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 23.11.2016 № 19

О присуждении Смирнову Андрею Анатольевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Гидродеоксигенация модельных соединений продуктов переработки растительного сырья в присутствии катализаторов на основе Ni‑содержащих сплавов и карбидов» по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ», принята к защите 29.06.2016, 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 Смирнов Андрей Анатольевич, 1989 года рождения, в 2012 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Новосибирский государственный университет. В 2016 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.

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 – кандидат химических наук, Хромова Софья Александровна, старший научный сотрудник лаборатории каталитических процессов переработки возобновляемого сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Волчо Константин Петрович, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории физиологически активных веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук;

2. Огиенко Андрей Геннадьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории клатратных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

 Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, 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 «Гидродеоксигенация модельных соединений продуктов переработки растительного сырья в присутствии катализаторов на основе Ni-содержащих сплавов и карбидов» полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям, а ее автор, Смирнов Андрей Анатольевич, заслуживает присвоения искомой степени.

Соискатель имеет 22 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 16, из них 12 тезисов докладов на конференциях, работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, 4. Общий объём публикаций соискателя составляет приблизительно 8 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах составил 70%.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Смирнов А.А., Хромова С.А., Булавченко О.А., Каичев В.В., Сараев А.А., Решетников С.И., Быкова М.В., Трусов Л.И., Яковлев В.А. Влияние соотношения Ni/Cu на состав и каталитические свойства никельмедного сплава в реакции гидродеоксигенации анизола // Кинетика и катализ. – 2014. – Т.55. – №1. – С.72-81.
2. Khromova S.A., Smirnov A.A., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Kaichev V.V., Reshetnikov S.I., Yakovlev V.A. Anisole Hydrodeoxygenation over Ni–Cu Bimetallic Catalysts: The Effect of Ni/Cu Ratio on Selectivity // Applied Catalysis A: General. – 2014. – V.470. – P.261–270.
3. Smirnov A.A., Khromova S.A., Ermakov D.Yu., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Aleksandrov P.V., Kaichev V.V., Yakovlev V.A. The Composition of Ni-Mo Phases Obtained by NiMoOx-SiO2 Reduction and Their Catalytic Properties in Anisole Hydrogenation // Applied Catalysis A: General. – 2016. – V.514. – P.224–234.
4. Булавченко О.А., Смирнов А.А., Хромова С.А., Винокуров З.С., Ищенко А.В., Яковлев В.А., Цыбуля С.В., Рентгенографическое исследование в условиях in situ процесса восстановления водородом NiMoO4-SiO2 // Журнал структурной химии. – 2016. - Т.57. – №5. – С. 993-999.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Казанского национального исследовательского технологического университета, от доктора технических наук, профессора Башкирова В.Н., содержит следующее замечание:

1. Учитывалось ли наличие в реальной бионефти ионов металлов, которые могут оказывать влияние на катализ исследуемых процессов?

2. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, от кандидата химических наук Дубцова С.Н., содержит следующие замечания:

1. В автореферате представлены данные об исследовании стабильности на выщелачивание NiMoOx‑SiO2 катализатора, но отсутствуют соответствующие результаты для NiCu-SiO2 и NiMoC-SiO2 систем.
2. Имеется некоторое несоответствие в четвертой главе автореферата, касающейся изучению NiMoOx системы. Так, на рисунке 2 «Схема восстановления катализатора NiMoOx-SiO2» на последней стадии восстановления указан сплав состава Ni0.79Mo0.21, тогда как в тексте указан состав Ni0.70Mo0.30.

3. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, от кандидата химических наук, Карповой Т.Р., содержит следующие замечания:

1) В тексте автореферата не указано соотношение Ni:Mo для катализатора NiMoOx-SiO2, для которого изучали влияние температуры восстановления на состав активного компонента и каталитическую активность в реакции гидродеоксигенации анизола.

2) Почему значения удельной активности в реакции ГДО этилкапрата зависят от содержания фазы Ni-Mo-C в катализаторах, а в реакции ГДО анизола – от содержания никеля?

3) При описании рис. 5 автор указывает, что селективность реакции по маршруту гидродеоксигенации не зависит от содержания никеля в биметаллических карбидных образцах. Но судя по данным рис. 5 это утверждение справедливо только в случае использования в качестве модельного сырья анизола. С чем это связано?

4) Из текста автореферата не ясно, сравнивали ли каталитические свойства (активность, селективность, степень гидродеоксигенации) разработанных катализаторов с промышленными сульфидными катализаторами гидроочистки.

4. Из Университета Або Академи, г. Турку, Финляндия, от доктора химических наук, профессора Мурзина Д.Ю., содержит следующее замечание:

1) Все кинетические модели имеют формальный характер и не учитывают адсорбцию реагентов на поверхности. Автор использует терминологию маршрутов реакции в произвольном виде, а не в том, которая разработана М.И.Темкиным в рамках теории сложных реакций.

5. Из Новосибирского национального исследовательского государственного университета, от кандидата химических наук, Стопорева А.С., содержит следующее замечание:

1) Проводилось ли изучение активности и селективности представленных в работе катализаторов в смесях модельных соединений или на реальных объектах и каково влияние добавки других компонентов на данные параметры?

6. Из Института физической химии им. Л.В. Писаржевского Национальной академии наук Украины, г. Киев, от член-корреспондента Стрижака П.Е. и кандидата химических наук Калишина Е.Ю., содержит следующие замечания:

1) Исходя из текста автореферата не понятно в соответствии с какими различными кинетическими схемами рассчитывались константы скорости реакций, а также на основании каких критериев делался отбор выбранных констант скоростей и маршрутов реакции.

2) В тексте автореферата желательно было бы обосновать выбор анизола и этилкапрата в качестве модельных соединений продуктов переработки растительного сырья.

3) Из текста автореферата непонятно, были ли применены разработанные автором катализаторы для переработки растительного сырья.

Все отзывы положительные.

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

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложены подходы к синтезу никельсодержащих катализаторов гидрооблагораживания с высоким содержанием активного компонента на основе биметаллических сплавов и карбидов, исследованных в процессах гидрирования и гидродеоксигенации модельных соединений - анизола или этилкапрата;

установлен состав активного компонента восстановленных NiCu-SiO2 катализаторов в зависимости от содержания никеля в образце;

на основании исследования влияния температуры восстановления NiMo оксидного предшественника на формирование фазового состава предложена формальная схема восстановления катализатора водородом в интервале температур 300-750 °С;

доказано наличие закономерностей, связывающих активность и селективность исследуемых катализаторов с их физико-химическими свойствами в процессах удаления кислорода.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны положения о закономерностях формирования активных фаз катализаторов на основе биметаллических NiCu, NiMo сплавов и NiMo карбидов и их влиянии на каталитические свойства в процессе гидродеоксигенации кислородсодержащих соединений – продуктов переработки растительного сырья на примере анизола и этилкапрата

применительно к проблематике диссертации эффективно использованы методы синтеза катализаторов, экспериментальные методики их тестирования в процессах гидрооблагораживания модельных соединений, физико-химические методы исследования фазового состава и текстурных характеристик катализаторов (РФА, РФЭС, ТПВ низкотемпературная адсорбция азота, адсорбция CO, элементный анализ HCNS-O) и методы анализа органических смесей (хромато-масс-спектрометрический анализ, газовая хроматография);

предложены основные маршруты протекания превращения кислородсодержащих модельных соединений в присутствии исследуемых катализаторов

доказаны положения об участии углеродсодержащих частиц в качестве ключевых активных центров в превращении этилкапрата и никельсодержащих частиц сплавов и карбидов в качестве активных центров в гидродеоксигенации анизола;

доказано влияние состава NiCu и карбидных NiMo катализаторов на количество углеродных отложений на их поверхности и влияние температуры восстановления оксидного NiMo предшественника на коррозионную стойкость катализатора.

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

установленные закономерности влияния состава Ni-содержащих катализаторов на их каталитические свойства могут быть использованы при создании промышленного катализатора гидродеоксигенации, удовлетворяющего требованиям, предъявляемым к таким каталитическим системам.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты исследования физико-химических свойств катализаторов и их активности в целевых процессах получены с использованием современных методов исследования на сертифицированном оборудовании, обоснованно выбраны объекты исследования и условия проведения каталитических испытаний;

теоретически обоснованный выбор катализаторов на основе Ni‑содержащих сплавов и карбидов согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации и подтверждается полученными экспериментальными результатами;

идея базируется на обобщении ранее полученных данных о типах катализаторов, применявшихся в гидрооблагораживании бионефти и ее модельных соединений;

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

использована обоснованная совокупность объектов и методов исследования.

Личный вклад соискателя состоит в:

анализе литературы по направлению исследования, участии в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, синтезе катализаторов, проведении основных экспериментов и обработке результатов, участии в интерпретации полученных данных и подготовке к публикации статей.

Диссертация Смирнова А.А. полностью соответствует требованиям к диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

На заседании 23.11.2016 диссертационный совет принял решение присудить Смирнову Андрею Анатольевичу 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 9 докторов наук по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ» рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 16, против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Зам. председателя диссертационного совета,

д.х.н. Б.С. Бальжинимаев

И.о. ученого секретаря

диссертационного совета,

д.х.н. С.Ф. Тихов

23.11.2016

Подписи Бальжинимаева Б.С. и

Тихова С.Ф. заверяю

Ученый секретарь Института катализа

д.х.н., профессор РАН Д.В. Козлов