

В диссертационный совет 24.1.092.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук, доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Федотов Алексей Станиславович, доктор химических наук, доцент, руководитель группы «Гетерогенного катализа в пористых средах», ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Землянскогo Петра Витальевича на тему: «Катализаторы разложения N_2O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели и перовскита, содержащих металлы триады железа» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertaczionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте
Доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории Каталитических нанотехнологий ИНХС РАН

Подпись д.х.н., доц. А.С. Федотова удостоверяю

А.С. Федотов
31.01.2025

Ученый секретарь ИНХС РАН
д.х.н., доц. Ю.В. Космина

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Землянского Петра Витальевича
 «Катализаторы разложения N₂O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели и перовскита, содержащих металлы триады железа» по специальности
 1.4.14 – Кинетика и катализ
 на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Федотов Алексей Станиславович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (1.4.12)
Ученое звание	Доцент
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНХС РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Лаборатория каталитических нанотехнологий
Почтовый индекс, адрес организации	119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29
Веб-сайт	http://www.ips.ac.ru/
Телефон	+79163292293
Адрес электронной почты	alexey.fedotov@ips.ac.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Uvarov V.I., Loryan V.E., Kapustin R.D., Fedotov A.S., Tsodikov M.V., Konstantinov G.I. Using porous ceramic catalytic converters for dehydrogenation of propane in propylene // Glass and Ceramics. – 2020. – V. 76. – P. 428-431. DOI: 10.1007/s10717-020-00216-5 2. Fedotov A.S., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Moiseev

I.I., Paul S., Heyte S., Simon P., Dumeignil F., Synthesis of 1,3-Butadiene from 1-Butanol on a Porous Ceramic [Fe,Cr]/ γ -Al₂O₃(K,Ce)/ α -Al₂O₃ Catalytic Converter// Kinetics and Catalysis. – 2020. – V. 61. – P. 390-404. DOI: 10.1134/S002315842003009X

3. **Fedotov A.S.**, Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Simon P., Marinova M., Dumeignil F., Dehydrogenation of Cumene to α -Methylstyrene on [Re,W]/ γ -Al₂O₃(K,Ce)/ α -Al₂O₃ and [Fe,Cr]/ γ -Al₂O₃(K,Ce)/ α -Al₂O₃ Porous Ceramic Catalytic Converters. // Petroleum Chemistry. – 2020. – V. 60. – P. 1268-1283.

DOI: 10.1134/S0965544120110080

4. Uvarov V.I., Kapustin R.D., **Fedotov A.S.**, Kirillov A.O. Synthesis of porous ceramic materials for catalytically active membranes by technological combustion and sintering // Glass and Ceramics. – 2020. – V. 77. – P. 221-225. DOI: 10.1007/s10717-020-00275-8

5. Uvarov V.I., Kapustin R.D., Kirillov A.O., **Fedotov A.S.**, Tsodikov M. V. Development of a Porous Catalytic Converter for Dehydrogenation of Cumene to α -Methylstyrene // Refractories and Industrial Ceramics. – 2020. – V. 61. – P. 355-359. DOI: 10.1007/s11148-020-00486-0

6. **Fedotov A.S.**, Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Simon P., Marinova M., Dumeignil F. Production of styrene by dehydrogenation of ethylbenzene on a [Re, W]/ γ -Al₂O₃ (K, Ce)/ α -Al₂O₃ porous ceramic catalytic converter. // Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. – 2021. – V. 160. – P. 108265. DOI: 10.1016/j.cep.2020.108265

7. Uvarov V.I., Kapustin R.D., **Fedotov A.S.**, Kirillov A.O. Obtaining Porous Ceramic Silicon Carbide-Based Converters for Dehydrogenation of Ethylbenzene into

	<p>Styrene // Refractories and Industrial Ceramics. – 2022. – V. 62. – №. 6. – P. 687-691. DOI: 10.1007/s11148-022-00663-3</p> <p>8. Fedotov A.S., Bagdatov R.A., Grachev D.Y., Tsodikov M.V., Uvarov V.I., Kapustin R.D., Alymov M.I., Paul S. Composition and Preparation Method of Rhenium- and Tungsten-Containing Porous Ceramic Converters Influence on the Cumene Dehydrogenation to α-Methylstyrene Process Specific Features // Petroleum Chemistry. – 2022. – V. 62. – №. 6. – P. 660-671. DOI: 10.1134/S0965544122040090</p> <p>9. Fedotov A.S., Tsodikov M.V., Yaroslavtsev A.B. Hydrogen Production in Catalytic Membrane Reactors Based on Porous Ceramic Converters // Processes. – 2022. – V. 10. – №. 10. – P. 2060. DOI: 10.3390/pr10102060</p> <p>10. Uvarov V.I., Kapustin R.D., Kirillov A.O., Fedotov A.S., Tsodikov M.V. Energy-Efficient One-Step Synthesis of a [Re, W]/α-Al₂O₃ Ceramic Catalytic Converter for the Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene // Inorganic Materials: Applied Research. – 2022. – V. 13. – №. 5. – P. 1428-1434. DOI: 0.1134/S2075113322050446</p> <p>11. Fedotov A.S., Grachev D.Y., Bagdatov R.A., Tsodikov M.V., Uvarov V.I., Kapustin R.D., Paul S., Dumeignil F. Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene over Rhenium-and Tungsten-Containing Porous Ceramic Converters // Petroleum Chemistry. – 2023. – P. 1-10. DOI: 10.1134/S0965544123030143</p>
<p>Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?</p>	<p>Не являюсь</p>

Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь

Подпись д.х.н., доц. Федотова А.С. удостоверяю

Ученый секретарь ИНАС РАН *Ю. В. Костина* 4
 д.х.н., доц. Ю. В. Костина



ОТЗЫВ

Официального оппонента доктора химических наук, доцента А.С. Федотова на диссертационную работу Землянского Петра Витальевича «Катализаторы разложения N_2O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели и перовскита, содержащих металлы триады железа», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Диссертация П.В. Землянского посвящена разработке новых методик синтеза смешанных оксидов со структурой шпинели $CuFe_2O_4$ и перовскита $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni), их характеризации и исследованию каталитических свойств в реакции разложения N_2O .

Актуальность темы

Проблема очистки промышленных выбросов от токсичных веществ и парниковых газов, в частности оксидов азота, является острой для нашей страны. Перспективной технологией утилизации этих выбросов является каталитическая очистка.

Одним из наиболее опасных соединений, присутствующих в производственных хвостовых газах, с точки зрения парникового эффекта является закись азота. Утилизация выбросов N_2O особенно актуальна для нашей страны ввиду наличия производств азотной кислоты, вносящих значительный вклад в повышение концентрации N_2O в воздухе.

Используемые в настоящее время катализаторы разложения N_2O на основе благородных металлов обладают рядом недостатков: высокая цена, ограниченный температурный интервал активности, а также дезактивация в присутствии водяного пара, NO. Альтернативу представляют материалы на основе металлов триады железа со структурами шпинели и перовскита. Подобные смешанные оксиды позволяют разлагать N_2O в широко температурном интервале, в том числе в непосредственном месте образования – реакторе окисления аммиака. Перовскитоподобные оксиды $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni), как и ферриты меди со структурой шпинели, известны своей высокой

активностью в ряде реакций, в том числе в процессах утилизации токсичных и экологически опасных газов. Однако связь методики и параметров синтеза с физико-химическими характеристиками и активностью этих материалов остается не до конца изученной. Публикации, посвященные разложению N_2O в присутствии обсуждаемых смешанных оксидов единичны. Поэтому особо актуальной является разработка эффективных методик синтеза и изучение каталитических свойств данных материалов, в том числе применительно к процессу разложения N_2O .

Целью диссертационной работы является создание высокоактивных и стабильных катализаторов разложения N_2O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели $CuFe_2O_4$ и перовскита $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni).

Научная новизна исследования и полученных результатов

В работе впервые синтезирован ряд стабильных и активных в разложении N_2O катализаторов на основе смешанных оксидов со структурой шпинели $CuFe_2O_4$ и перовскита $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni) с использованием СВЧ-активации. Показаны преимущества микроволнового синтеза с точки зрения повышения удельной скорости разложения N_2O и снижения наблюдаемой энергии активации. Приведены корреляции между активностью и такими физико-химическими характеристиками, как концентрации кислородных вакансий, координационно ненасыщенных ионов Cu^+ и Co^{2+} , а также фазовый состав, размер кристаллитов и текстурные свойства.

Разработан новый нанесенный катализатор $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-La_2O_3$, позволяющий разлагать N_2O при температурах на 75–100 °C ниже, по сравнению с промышленными аналогами.

Практическая значимость работы

Практическая ценность работы заключается в возможности использования полученных соискателем результатов при разработке промышленных катализаторов разложения N_2O . Важным достоинством работы является разработанный высокоактивный и стабильный катализатор $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-La_2O_3$, работающий при более низких температурах, в сравнении с промышленными аналогами.

Содержание диссертационной работы

Во введении обоснована актуальность проблемы, определены цель и задачи, отмечены научная и практическая значимость результатов.

В первой главе приведен литературный обзор, охватывающий современные методы синтеза смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) и шпинели (CuFe_2O_4), а также исследование их каталитической активности в реакции разложения N_2O . Показана перспективность методов синтеза названных материалов с использованием СВЧ-активации.

Во второй главе представлены методики синтеза массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) и шпинели (CuFe_2O_4), а также дано описание методов анализа полученных материалов и изучения их активности в разложении N_2O .

В третьей главе приведено обсуждение результатов исследования синтезированных образцов физико-химическими методами и их каталитической активности в реакции разложения закиси азота. Также показана дополнительная область применения полученных материалов – гидрирование CO_2 .

Достоверность полученных результатов подтверждается применением отработанных методик синтеза катализаторов и детальным анализом полученных образцов с использованием целого комплекса физико-химических методов: рентгенофазовый анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, ИК-спектроскопия диффузного отражения, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и т.д. Высокий уровень полученных результатов подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых журналах и патентов.

Замечания и рекомендации по работе

По работе есть ряд замечаний и рекомендаций общего характера:

1. В работе показано, что феррит меди, полученный при 15 мин нагреве и 1 мин выдержке в СВЧ-поле оказался более активным в разложении N_2O , по

сравнению с образцом, синтезированным без использования СВЧ-активации. При этом не приведено информации о воспроизводимости гидротермально-микроволнового синтеза CuFe_2O_4 за столь короткое время.

2. В качестве растворителя для проведения гидротермально-микроволнового синтеза феррита меди использована вода. Также представляет интерес применение органических растворителей, таких как этиленгликоль или бензиловый спирт.
3. Для синтезов смешанных оксидов со структурой шпинели и перовскита использованы реагенты высокой степени чистоты. Практический интерес также представляют широкодоступные промышленные реактивы. Непонятно, в какой степени это повлияет на физико-химические характеристики и активность получаемых материалов.
4. В работе продемонстрирована возможность ускоренного синтеза феррита меди под влиянием СВЧ-активации. Однако отсутствует объяснение причин такого эффекта. В тексте диссертации следовало привести описание влияния микроволнового нагрева на механизм синтеза исследуемых смешанных оксидов.
5. На рисунке 3.52 (В) можно заметить снижение конверсии N_2O в течение первых 6 часов проведения эксперимента по изучению стабильности массивного LaCoO_3 в присутствии водяного пара. При этом нет данных об изучении стабильности этого катализатора в отсутствие водяного пара в сырьевом потоке.
6. Вызывает сомнение утверждение, что «Закись азота представляет угрозу как парниковый газ, многократно превосходящий по парниковому эффекту CO_2 .» (стр. 4), учитывая то, что N_2O является всё же третьим по значимости долгоживущим парниковым газом, а его вклад в глобальное потепление оценивается на уровне 1-3 %, что определяет ему пятое место в списке после водяного пара (36 – 72 %), диоксида углерода (9 – 26 %), метана (4 – 9 %) и

озона (3 – 7 %). Несмотря на то, что считается, что закись азота вызывает парниковый эффект в 310 раз сильнее (стр. 39), чем диоксид углерода, однако, концентрация N_2O в атмосфере Земли значительно ниже.

7. Диссертация посвящена решению вполне определённой химической задачи – разложению молекулы N_2O , при том во всём тексте нет ни одного упоминания самого уравнения реакции, описывающего это его превращение. На стр. 40 автором приведены наиболее вероятные маршруты образования закиси азота, а на стр. 43 – 45, 47, 49 показаны возможные схемы каталитического механизма, взятые из литературных источников, а на рис.3.45 стр. 125 схема, предложенная самим автором, однако, последнее, всё же графическая иллюстрация происходящего в границах изучаемого объекта, а не общепринятая в химии запись.
8. Выводы к работе прописаны в общих фразах – «одного стало больше, а другого меньше», без приведения конкретных численных значений. По этой причине, без ознакомления с полностраничным текстом диссертации, невозможно составить впечатления о том, каков же истинный полученный автором результат и как он коррелирует с общеизвестными данными. Кроме того, остаётся непонятной эффективность предлагаемого автором процесса. Существуют ли на данный момент в мире альтернативные способы утилизации закиси азота и диоксида углерода, какова их эффективность и стадия технологической готовности?

Приведенные замечания не снижают значимости диссертационного исследования. Автореферат, опубликованные статьи и полученные патенты полностью отражают содержание работы. По теме диссертационной работы опубликованы 3 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных. Кроме того, соискателем получено 2 патента, в которых заложены основы синтеза катализаторов, исследованных в настоящей работе. Диссертационное исследование является завершённой научно-

исследовательской работой и выполнено на высоком уровне. Полученные автором результаты и сформулированные выводы не вызывают сомнений.

Заключение

На основании проведенного анализа можно заключить, что диссертационная работа Землянского П.В. «Катализаторы разложения N_2O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели и перовскита, содержащих металлы триады железа» соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а ее автор, Землянский Пётр Витальевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Федотов Алексей Станиславович

д.х.н., доц., в.н.с. лаборатории Каталитических нанотехнологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Контактные данные:

тел.: +79163292293, e-mail: alexey.fedotov@ips.ac.ru

Адрес места работы: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29

ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Согласен на обработку моих персональных данных

Подпись А.С. Федотова заверяю

Ученый секретарь ИИАС РАН *Ю.В. Костина*
д.х.н., доц. Ю.В. Костина



А.С. Федотов
31.01.2025