ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Баженовой Марии Дмитриевны** на тему «Коллоидно-химические основы золь-гель синтеза мембранных катализаторов с различной архитектурой на основе Mo_2C» по научной специальности 1.4.10 Коллоидная химия.

Актуальность темы диссертационной работы.

Основные разработки, касающиеся катализа в промышленности, зачастую относятся к исследованию новых составов катализаторов и не учитывают диффузионные эффекты, протекающие параллельно с каталитической химической реакцией. В то же время проблема диффузионного торможения во время протекания высокотемпературных химических реакций до сих пор является актуальной и снижает эффективность используемых катализаторов. Совмещение функций катализатора и мембраны, как пористой структуры, организующей активированный массоперенос реагентов за счет теплового скольжения, является интересным и перспективным решением. Диссертационная работа Баженовой М.Д. посвящена получению мембранных катализаторов на основе Mo_2C с различной архитектурой золь-гель методом. Карбид молибдена представляет интерес как катализатор, обладающий рядом преимуществ, поскольку устойчив к негативным воздействиям высоких температур, коксоотложению и каталитическим ядам. А золь-гель метод дает широкие возможности для формирования пористой структуры материала. Поэтому тема диссертационной работы Баженовой М.Д. несомненно является актуальной и стратегически важной.

Целью работы является разработка коллоидно-химических основ золь-гель синтеза мембранных катализаторов различной архитектуры на основе Mo_2C.

Научная новизна

- впервые проведено сопоставление условий термического разложения ксерогелей молибденовых синей в различных средах с пористыми характеристиками и фазовым составом образующихся карбидов молибдена;

- впервые разработан способ получения массивного слоя катализатора Mo_2C на пористой подложке из α-Al_2O_3 с использованием химической модификации исходной подложки раствором ПЭГ;

- впервые установлено влияние соотношения $[H^+]$:[Al] при синтезе золя бемита на характеристики слоя γ-Al_2O_3, полученного нанесением данного золя (толщину и морфологию);

- впервые проведены кинетические исследования протекания реакции УКМ с использованием МК состава $Mo_2C/\gamma\text{-}Al_2O_3/\alpha\text{-}Al_2O_3$ и $Mo_2C/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/\gamma\text{-}Al_2O_3/\alpha\text{-}Al_2O_3$, определены константы скорости на мембранных катализаторах с различной архитектурой.

Теоретическая и практическая значимость. Предложен метод расчета толщины слоев, полученных нанесением золей бемита с различными концентрационно-вязкостными характеристиками с учетом капиллярной фильтрации и пленочного покрытия, протекающих совместно при однократном нанесении погружением/извлечением пористых цилиндрических подложек. Данный метод позволяет вычислять требуемые параметры нанесения (скорость погружения/извлечения, время выдержки) золя бемита для получения слоя заданной толщины. Разработаны 3 способа получения карбидов молибдена, поддающиеся масштабированию и основанные на термическом разложении кеерогелей МС, которые позволяют получать карбиды с различным фазовым составом: $\beta\text{-}Mo_2C$, $\alpha\text{-}Mo_2C$, $\alpha\text{-}Mo_2C/\eta\text{-}Mo_2C/C$, разными характеристиками пористой структуры ($S_{уд}$ - от 1.5 до 175.0 $м^2/г$ и объемом мезопор до 0,03 $см^3/г$). Получены образцы МК на основе Mo_2C, позволяющие увеличить удельную каталитическую активность катализатора в 115 раз по сравнению с порошкообразным Mo_2C.

Положения, выносимые на защиту:

Данные о коллоидно-химических и реологических свойствах золей бемита и молибденовых синей, условия получения мезопористого подслоя на пористой подложке из $\alpha\text{-}Al_2O_3$ на основе золей бемита толщиной от 1,0 до 3,0 мкм и преобладающим размером пор 22 нм, условия получения карбида молибдена из кеерогелей молибденовых синей тремя разными способами, результаты кинетических экспериментов в реакции УКМ на мембранных катализаторах различного состава и архитектуры в мембранном реакторе в режиме контактора с диффузионным массопереносом.

Общая характеристика диссертационной работы.

Диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста и включает в себя введение, 7 глав, заключение, список литературы из 211 источников. Работа содержит 25 таблиц и 104 рисунка.

Во *введении* обосновывается актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

Первая глава – литературный обзор, включающий анализ методов синтеза карбида молибдена и используемых для него носителей в условиях высокотемпературных реакций, а также перспективы использования

мембранных реакторов и различных вариантов массопереноса в порах мембранного катализатора. Рассматриваются особенности золь-гель метода для получения нанесенных функциональных слоев на подложках, свойства золей молибденовых синей и бемита, используемых в работе. В целом, литературный обзор достаточно полон, хорошо структурирован и сделанные из него выводы логично задают структуру работы.

Во *второй главе* описаны методы и исходные вещества, используемые в ходе выполнения работы.

В *третьей* главе приводятся расчеты характеристик пористой структуры мембранных катализаторов для возникновения активированного массопереноса в реакции сухого риформинга метана. А также обосновывается выбор золей-прекурсоров для формирования пористой структуры мембранных катализаторов.

В *четвертой* главе исследуются некоторые коллоидно-химические и реологические свойства используемых золей – бемита и молибденовых синей.

В *пятой* главе описываются данные экспериментов по нанесению золей молибденовых синей на макропористые подложки, используются различные способы распределения каталитической фазы по исходной подложке, в частности получение массивного слоя катализатора на поверхности с использованием модификации исходной подложки полимерами. А также исследуется нанесение бемита с учетом разных механизмов формирования слоя на поверхности подложки.

В *шестой* главе проводится выбор условий термообработки нанесенных материалов. Произведен подбор условий температурного режима для получения бездефектного слоя γ-Al_2O_3 из AlOOH без введения пластификаторов. Также автор описывает три способа синтеза карбида молибдена из ксерогелей молибденовых синей.

В *седьмой* главе описываются каталитические испытания полученных мембранных катализаторов с разной архитектурой. Производится сравнение между пористыми характеристиками и кинетическими константами реакций, а также сравниваются между собой константы, полученные в реакции углекислотной конверсии метана на порошкообразном катализаторе и мембранных катализаторах. Отмечаются преимущества протекания реакции на мембранных катализаторах.

В заключении сформулированы ключевые выводы и предложены перспективные направления для дальнейшей работы.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Результаты, полученные в ходе выполнения диссертации опубликованы в 2 статьях в журналах, индексируемых Scopus, 3 статьях

Crossref, Белом списке и в 16 тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

Несмотря на общее положительное впечатление о работе, есть некоторые вопросы и замечания к тексту диссертации:

1. В работе не приводятся исходные данные, по которым производился расчет кинетических констант промежуточных стадий реакции углекислотной конверсии метана (стр. 57).
2. Не вполне понятно, из каких источников приведены значения эффективных диаметров молекул газов (стр. 60, табл. 3.1).
3. Для мембранных катализаторов состава $Mo_2C/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3$ (раздел 7.2) не приведен выбор условий для термообработки промежуточного слоя $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$.
4. Есть и некоторые досадные опечатки, например, на стр. 23 уравнение Дерягина-Ландау-Левича названо уравнением Дерагина-Ландау-Левича, а на стр. 112 размерность $м^2/г$ написана как $м_2/г$, и.т.д.

Указанные замечания не снижают положительную оценку диссертации и высокую оценку работы в целом.

По тематике и методам исследования диссертация Баженовой М.Д. соответствует паспорту специальности 1.4.10 – Коллоидная химия по следующим пунктам: п. 2. Адгезия, смачивание и растекание. Теории, методы исследования, практическое использование. п. 6. Диспергирование и конденсация как методы получения дисперсных систем (золи, суспензии, порошки, пористые тела, эмульсии, пены, пленки), п. 8. Теории и модели строения двойных электрических слоев (ДЭС), определение параметров ДЭС, п. 9. Электрокинетические явления в дисперсных системах и их применение. Проблемы расчета электрокинетического потенциала, п. 16. Теория структурообразования в дисперсных системах, управление контактными взаимодействиями в синтезе композиционных материалов, методы исследования структурированных систем (определение реологических свойств), п. 20 Роль коллоидно-химических свойств дисперсных систем в практике их применения, п. 21. Поверхностные силы в явлениях переноса. Мембранные методы разделения.

Диссертация Баженовой М.Д. «Коллоидно-химические основы золь-гель синтеза мембранных катализаторов с различной архитектурой на основе Mo_2C» представленная на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.10 – Коллоидная химия представляет собой законченную научно-квалифицированную работу.

Диссертационная работа «Коллоидно-химические основы золь-гель синтеза мембранных катализаторов с различной архитектурой на основе Mo_2C» отвечает требованиям положения о порядке присуждения ученых степеней в

Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 № 103 ОД (с последующими изменениями и дополнениями), а ее автор, Баженова Мария Дмитриевна, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10 Коллоидная химия.

Официальный оппонент:
доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник лаборатории мембранного материаловедения
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук Алентьев Александр Юрьевич
«05» октября 2026 г.

Контактные данные:
тел.: +7 (495) 6475927(*210); +7(916) 2016855;
e-mail: Alentiev@ips.ac.ru; Alentiev1963@mail.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
05.17.18 – Мембраны и мембранные технологии, химические науки
Адрес места работы:
119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, дом 29
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук
Тел. +7(495) 954-42-67 ; e-mail: tips@ips.ac.ru

Подпись доктора химических наук, ведущего научного сотрудника ИНХС РАН Алентьева Александра Юрьевича заверяю:

Ученый секретарь
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
д.х.н., доцент Ю.В. Костина
«05» октября 2026 г.