных на оксид алюминия. В заключении сформулирована цель исследования и задачи.

Следует отметить, в литературном обзоре автором проанализировано более 150 источников, которые дают достаточно полное представление обо всех аспектах, представленных в диссертации. Из этого следует, что автор хорошо теоретически подготовился и владеет предметом исследования.

Вторая глава содержит описание: подготовки поверхности структурированного носителя, в качестве которого были использованы сетка и фольга из фехралевой стали; процесса нанесения слоя оксида алюминия на структурированный носитель; приготовления катализаторов глубокого окисления углеводородов и селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком, а также изготовления каталитических блоков на

основе металлической сетки и фольги.

В главе также представлено описание экспериментальной установки и условий испытания катализаторов. Рассмотрен метод определения средней толщины слоя. Описаны методы исследования характеристик слоя гидроксида и оксида алюминия, физико-химических свойств катализаторов. Для исследования использован целый ряд современных физических методов.

Особо следует отметить экспериментальную установку, разработанную для исследования разложения алюминатных растворов. Данная установка отличается простотой, и как следует из полученных результатов, дает воспроизводимые результаты. Реализованные в установке точные волюметрические измерения выделяющегося водорода позволили очень точно исследовать индукционный период при кристаллизации гидроксида алюминия.

Анализ этой главы позволяет сделать вывод, что диссертант выполнил большой объем экспериментальных исследований по приготовлению катализаторов, каталитических блоков, изучению процесса кристаллизации, свойств нанесенного слоя оксида алюминия, исследованию катализаторов. Это позволяют заключить о высокой экспериментальной профессиональной подготовке Рогожникова В.Н. Используемые современные физические методы исследования свидетельствуют о высоком уровне охарактеризования исследованных объектов.

Третья глава посвящена исследованию кристаллизации $Al(OH)_3$ на поверхности разной химической природы (пластик, отожженная фехралевая сетка, η-Al_2O_3 и θ-Al_2O_3) и физико-химических свойств получаемого оксида алюминия.

В разделе 3.1 представлены исследования, связанные с подготовкой поверхности носителя из фехралевого сплава. Описаны две основные стадии подготовки поверхности: первая – очистка поверхности от посторонних твердых частиц и технологической смазки; вторая – высокотемпературный отжиг. С помощью оптического микроскопа показана эффективность очистки поверхности. Необходимость этой стадии обоснована. Кристаллизация очень чувствительна к наличию примесей в растворе, как в виде растворенных веществ, так и в виде твердых частиц, которые могут непредсказуемым образом влиять на механизм и кинетику образования зародышей твердой фазы.

Цель высокотемпературного отжига заключается в формировании защитной оксидной пленки из α-Al_2O_3. Формирование оксидного слоя исследовано с помощью растровой электронной спектроскопии и рентгенофазового анализа. Установлено, что оксидный слой является неоднородным и имеет две зоны, отличающиеся по химическому составу и морфологии. Убедительно показано, что одна из этих зон представляет собой пластинчатые частицы α-Al_2O_3, другая – упакованные частицы оксидов железа, хрома. Полученные результаты согласуются с литературными данными.

Следует отметить, что при определении оптимальных условий отжига автор исследовал свойства образующегося защитного окисного слоя при температурах 800–1000 °С и времени прокаливания от 2 до 24 часов. В результате сформулированы оптимальные условия отжига для используемого сплава: 10 часов при 900 °С. Однако, четких критериев выбора этих условий не представлено.

В разделе 3.2 представлены результаты исследования индукционного периода по временным зависимостям выделения водорода, трансформации и роста частиц $Al(OH)_3$, приводящих к последовательному формированию слоя, а также физико-химических свойств слоя оксида алюминия.

Кинетические зависимости выделения водорода автор разбивает на 4 стадии и представляет их интерпретацию. Горизонтальный участок (зона В) автором определен, как индукционный период. В подтверждение такой интерпретации служат данные по количеству окристаллизованного $Al(OH)_3$ на носителе и результаты, полученные при помощи растровой электронной спектроскопии. Следует особо подчеркнуть важность этого вывода, поскольку на его основе построено определение индукционного периода, являющегося неотъемлемым феноменом кристаллизационных процессов. Определение индукционного периода всегда вызывает экспериментальные затруднения, особенно в случае исследования гетерогенной нуклеации, что делает полученные результаты особенно ценными. Исследование индукционного периода позволило автору экспериментально определить зависимость индукционного периода от площади поверхности носителя на примере кристаллизации $Al(OH)_3$ на пластиковых пластинах. Величина индукционного периода обратно пропорциональна площади поверхности носителя. Результаты исследования индукционного периода, полученные в диссертации, отражают стадию гетерогенной первичной нуклеации. Подобные результаты практически не встречаются в литературе и крайне важны для понимания природы индукционного периода. Исследования влияния затравки на кристаллизацию, представленные в литературе для тех случаях, когда затравка и кристаллизуемое вещество представляют одно и то же вещество, фазу и т.п., имеют отношение к стадии роста кристаллов (или вторичной нуклеации).

Ещё одним научно важным результатом, полученным автором, является установление морфологии первичных частиц кристаллизуемого гидроксида алюминия в виде конусообразных пирамид. Минимальный размер первичных частиц, который удалось установить, составляет около 500 нм. Примечательно, что образование первичных частиц $Al(OH)_3$ происходит только на пластинчатых частицах α-Al_2O_3, образовавшихся на поверхности фехралевого сплава при отжиге. В литературе аналогичная форма представлена в нескольких работах, в которых подтверждено соответствие этой формы частиц фазе η-Al_2O_3, предшественником которого является баейрит. Достаточно простой и доступный метод термогравиметрии, который позволяет легко идентифицировать байерит и отличить его от, например, бёмита, автором почему-то не использован. Далее автором прослежен

дальнейший рост первичных частиц, приводящий к образованию крупных конгломератов размером более 10 мкм, которые разрастаясь далее, как в длину, так и в ширину постепенно заполняют всю поверхность фехралевого сплава, включая ту часть, которая состоит из оксидов Fe, Cr. Методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ), растровой электронной спектроскопии показано, что после прокалки формируется слой η-Al_2O_3, толщина которого составляет десятки микрон, обладающий с высокой удельной поверхностью около 250 $м^2$/г.

Адгезия слоя оксида алюминия к поверхности металлической сетки должна играть важную роль в силу большого различия коэффициентов термического расширения металла и слоя Al_2O_3. К сожалению, автор в своей работе никаким образом не оценивает прочность или адгезию слоя. Не смотря на то, что, судя, по полученным результатам (в т.ч. на основе испытаний катализаторов, представленными в главе 4) слой Al_2O_3 получается довольно прочным, автор практически не комментирует этот факт.

В заключительном разделе главы 3 (**3.3**) автор представляет всю последовательность процесса кристаллизации, начиная от первичной нуклеации, заканчивая формированием законченного слоя. Первичная нуклеация рассматривается, как двухстадийный процесс, в котором стадии образования зародышей предшествует образование преднуклеационных кластеров из Кеггин-структур. Дальнейшую трансформацию морфологии частиц гидроксида алюминия автор связывает с последовательным изменением механизмов кристаллизации в результате варьирования свойств алюминатного раствора (химический состав, степень пересыщения).

В целом анализ третьей главы позволяет судить о высоком уровне диссертанта, владеющего современными представлениями о кристаллизации. Объяснения процессов, происходящие в исследованных им алюминатных растворах, выглядят логичными и убедительными.

Четвертая глава посвящена каталитическому применению металлосетчатых катализаторов на основе η-Al_2O_3 на примере селективного окисления оксидов азота аммиаком (СКВ-NO_x) и глубокого окисления углеводородов.

Для исследований в этой главе автором из металлосетчатых катализаторов были приготовлены каталитические блоки цилиндрической формы высотой 45 мм и диаметром 15 мм, представляющие собой небольшие каталитические реакторы. **В разделе 4.1** автор исследует газодинамического сопротивления таких реакторов в сравнении с шариковыми и сотовыми катализаторами. Показано, что сопротивление блоков с металлосетчатыми катализаторами занимает промежуточное положение между шариковыми и сотовыми катализаторами. При низких расходах газа различия газодинамического сопротивления между металлосетчатыми и сотовыми структурами незначительное.

В обоих типах катализаторов автор использовал модифицирование поверхности η-Al_2O_3, что связано на известном свойстве вольфрама улучшать

кислотные свойства Al_2O_3. Введение вольфрама существенно улучшало степень конверсии оксидов азота в реакции СКВ-NO_x, и углеводородов в реакции глубокого окисления углеводородов. Состояние вольфрама исследовано автором очень подробно (**разделы 4.2, 4.4**), для этого использована комбинация нескольких методов: рентгеновский фазовый анализ, просвечивающая электронная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная спектроскопия диффузного отражения. Обзор литературы, сделанный диссертантом, показывает большое многообразие возможных состояний вольфрама. Тем не менее, автору удалось установить, что вольфрам на оксиде алюминия представлен в виде: изолированных поверхностных моновольфраматных соединений WO_x; поверхностных поливольфраматных соединений nWO_x; кристаллических частиц WO_3; вольфрамата алюминия $Al_2(WO_4)_3$; атомов, входящих в решетку оксида алюминия, т.е. образующих твердый раствор.

Для реакции СКВ-NO_x лучшим является FeCeW катализатор, отличающийся тем, что на нем, во-первых, практически не образуется закись азота. Во-вторых, следует отметить, что данный катализатор обеспечивает степень конверсии 98 % при достаточно высокой нагрузке на катализатор 40000 $ч^{-1}$. Для сравнения обычно подобные катализаторы испытываются при нагрузках в диапазоне 5000–10000, иногда 20000 $ч^{-1}$. Полученный результат является несомненно хорошим достижением.

На основе литературного обзора автором, сделан вывод, что роль вольфрама заключается в улучшении кислотных свойств оксида алюминия. Диссертантом также представлена схема реакции СКВ-NO_x на FeCeW катализаторе с участием кислотных центров Брёнстеда. Однако, исследований, непосредственно направленных на изучение кислотных центров, в диссертации не представлено.

Роль вольфрама в PtW/Al_2O_3 катализаторе объясняется автором электронным взаимодействием между Pt и W, приводящем к образованию частиц Pt в менее окисленном состоянии. Это результат подтверждается результатами РФЭС и хорошо согласуется с литературными данными. Также, автором показано преимущество металлосетчатого катализатора по сравнению с сотовым катализатором. Так катализатор PtW/Al_2O_3 обеспечивает более высокие степени конверсии углеводородов. Этот результат автор логично объясняет реализацией турбулентного режима течения газов в металлосетчатом катализаторе, который снимает внешние диффузионные ограничения и обеспечивает более высокий массоперенос внутри каталитического блока. Следует отметить важность проведенных ресурсных испытаний Pt/Al_2O_3 катализатора, нанесенного на металлическую сетку, в течение 100 часов в составе реактора, предназначенного для сжигания дизельного топлива. Ухудшения эффективности работы в этих испытаниях не установлено. Данные испытания свидетельствуют в пользу устойчивости катализатора и разработанного способа формирования оксида алюминия.

Обоснованность научных результатов и выводов, представленных к защите не вызывает сомнений. Полученные результаты подтверждены современными физическими методами исследований, результаты которых согласуются друг с другом, а также тщательным планированием экспериментов и использованием экспериментальных установок, дающих точные воспроизводимые результаты. Обоснованность полученных данных подтверждена апробацией результатов диссертации на различных отечественных и международных конференциях, а также публикацией материалов диссертации трех научных статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК м базы цитирования Web of Science и Scopus.

Новизна научных результатов и выводов, положений, представленных в диссертации

Диссертационная работа является систематическим, завершенным исследованием по исследованной теме. Автором получен ряд интересных и новых результатов, к числу которых следует отнести следующие:

1. В работе использован довольно простой и точный волюметрический метод исследования индукционного периода для систематического исследования гетерогенной кристаллизации $Al(OH)_3$ на поверхности металлического носителя из разбавленного раствора алюмината натрия. Метод основан на прямой связи между выделением водорода в результате растворения алюминия в растворе гидроксида натрия и процессом кристаллизации гидроксида алюминия.

2. Установлено, что индукционный период в случае гетерогенной нуклеации обратно пропорционален площади поверхности носителя.

3. Подобраны условия кристаллизации гидроксида алюминия, при которых на носителе образуется чистый байерит. Автор удалось получить и наблюдать первичные частицы гидроксида алюминия в результате гетерогенной нуклеации в форме конусных пирамид, что является характерной особенностью фазы байерита.

4. Исследована последовательность изменения трансформации частиц гидроксида алюминия в процессе кристаллизации от первичных частиц до полного заполнения поверхности металлического носителя. Показано, что этот процесс связан с изменением механизма кристаллизации в результате варьирования степени пересыщения алюминатного раствора.

5. В рамках двухстадийного представления первичной нуклеации показано, что перемешивание раствора оказывает влияние на стадию образования преднуклеационных кластеров. Полученный результат является важным, поскольку в литературе имеются противоречивые данные на этот счет.

6. Показаны возможности применений катализаторов на основе слоя η-Al_2O_3, нанесенным на металлический структурированный носитель, в реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком и глубокого окисления углеводородов.

Полученные результаты, относящиеся к кристаллизации, могут быть полезными при развитии других способов синтеза материалов, включающих стадию нуклеации. Разработанные катализаторы могут быть использованы в каталитических реакторах для сжигания топлива, очистки отработавших газов от углеводородов и оксидов азота в различных технологических процессах, а также при разработке катализаторов для ряда других процессов, например, для дожига летучих органических веществ, получения синтез-газа, селективного окисления углеводородов, дегидратации метанола и др.

Замечания по диссертационной работе:

1. Положения, выносимые на защиту, сформулированы в достаточно общей форме. Необходимо было более четко сформулировать конкретные полученные и защищаемые научные результаты.
2. Одним из критериев качества нанесенного покрытия является адгезия. Оценка адгезии в работе не представлена.
3. В работе в качестве доказательства образования фазы байерита на поверхности металлической пластины приводятся только данные рентгенофазового анализа. Однако для оценки фазовой чистоты получаемого гидроксидного слоя следовало бы применить и метод термического анализа.
4. Не очень понятно, каким образом измеряли удельную поверхность получаемого оксида алюминия: непосредственно на металлическом носителе или путем его механического удаления с носителя.
5. В разделе 2.4. не очень удачно сформулированы некоторые фразы, описывающие экспериментальные методы исследования катализаторов. Так, например, на стр. 51 написано, что «Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) были измерены с помощью электронного спектрометра VG ESCALAB HP…». Спектры не измеряются, а записываются.

Однако отмеченные замечания не затрагивают существа, основных результатов и выводов диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Рогожникова В.Н. является законченной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно на высоком научном уровне. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Работа базируется на процессе формирования слоя байерита на поверхности металлической сетки, переводимого в дальнейшем в слой η-Al_2O_3 термической обработкой и сопровождается высококачественным охарактеризованием образцов комплексом современных физико-химических методов исследования. **В работе впервые проведено подробное исследование процесса образования и роста частиц байерита с последующим формированием слоя на поверхности металлической сетки, показана связь между началом процесса кристаллизации и выделением водорода в результате растворения металлического алюминия в растворе гидроксида натрия.**

Таким образом, в работе представлены основные этапы формирования слоя Al_2O_3 на поверхности металлической сетки. Это позволяет квалифицировать данную работу как научное достижение с большим потенциалом практического применения.

Основные материалы диссертации опубликованы в 3-х научных статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и в базы цитирования Web of Science и Scopus. Автореферат правильно отражает основное содержание работы.

Можно заключить, что диссертация В.Н. Рогожникова «Разработка способа формирования слоя Al_2O_3 на структурированном металлическом носителе для каталитических применений», удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а ее автор, Рогожников Владимир Николаевич, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 - кинетика и катализ.

Работа заслушана и отзыв обсужден на научном семинаре кафедры Общей химической технологии и катализа факультета Химии веществ и материалов 19 мая 2017 года. Протокол заседания № 10 от 19 мая 2017 года.

Отзыв составили:

Доктор химических наук (специальность 02.00.18),
профессор, заведующий кафедры общей
химической технологии и катализа
(ap1804@yandex.ru)
Власов Евгений Александрович

Кандидат химических наук (02.00.15),
старший научный сотрудник,
доцент кафедры общей химической
технологии и [redacted]ı)
Пахомов Николай Александрович

Сведения о ведущей организации:

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
Адрес: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26,
Телефон: +7 (812) 494-93-39, office@technolog.edu.ru

[redacted]