

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 01.11.2017 № 14

О присуждении Араповой Марине Васильевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и свойства Ni-содержащих катализаторов на основе сложных оксидов для процессов паровой конверсии этанола и глицерина» по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ», принята к защите 21.06.2017, протокол № 8 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 Арапова Марина Васильевна, 1990 года рождения, в 2012 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». В 2016 году соискатель окончила 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 катализаторов глубокого окисления 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, профессор Садыков Владислав Александрович, заведующий лабораторией катализаторов глубокого окисления

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Водянкина Ольга Владимировна, доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой физической и коллоидной химии, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических исследований Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»;

2. Синев Михаил Юрьевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ), в своем положительном заключении, подписанном Чернавским Петром Александровичем, доктором химических наук, профессором, ведущим научным сотрудником лаборатории катализа и газовой электрохимии, указала, что диссертация «Синтез и свойства Ni-содержащих катализаторов на основе сложных оксидов для процессов паровой конверсии этанола и глицерина» полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям, а ее автор, Арапова Марина Васильевна, заслуживает присвоения искомой степени.

Соискатель имеет 20 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 20, из них 15 тезисов докладов на конференциях и 5 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 10 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах составил 70%.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Arapova M. V., Pavlova S. N., Rogov V. A., Krieger T. A., Ishchenko A.V., Roger A.-C. Ni(Co)-Containing Catalysts Based on Perovskite-Like Ferrites for Steam Reforming of Ethanol // *Catalysis for Sustainable Energy*.—2014.-V.1.-P. 10-20.

2. Arapova M. V., Pavlova S. N., Larina T. V., Glazneva T.S., Rogov V. A., Krieger T. A., Sadykov V. A., Smorygo O., Parkhomenko K., Roger A.-C. Hydrogen and syngas production via ethanol steam reforming over supported nickelates // *Materials and Technologies for Energy Efficiency* / Ed. A. Mendes-Vilas. - Boca Raton, USA: Brown Walker Press, 2015. - P. 131-135.

3. Sadykov V. A., Pavlova S. N., Alikina G. M., Sazonova N. N., Mezentseva N. V., Arapova M. V., Rogov V. A., Krieger T. A., Ishchenko A. V., Gulyaev R. V., Zadesenets A. V., Roger A. C., Chan-Thaw C. E., Smorygo O. L. Perovskite-based Catalysts for Transformation of Natural Gas and Oxygenates into Syngas // *Perovskite: Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance* / Eds.: J. Zhang, H. Li. – InTech.Nova Science publishers – 2013. – P. 1-58.

4. Sadykov V. A., Chub O., Chesalov Yu., Mezentseva N., Pavlova S. N., Arapova M. V., Rogov V.A., Simonov M.N., Roger A.-C., Parkhomenko K., Van Veen A. C. Mechanism of ethanol steam reforming over Pt/(Ni+Ru)-promoted oxides by FTIRS in situ // *Topics in Catalysis*. 2016. – V. – 59. P. - 1332–1342.

5. Sadykov V., Mezentseva N., Simonov M., Smal E., Arapova M., Pavlova S., Fedorova Y., Chub O., Bobrova L., Kuzmin V., Ishchenko A., Krieger T., Roger A.-C., Parkhomenko K., Mirodatos C., Smorygo O., Ross J. Structured nanocomposite catalysts of biofuels transformation into syngas and hydrogen: Design and performance // *International Journal of Hydrogen Energy*. -2015. – V. 40. – I. 24. – P. 7511-7522.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», от д.х.н. Нараева В.Н., содержит следующие замечания:

1) При анализе результатов паровой конверсии этанола целесообразным было бы привести данные материального баланса, рассчитанного по всем продуктам, так как известно, что в результате паровой конверсии продуктами газовой фазы являются не только H_2 , CO и CO_2 , но также и CH_4 (стр. 8).

2) Интересно было бы выяснить причину укрупнения частиц металла для пропиточных образцов после проведения процесса (стр. 9, рис. 3).

3) Четвертая глава посвящена изучению катализаторов $mLn(Fe)_xNi_{0.9-x}Ru_{0.1}O_3/nMg-\gamma-Al_2O_3$ (стр. 11), но далее в тексте не упоминается о содержании железа в составе.

4) Интересно было бы исследовать поведение (активность) закоксованных каталитических систем после проведения процесса регенерации.

2. Из высшего учебного заведения Белорусского государственного университета, от д.х.н., проф. Панькова В.В., содержит следующие замечания:

1) Очень информативными являются приведенные в автореферате снимки просвечивающей микроскопии, показывающие многофазность. В этой связи можно было бы добавить к ним график элементного состава EDX анализа для различных фаз

2) Проводилось ли исследование структурированных (нанесенных на пеноподложки) катализаторов после реакции?

3) Возможно, автору стоило отметить в п.1. задач работы, какие именно редкоземельные элементы, а также допирующие металлы были выбраны в работе для получения перовскитов.

3. Из обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Института химии и химической технологии, от д.х.н., проф. Кузнецова Б.Н., не содержит замечаний.

4. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, от к.х.н. Найдено Е.С., содержит следующие замечания:

1) На стр. 4 автореферата автор дважды расшифровывает сокращения ПКЭ, ПКГ и ПККГ, хотя эти сокращения уже введены им на стр. 3.

2) В описании главы 2 на стр. 6 автореферата сказано, что «варьировали содержание магния и способ его нанесения», но, к сожалению, не указано, как именно их варьировали.

3) Из текста автореферата неясно время проведения конверсии для результатов, приведенных в таблице 1, стр.8.

4) В тексте автореферата присутствует ряд орфографических ошибок. Например, после принятых в системе СИ сокращений не ставятся точки при использовании их в середине предложения, а автор их поставил («атм», стр.6; «нм», стр.8; «с», стр. 3, стр. 13 и стр. 15). Кроме того, автор использует сокращение, не являющееся общепринятым («катров», стр. 10)

5. Из АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательского физико-химического института имени Л.Я. Карпова», от д.х.н., проф. Политовой Е.Д., не содержит замечаний.

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается ее лидирующей позицией в области исследований различных областей химии, включая такие разделы, как гетерогенный катализ, разработка перспективных каталитических процессов нефтехимического и органического синтеза, исследование механизмов синтеза твердых катализаторов и гетерогенных каталитических процессов с использованием современных физико-химических методов исследования; официальных оппонентов — их высокой квалификацией и значительным опытом работы в области гетерогенного катализа.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методика синтеза активных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов для процессов паровой и парокислородной конверсии этанола и глицерина;

предложена структурированная каталитическая система на основе $10\% \text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/6\% \text{Mg-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, нанесенного на пенометаллический Ni-Al носитель, обеспечивающая выход водорода 80-87% в реакциях парокислородной и паровой конверсии этанола в реальных смесях в пилотном реакторе в течение 40 ч;

доказано влияние лантаноида и переходного металла, а также метода получения и модифицирования катализатора на его активность, селективность и стабильность в реакциях паровой конверсии этанола и глицерина.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана перспективность использования нанесенных на оксид алюминия, модифицированный магнием, Ni-содержащих катализаторов на основе сложных оксидов редкоземельных металлов со структурой перовскита в реакциях паровой конверсии этанола, паровой/парокислородной конверсии глицерина;

установлена взаимосвязь между химическим составом и методом синтеза оксидных предшественников и их структурными, текстурными и окислительно-восстановительными свойствами, а также между свойствами предшественников и активностью и стабильностью катализаторов;

применительно к проблематике диссертации результативно **использованы** методы исследования структурных и текстурных характеристик синтезированных катализаторов и их предшественников (физическая адсорбция N_2 при температуре жидкого азота, рентгенофазовый анализ, температурно-программированное восстановление водородом, инфракрасная спектроскопия адсорбированного CO, электронная спектроскопия диффузного отражения, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, температурно-программированное восстановление водородом и этанолом), метод полимерных органических предшественников для синтеза замещенных ферритов редкоземельных металлов, а также результативно **применены** методики каталитических испытаний в проточных реакторах и анализа продуктов реакций (газовая хроматография).

изучено влияние количества и метода введения магния, а также количества и химического состава наносимого предшественника на кислотные свойства поверхности носителя и состояние активного компонента.

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

разработаны устойчивые к зауглероживанию катализаторы, обладающие высокой активностью в реакциях паровой конверсии этанола и глицерина при температуре 650 °С с выходом водорода 88-90% при конверсии кислородсодержащих углеводородов выше 96% и сохраняющие эффективность не менее 7 часов;

на примере 10%LaNi_{0.9}Ru_{0.1}O₃/6%Mg-γ-Al₂O₃, нанесенного на пеноносители различного состава, **доказана** эффективность использования разработанных катализаторов в реакциях парокислородной и паровой конверсии этанола в реальных смесях (концентрация этанола 30%) в пилотном реакторе в течение 40 часов при температуре 850 °С с выходом водорода 80-87%.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на высокоточном оборудовании с использованием большого ряда современных методов исследования (физическая адсорбция N₂ при температуре жидкого азота, рентгенофазовый анализ, температурно-программированное восстановление водородом, инфракрасная спектроскопия адсорбированного СО, электронная спектроскопия диффузного отражения, гентгенфотозлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, температурно-программированное восстановление этанолом), выполнены необходимые калибровки, корректно определены условия проведения экспериментов и обоснованно выбраны объекты исследований, полученные результаты проверены на воспроизводимость;

выводы и заключения диссертации базируются на фундаментальных законах химической кинетики и катализа, основах приготовления катализаторов, а также современных представлениях структурной и неорганической химии; согласуются с предложенными ранее гипотезами относительно активности никельсодержащих катализаторов и увеличении стабильности катализаторов, нанесенных на основные оксиды;

идея проведенного **исследования** базируется на комплексном анализе литературы: систематизации и обобщении имеющихся данных о катализаторах процессов паровой конверсии кислородсодержащих углеводородов, их особенностях и недостатках, а также о методах увеличения активности и стабильности таких катализаторов;

в работе **использованы** в качестве катализаторов процессов паровой и парокислородной конверсии этанола и глицерина Ni-содержащие катализаторы на основе сложных оксидов, не исследованные ранее в данных реакциях; эффективность применения перовскитов в качестве предшественников катализаторов была показана в литературе на примере реакции конверсии метана; исследованию никельсодержащих

катализаторов на традиционных носителях (оксид алюминия, алюмосиликаты и др.) в литературе посвящено много работ;

использованы современные методики проведения экспериментов и обработки полученных результатов.

Личный вклад соискателя состоит в участии в постановке цели и задач, решаемых в рамках представляемой работы, синтезе катализаторов и их исследовании в реакции паровой и парокислородной конверсии глицерина, обработке и анализе результатов исследований катализаторов в реакции паровой конверсии этанола, обработке и обсуждении данных, полученных физико-химическими методами. Автор также самостоятельно осуществлял все необходимые подготовительные и вспомогательные операции, принимал участие в написании статей, представлял полученные данные на конференциях, осуществлял сбор и обработку литературных данных в соответствии с темой исследований.

Диссертация Араповой М.В. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата наук в п.9 «Положения о присуждении ученых степеней».

На заседании 01.11.2017 диссертационный совет принял решение присудить Араповой Марине Васильевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 8 докторов наук по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ» рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за – 16, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета, д.х.н.

Б.С. Бальжинимаев

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.х.н.

О.Н. Мартянов

01.11.2017