ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 003.012.01 НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 21.12.2016 № 22

О присуждении Кукушкину Роману Геннадьевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Исследование каталитической переэтерификации и гидродеоксигенации липидов растительного происхождения» по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ», принята к защите 12.10.2016, протокол № 14 диссертационным советом Д 003.012.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета от 02.11.2012 № 714/нк.

Соискатель Кукушкин Роман Геннадьевич, 1988 года рождения, в 2010 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Новосибирский государственный университет. В 2013 году соискатель окончил очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России. Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России.

Диссертация выполнена в лаборатории каталитических процессов переработки возобновляемого сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России.

Научный руководитель – доктор химических наук, Яковлев Вадим Анатольевич, заместитель директора по науке, заведующий лабораторией каталитических процессов переработки возобновляемого сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Вацадзе Сергей Зурабович, доктор химических наук, профессор РАН, профессор кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова;

2. Ильина Ирина Викторовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физиологически активных веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – **Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН**, г. Красноярск, в своем положительном заключении, подписанном доктором химических наук, профессором, заместителем директора по научной работе Кузнецовым Борисом Николаевичем, и утвержденном доктором химических наук, доцентом, директором Чесноковым Николаем Васильевичем, указала, что диссертация «Исследование каталитической переэтерификации и гидродеоксигенации липидов растительного происхождения» полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям, а ее автор, Кукушкин Роман Геннадьевич, заслуживает присвоения искомой степени.

Соискатель имеет 23 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 15, из них 10 тезисов докладов на конференциях, 2 патента, работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, 3. Общий объём публикаций соискателя составляет приблизительно 8 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах составил 70%.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Kukushkin R.G., Bulavchenko O.A., Kaichev V.V., Yakovlev V.A. Influence of Mo on catalytic activity of Ni-based catalysts in hydrodeoxygenation of esters // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. - V. 163. – P. 531-538.

2. Сорокина К.Н., Пилигаев А.В., Яковлев В.А., Кукушкин Р.Г., Пельтек С.Е., Колчанов Н.А., Пармон В.Н. Потенциал применения микроводорослей в качестве сырья для биоэнергетики // Катализ в промышленности. – 2012. - Т. 2. – С. 63-73.

3. Ivanova A.S., Sherstyuk O.V., Bukhtiyarova M.V., Kukushkin R.G, Matvienko L.G., Plyasova L.M., Kaichev V.V., Simonov A.N., Yakovlev V.A. Performance of Ba-containing catalysts in the transesterification reaction of rapeseed oil with methanol under flow conditions // Catalysis Communications. – 2012. – V. 18. – P. 156-160.

4. Катализатор гидродеоксигенации кислородорганических продуктов переработки растительной биомассы и процесс гидродеоксигенации с применением этого катализатора: пат. 2472584 Рос. Федерация: МПК B01J 23/755, C07C 1/213/ Кукушкин Р.Г., Яковлев В.А., Хромова С.А., Селищева С.А., Ермаков Д.Ю.; заявитель и патентообладатель ИК СО РАН. - № 2011142891/04; заявл. 25.10.2011; опубл. 20.01.2013, Бюл. № 2. – 11с.

5. Катализатор гидрооблагораживания: пат. 2496577 Рос. Федерация: МПК B01J 23/88, C07C 1/00/ Яковлев В.А., Ермаков Д.Ю, Селищева С.А., Быкова М.В., Кукушкин Р.Г.; заявитель и патентообладатель ИК СО РАН. - № 2012142691/04; заявл. 08.10.2012; опубл. 27.10.2013, Бюл. № 30. – 7с.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Института химии новых материалов НАН Беларуси, от академика НАН Беларуси, д.х.н. Агабекова Владимира Еноковича и д.х.н. профессора Тарасевича Владимира Александровича, содержит следующее замечание:

Отсутствуют данные, подтверждающие активность катализатора BaAl12O19 в реакции переэтерификации липидной фракции из биомассы микроводорослей.

2. Из ФГБОУ ВПО Казанского национального исследовательского технологического университета, от д.т.н., проф. Владимира Николаевича Башкирова, содержит следующее замечание:

Хотелось бы уточнить у автора, проводилась ли экономическая оценка применения тех или иных катализаторов для исследованных процессов?

3. Из ФГБУН Института химии нефти СО РАН, от д.х.н., проф., зам. дир. Восмерикова Александра Владимировича, содержит следующие замечания:

1. К сожалению, в автореферате не приведена методика получения гексаалюмината бария, возможно, она представлена в самой диссертационной работе.
2. В чем заключаются преимущества использования в реакции переэтерификации рапсового масла именно гексаалюмината бария следующего состава: как указано в автореферате, в виде «смешанного оксида Ba-Al-O или BaAl12O19», по сравнению с описанными в литературе BaO6Al2O3 или, например, с нанесенными оксидными системами ZnO/Al2O3, ZnO-MgO/Al2O3, CaO-ZnO/Al2O3 ?
3. Почему молибдендисульфидные катализаторы малоэффективны в реакции гидродеоксигенации липидов?
4. Можно ли связать появление молибдена в РФЭ-спектрах в состоянии Mo4+ (стр. 14) с реакцией окисления Mo до MoO2? Не играет ли Mo в этом случае роль «невозвратного» компонента за счет связывания им кислорода или это все-таки “активатор кислород содержащей группы”?
5. Поскольку медь является известным катализатором окисления, то, возможно, автору следовало бы оценить деоксигенирующую способность не только триады Ni-Cu-Mo, но и пары Ni-Mo.

4. Из ФГБУН Института проблем переработки углеводородов СО РАН, от к.х.н., доцента Лавренова Александра Валентиновича и к.х.н. Карповой Татьяны Равильевны, содержит следующие замечания:

1. Почему в условиях проведения реакции переэтерификации происходит снижение содержания бария на поверхности катализатора? Какова методика синтеза катализатора и температура его формирования?
2. Изучалось ли как изменяется основность поверхности «свежего» катализатора BaAl12O19 и катализатора после реакции переэтерификации рапсового масла?
3. Из текста автореферата не ясно как меняется активность катализатора Ni-Cu/δ-Al2O3 в реакции гидродеоксигенации смеси сложных эфиров в зависимости от содержания в них меди?
4. Оценивалась ли стабильность катализаторов Ni-Cu/δ-Al2O3, Ni-Cu-Mo/δ-Al2O3?

5. Из АО «ФНПЦ «Алтай», от к.х.н. Лапиной Юлии Тимофеевны, содержит следующие замечания:

1. Первый элемент научной новизны – зависимость активности катализатора от концентрации действующего металла на поверхности, так же как и процессы смывания плохо закрепленных на носитель частиц металла в той или иной форме – факт в катализе вполне известный, достаточно часто описывается в литературе применительно к различным типам нанесенных катализаторов. По этому, на наш взгляд, не вполне правомерно постулировать эти широко описные явления в качестве элемента научной новизны, открытого в процессе исследований.
2. Не описано, какими методами анализировался состав продуктов исследуемых реакций. Не понятны диаграммы рис. 2. Сумма долей полученных в результате проведения процесса алканов не равна 100%. Не вполне понятно, какова при этом степень конверсии исходного субстрата.
3. В целях проводимого исследования не сказано, какую именно степень конверсии исходных субстратов должен обеспечить катализатор в процессах переэтерификации и гидродеоксигенации для получения биотоплив удовлетворительного качества.
4. В выводе 1 постулируется, что применение никелевых катализаторов, модифицированных медью позволяет проводить реакцию гидродеоксигенации количественно, чего совершенно не следует из табл. 2.
5. Нет конкретных практических рекомендаций и обоснования выбора наиболее оптимальной с экономической и технологической точек зрения каталитической системы, обеспечивающей синтез биотоплив с требуемыми эксплуатационными характеристиками, предъявляемыми к традиционным моторным топливам. Не представлены оптимальные режимы эксплуатации этих каталитических систем; не рассчитаны допустимый уровень дезактивации отработанного катализатора и производительность (продолжительность эффективной эксплуатации). Не описаны способы переработки либо восстановления активности отработанных катализаторов. В связи с этим, исследование представляется нам не вполне законченным.

6. Из ФГБОУ ВПО Самарского государственного технического университета, от д.х.н. Никульшина Павла Анатольевича, содержит следующие замечания:

1. Сравнение каталитической активности синтезированных образцов с промышленными катализаторами гидроочистки NiMo/Al2O3 и CoMo/Al2O3 проведены не корректно, т.к. последние не подвергались активации через сульфидирование.
2. Ввиду того, что автором исследовалось влияние добавления MoO3 и каталитическая активность его восстановленных форм, было бы целесообразно в этом случае активировать промышленные катализаторы путем восстановления в типичных для автора условиях (520 °С) и сравнить каталитические свойства.
3. В автореферате без внимания остался вопрос синергетического эффекта биметаллической системы Ni-Mo/Al2O3. В табл. 5.5. диссертации показано, что этот катализатор демонстрировал такую же высокую активность, как и Ni-Cu-Mo/Al2O3. Возникает вопрос о роли меди в таком триметаллическом Ni-Cu-Mo/Al2O3 композите.

7. Из Института физической химии им. Л.В. Писаржевского национальной академии наук Украины, от д.х.н., член-корреспондента НАН Украины Стрижак Петра Евгеньевича, содержит следующие замечания:

1. В автореферате обсуждается конверсия рапсового масла в присутствиикатализатора BaAl9O12 и высокая стабильность его работы. Однако непонятно какой выход, каких продуктов наблюдается при конверсии рапсового масла и влияет ли предварительная обработка катализатора на селективность процесса.
2. Из текста автореферата непонятно, были ли применены разработанные автором катализаторы для переработки реального растительного сырья или изучение предложенных катализаторов проводили только на модельных соединениях.

8. Из ФГБОУ ВПО Тверского государственного технического университета, от д.х.н., проф. Сульман Эсфирь Михайловны, содержит следующие замечания:

1. Из автореферата неясно, сохраняется ли структура и количество кислотно-основных центров барийсодержащего катализатора переэтерификации в процессе его использования в непрерывном процессе?
2. На мой взгляд, приведенные в автореферате результаты физико-химических исследований катализаторов гидродеоксигенации метиловых эфиров жирных кислот не в полной мере подтверждают предложенный механизм гидрогенолиза эфирных связей.

9. Из ФГБУН Института нефтехимического синтеза РАН, от д.х.н., проф. Цодикова Марка Вениаминовича и к.х.н. Чистякова Андрея Валерьевича, содержит следующие замечания:

1. Одной из задач работы, отмеченной в автореферате, было исследование кинетических закономерностей реакции гидродеоксигенации эфиров карбоновых кислот. Однако этот раздел в автореферате практически не изложен, в описании отсутствуют какие-либо кинетические параметры.
2. Из текста автореферата остается непонятным, по какой причине автор использовал в качестве модельного реагента этиловый эфир декановой кислоты, а не триглицерида жирных кислот.
3. По данным, представленным в автореферате, можно заключить, что вклад реакции гидродеоксигенации в образование продуктов не превышает 10%. Может следовало более корректно называть изучаемую реакцию «гидродекарбоксилирование»?

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается ее лидирующей позицией в области исследования различных процессов переработки растительных оксигенов; официальных оппонентов – их высокой квалификацией и значительным опытом работы в области кинетики и катализа.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложена интерпретация влияния содержания меди в составе катализатора гидродеоксигенации Ni-Cu/Al2O3 на конверсию эфиров жирных карбоновых кислот и на изменение селективности образования алканов с различной длиной цепи;

доказана зависимость активности Ni-Cu-Mo/Al2O3 катализатора в реакции гидродеоксигенации эфиров жирных карбоновых кислот от содержания молибдена в составе триметаллического катализатора и соотношения форм молибдена в различном состоянии окисления на его поверхности;

предложено объяснение потери активности катализатора, представляющего собой смешанный оксид бария и алюминия (гексаалюминат бария) в реакции переэтерификации рапсового масла метанолом в реакторе проточного типа;

Теоретическая значимость исследований обусловлена тем, что:

доказаны положения о закономерностях влияния состава катализаторов на основе никеля, модифицированных медью и молибденом Ni-Cu/Al2O3 и Ni-Cu-Mo/Al2O3 на фазовый состав и морфологию активного компонента катализатора и их активность в реакции гидродеоксигенации эфиров жирных карбоновых кислот;

изложены аргументы в пользу зависимости активности барий-алюминиевого смешанного оксида в реакции переэтерификации рапсового масла метанолом от содержания карбонатов бария на поверхности катализатора и взаимосвязи потери активности данного катализатора с уменьшением доли карбонатов бария на поверхности образца; применительно к проблематике диссертации эффективно использованы экспериментальные методики проведения реакции в реакторе проточного типа;

для измерения каталитической активности и определения кинетических параметров реакции, результативно применен комплекс современных физико-химических методов исследования катализаторов (РФА, в том числе *in situ,* РФЭС, ПЭМ ВР, ТПВ, низкотемпературная адсорбция азота, ТГА) и методов анализа органических смесей (хромато-масс-спектрометрический анализ, газовая хроматография);

предложена схема и основные маршруты превращения эфиров жирных карбоновых кислот в присутствии катализаторов Ni-Cu/Al2O3 и Ni-Cu-Mo/Al2O3, определены кинетические закономерности превращения этилового эфира декановой кислоты в присутствии катализатора Ni-Cu-Mo/Al2O3; доказано положение о влиянии содержания молибдена в состоянии окисления Mo4+ и Mo6+ на поверхности образца катализатора Ni-Cu-Mo/Al2O3 на его селективность к образованию алканов с различной длиной цепи в процессе гидродеоксигенации;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

представлены закономерности влияния модифицирования медью и молибденом катализаторов гидродеоксигенации на основе никеля на активность и селективность образования основных продуктов, а также основные кинетические закономерности, которые обладают фундаментальным значением для развития технологий получения топлив из растительной биомассы; определены причины дезактивации гексаалюмината бария в реакции переэтерификации рапсового масла в реакторе проточного типа, что может быть использовано при создании технологии получения биодизеля.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты исследования физико-химических свойств катализаторов получены с использованием комплекса широко известных физико-химических методов (РФА, в том числе *in situ,* РФЭС, ПЭМ ВР, ТПВ, низкотемпературная адсорбция азота); корректно определены условия проведения экспериментов;

теоретически обоснованный выбор катализаторов гидродеоксигенации на основе Ni и катализаторов переэтерификации на основе смешанных оксидов щелочных металлов согласуется с опубликованными в литературе данными по теме диссертации и подтверждается полученными экспериментальными результатами;

установлена согласованность полученных автором экспериментальных данных с результатами, представленными в литературе по соответствующей тематике;

Личный вклад соискателя состоит в участии в постановке задач, анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментов, получении и обработке исходных данных, обсуждении результатов, участии в подготовке статей к публикации и представлении результатов на различных конференциях, формулировке основных выводов.

Диссертация Кукушкина Р.Г. полностью соответствует требованиям к диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, изложенным в пункте 9 «Положения о присуждении ученых степеней».

На заседании 21.12.2016 диссертационный совет принял решение присудить Кукушкину Роману Геннадьевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 8 докторов наук по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ» рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 14, против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

академик РАН В.Н. Пармон

И.о. ученого секретаря

диссертационного совета,

д.х.н. А.Г. Степанов

21.12.2016