

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 003.012.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 23.10.2019 № 17

О присуждении Конищевой Маргарите Вячеславовне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Избирательное метанирование СО в присутствии СО₂ на нанесенных Fe-, Co- и Ni/CeO₂ катализаторах» по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ» принята к защите 19.06.2019 (протокол заседания № 11) диссертационным советом Д 003.012.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность Минобрнауки России, 630090, г.Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета от 02.11.2012 № 714/нк.

Соискатель Конищева Маргарита Вячеславовна, 1992 года рождения, в 2015 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». В 2019 году соискатель окончила очную аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,

ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в лаборатории каталитических процессов в топливных элементах Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Собянин Владимир Александрович, главный научный сотрудник лаборатории каталитических процессов в топливных элементах Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Аншиц Александр Георгиевич, доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией каталитических превращений маленьких молекул Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»;
2. Чистяков Андрей Валерьевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории №12 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН), г. Черноголовка, в своем положительном заключении,

подписанном Добровольским Юрием Анатольевичем, доктором химических наук, профессором, руководителем Центра компетенции НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при ИПХФ РАН, указала, что «Полученные в работе результаты интересны научно-исследовательским и промышленным организациям, занимающимся каталитической конверсией газов: ИПХФ РАН, ИНХС РАН, МГУ, ИФТТ РАН, ООО "ТОПАЗ", группа компаний "ИнЭнерджи" и другие... Диссертация «Избирательное метанирование СО в присутствии СО₂ на нанесенных Fe-, Co- и Ni/CeO₂ катализаторах» соответствует требованиям п. 9-14 Постановления правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.15- – «Кинетика и катализ», а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.»

Соискатель имеет 20 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 16 работ, из них 10 тезисов докладов на конференциях и 6 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 7 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах составил 75%.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1) Konishcheva M.V., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Zyryanova M.M., Pakharukova V.P., Simonov P.A., Sobyenin V.A. Selective CO methanation in H₂-rich stream over Ni-, Co- and Fe/CeO₂ : Effect of metal and precursor nature // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015.– V. 40.– № 40.– 14058-14063.

2) Konishcheva M. V., Potemkin D.I., Badmaev S.D., Snytnikov P. V., Paukshtis E.A., Sobyenin V.A., Parmon V.N. On the mechanism of CO and CO₂ methanation over Ni/CeO₂ catalysts // Topics in Catalysis. – 2016.– V. 59.– P. 1424–1430.

3) Konishcheva M. V., Potemkin D.I., Snytnikov P. V., Pakharukova V.P., Sobyenin

V.A. Preferential methanation of CO using halogen-doped (F, Cl, Br) ceria-supported nickel catalysts // *Energy Technology*. – 2017. – V. 5. – P. 1522–1525.

4) Konishcheva M. V., Potemkin D.I., Snytnikov P. V., Stonkus O.A., Belyaev V.D., Sobyenin V.A. The insights into chlorine doping effect on performance of ceria supported nickel catalysts for selective CO methanation // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – V. 221. – P. 413–421.

5) Konishcheva M. V., Snytnikov P. V., Rogozhnikov V.N., Salanov A.N., Potemkin D.I., Sobyenin V.A. Structured Ni(Cl)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl wire mesh catalyst for selective CO methanation // *Catalysis Communications*. – 2019. – V. 118. – P. 25–29.

6) Konishcheva M. V., Potemkin D.I., Snytnikov P. V., Sobyenin V.A. The influence of CO, CO₂ and H₂O on selective CO methanation over Ni(Cl)/CeO₂ catalyst: On the way to formic acid derived CO-free hydrogen // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – P. 9978–9986.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского» от кандидата химических наук, доцента Булучевского Е.А., содержит следующие замечания:

1). Из текста автореферата не ясно, чем обусловлен выбор носителя. Почему использовали CeO₂, а не более традиционные носители для Ni-содержащих катализаторов метанирования, такие как Al₂O₃, ZrO₂, MgO?

2). Устойчивость активного компонента никельсодержащих катализаторов к агломерации на воздухе является важной характеристикой данных систем. Проводилось ли исследование влияние воздуха на активность полученных катализаторов избирательного метанирования CO?

3). В главе III было показано, что только Ni/CeO₂ катализатор, полученный из хлоридного предшественника, обеспечивает глубокую очистку риформата от CO с высокой селективностью ($S_{CO} > 70\%$). Однако

для приготовления структурированного катализатора $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ использовали смесь никелевых солей – хлорида и нитрата. С чем это связано?

2. Из АО «Группа компаний ИнЭнерджи», ООО «Кератех» от кандидата технических наук Голодницкого А.Э., содержит замечание:

1). Еще большую практическую ценность работа могла приобрести, если бы диссертант не ограничился рассмотрением в качестве структурного носителя фехральной сетки, а провел бы исследования и на иных структурированных носителях (пене, микроканальном реакторе), предпочтительных для использования в ряде практических приложений.

3. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти СО РАН от доктора химических наук, профессора Восмерикова А.В., содержит следующие замечания:

1). Чем продиктован выбор в качестве носителя активного компонента именно CeO_2 ? Каковы его преимущества перед углеродными носителями?

2). Чем руководствовался автор при выборе прекурсоров активного компонента, используя, наряду с нитратами, еще и хлориды и бромиды? Каковы для этого были предпосылки?

3). На стр. 7 автореферата указано: «Для катализаторов Ni/CeO_2 , $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$, Co/CeO_2 и $\text{Co}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ также были обнаружены пики Ni^0 и Co^0 . Какой характер связывания Ni^0 и Co^0 с носителем и влияют ли они на протекания процесса? Остаются ли металлы в катализаторах после реакции метанирования?

4). Стр. 12: Почему хемосорбция CO на $\text{Ni}(\text{Br}^*)/\text{CeO}_2$ не происходит?

5). На стр.12 автореферата говорится о том, что «... что фтор не блокирует поверхность Ni и CeO_2 , бром полностью блокирует поверхности Ni и CeO_2 , а хлор блокирует поверхность только CeO_2 ». Как можно объяснить такой различный эффект действия галогенов?

4. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук от кандидата химических наук Еделева М.В. (без замечаний).

5. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» от доктора химических наук, доцента Емельянова В.А., содержит следующие замечания:

- 1). Почему в качестве носителя был выбран CeO_2 ?
- 2). Известно, что металлы платиновой группы (родий и рутений) также активны в реакции метанирования CO . Проводилось ли сравнение Fe -, Co - и Ni/CeO_2 катализаторов с Rh - и Ru -содержащими катализаторами?

6. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» от доктора химических наук, доцента Пичугиной Д.А, содержит следующие замечание:

- 1). Используя кинетические параметры протекания реакции раздельного метанирования CO и CO_2 , предложена модель протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате. Однако неясно, насколько точно описывает полученная модель совместное протекание реакций метанирования CO и CO_2 .

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается ее лидирующей позицией в исследовании топливных элементов; официальных оппонентов – их высокой квалификацией и значительным опытом работы в области кинетики и катализа, в частности, в области исследования гетерогенных каталитических реакций.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложены высокоэффективные хлорсодержащие Ni/CeO_2 катализаторы для проведения реакции избирательного метанирования CO для глубокой очистки водородсодержащего газа от CO ;

изучено влияние природы металла (Fe , Co , Ni) и предшественника активного

компонента на активность и селективность катализаторов в реакции метанирования оксидов углерода;

обнаружено, что Fe- и Co-содержащие катализаторы являются не эффективными в реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO₂ в водородсодержащей смеси;

доказано, что модификация поверхности катализатора Ni/CeO₂ хлором приводит к повышению селективности по CO в реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO₂ в водородсодержащей смеси;

предложен механизм протекания реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO₂ на Ni/CeO₂ и Ni(Cl)/CeO₂ катализаторах;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

изложены результаты систематического исследования закономерностей протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате на Fe-, Co- и Ni/CeO₂ катализаторах;

установлена взаимосвязь между химической природой активного компонента и структурой Fe-, Co- и Ni/CeO₂ катализаторов и их каталитической активностью и селективностью в отношении реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO₂ в водородсодержащей смеси;

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

- определены оптимальные условия проведения реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO₂ водородсодержащей смеси;

предложено использовать полученные результаты для разработки блочного структурированного катализатора избирательного метанирования CO для глубокой очистки водородсодержащего газа от CO для питания энергоустановок на основе низкотемпературных топливных элементов с протон-обменной мембраной;

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с использованием комплекса современных физико-химических методов, включающего измерение удельной поверхности, инфракрасную спектроскопию, рентгенофазовый анализ, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, хемосорбцию CO, просвечивающую

электронную микроскопию высокого разрешения, сканирующую электронную микроскопию в режиме темного поля на больших углах и энерго-дисперсионный рентгеновский микроанализ. В результате осуществления каталитических испытаний корректно определены условия проведения экспериментов и обоснованно выбраны объекты исследования;

теория, на базе которой делаются основные выводы и заключения диссертации, построена на предложенных ранее гипотезах относительно состава и структуры катализаторов избирательного метанирования СО и подтверждается полученными экспериментальными данными;

идея проведенного исследования базируется на обзоре и тщательном анализе литературы: систематизации и обобщении данных по использованию гетерогенных катализаторов в реакции избирательного метанирования СО;

корректно использованы результаты, полученные ранее другими авторами, которые процитированы в данной работе;

установлена согласованность полученных автором экспериментальных данных с результатами, представленными в литературе.

использованы современные методики проведения экспериментов и обработки полученных результатов.

Личный вклад соискателя состоит в: участии в постановке задач, анализе имеющихся литературных данных, непосредственном проведении экспериментов, обработке, интерпретации и обобщении полученных данных, а также в апробации результатов и подготовке публикаций по выполненной работе.

Диссертация Конищевой М.В. полностью соответствует требованиям к диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней. Данная научно-квалификационная работа содержит решение практически значимой научной задачи глубокой очистки водородсодержащей смеси методом каталитической реакции избирательного метанирования СО в присутствии СО₂ в водородсодержащей смеси. Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение.

На заседании 23.10.2019 диссертационный совет принял решение присудить Конищевой Маргарите Вячеславовне 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.

Председатель

диссертационного совета, академик

В.Н. Пармон

И.о. ученого секретаря

диссертационного совета, д.х.н.

О.Н. Мартьянов

23.10.2019