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 ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело №_____

решение диссертационного совета от 23.12.20 № 17

О присуждении Снытникову Павлу Валерьевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Каталитическая очистка водородсодержащих смесей методами избирательного окисления и метанирования монооксида углерода» по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ» принята к защите 02.09.2020 (протокол заседания № 9) диссертационным советом Д003.012.01, 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 Снытников Павел Валерьевич, 1979 года рождения, в 2004 году защитил диссертацию на соискание степени кандидата химических наук «Каталитическое окисление СО в водородосодержащих смесях» в диссертационном совете К 003.012.01, созданном на базе Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. Работает в должности старшего научного сотрудника 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 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Официальные оппоненты:

1. Максимов Антон Львович, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, директор;
2. Пичугина Дарья Александровна, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доцент Химического факультета;
3. Чесноков Николай Васильевич, доктор химических наук, доцент, Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", заместитель директора по научной работе

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН), в своем положительном отзыве, утвержденном заместителем директора ИПХФ РАН, доктором химических наук Э.Р. Бадамшиной, подготовленном и подписанном главным научным сотрудником центра компетенций НТИ ИПХФ РАН, доктором химических наук Золотухиной Екатериной Викторовной и руководителем Центра компетенций НТИ ИПХФ РАН, доктором химических наук, профессором Добровольским Юрием Анатольевичем, указала, что:

«Диссертационная работа П.В. Снытникова может быть оценена как законченный научный труд, в котором решена важная научная проблема в области кинетики и катализа – получены высокоэффективные и селективные катализаторы для глубокой очистки водородсодержащих газовых смесей от монооксида углерода до уровня ниже 10 ppm, представляющая собой одну из актуальных задач для развития водородной энергетики. Представленная научная квалификационная работа выполнена на высоком профессиональном уровне. Полученные в диссертации результаты полностью отвечают поставленным целям и задачам. Работу отличают использование разнообразных экспериментальных методов, привлечение современных представлений для интерпретации полученных экспериментальных данных и результатов расчетов.

<…> Диссертационная работа Снытникова Павла Валерьевича «Каталитическая очистка водородсодержащих смесей методами избирательного окисления и метанирования монооксида углерода», удовлетворяет всем требованиям п.п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, паспорту специальности в пп. 3, 5 и 6, а ее автор, Павел Валерьевич Снытников, заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ (химические науки).»

Соискатель имеет 135 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 32 работы, из них 24 статьи (общим объемом 22 печатных листа), изданные в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science и Scopus. Также по теме диссертации опубликовано 8 патентов Российской Федерации. Недостоверные сведения об опубликованных работах отсутствуют.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Snytnikov, P. V., Popova, M. M., Men, Y., Rebrov, E. V., Kolb, G., Hessel, V., Schouten, J. C., Sobyanin, V. A. Preferential CO oxidation over a copper-cerium oxide catalyst in a microchannel reactor // Applied Catalysis A: General. – 2008. – Vol. 350. – N 1. -P. 53-62.

2. Попова, М. М., Снытников, П. В., Амосов, Ю. И., Веньяминов, С. А., Голосман, Е. З., Собянин, В. А. Избирательное метанирование CO в присутствии CO_2 в водородсодержащих смесях на никелевых катализаторах // Кинетика и Катализ. – 2010. – Т. 51. – N 6. – С. 938–944.

3. Snytnikov, P. V., Potemkin, D. I., Rebrov, E. V., Sobyanin, V. A., Hessel, V., Schouten, J. C. Design, scale-out, and operation of a microchannel reactor with a Cu/CeO_{2-x} catalytic coating for preferential CO oxidation // Chemical Engineering Journal. – 2010. – Vol. 160. – N 3. - P 923-929.

4. Potemkin, D. I., Snytnikov, P. V., Belyaev, V. D., Sobyanin, V. A. Preferential CO oxidation over $Cu/CeO_{2–x}$ catalyst: Internal mass transport limitation // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 176–177. – P. 165–171.

5. Zyryanova, M. M., Snytnikov, P. V., Amosov, Y. I., Kuzmin, V. A., Kirillov, V. A., Sobyanin, V. A. Design, scale-out, and operation of a preferential CO methanation reactor with a nickel–ceria catalyst // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 176–177. – P. 106–113.

6. Potemkin, D. I., Filatov, E. Y., Zadesenets, A. V., Snytnikov, P. V., Shubin, Y. V., Sobyanin, V. A. Preferential CO oxidation over bimetallic Pt-Co catalysts prepared via double complex salt decomposition // Chemical Engineering Journal. – 2012. – Vol. 207–208. - P. 683-689.

7. Zyryanova, M. M., Snytnikov, P. V., Gulyaev, R.V., Amosov, Yu.I., Boronin, A.I., Sobyanin, V.A. Performance of Ni/CeO_2 catalysts for selective CO methanation in hydrogen-rich gas // Chemical Engineering Journal. – 2014. – Vol. 238. P. 189-197.

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

9. Konishcheva, M. V., Snytnikov, P. V., Rogozhnikov, V. N., Salanov, A. N., Potemkin, D. I., Sobyanin, V. A. Structured $Ni(Cl)/CeO_2/\eta\text{-}Al_2O_3$/FeCrAl wire mesh catalyst for selective CO methanation. // Catalysis Communications. – 2019. – Vol. 118. – P. 25–29.

В вышеперечисленных работах представлены результаты исследований, объединившие разработку методов синтеза эффективных катализаторов, установление взаимосвязи структуры, активности и селективности реакций избирательного окисления и метанирования монооксида углерода, разработку оригинальных методик приготовления структурированных катализаторов для глубокой очистки реформата от монооксида углерода и проведение испытаний, подтвердивших возможность получения водородсодержащего газа для питания протонобменных мембранных топливных элементов. Вклад соискателя при написании публикаций составляет более 80%.

На диссертацию и автореферат поступило 10 отзывов, все положительные.

1. Из Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук от доктора химических наук, профессора РАН А.Р. Туктарова и доктора физико-математических наук, доцента И.М. Губайдуллина, содержит замечания:

- Третий пункт задач исследования включает в себя проведение математического моделирования работы реакторов, что в ходе работы было проведено. Однако, в автореферате отсутствует сама математическая модель реактора, ее описание, допущения, уравнения математического описания. В пункте «Методология и методы исследования» так же следовало включить методы построения математической и кинетической модели;
- Чем вызван характер кривых 1,2,3 на рисунке 2а (сначала падение, а затем возрастание), а также отсутствие корреляции с рисунком 2б?
- В данной рецензируемой работе определены оптимальные условия, при которых в реакторах достигается снижение концентрации CO, а также определена оптимальная толщина слоя оксидного медно-цериевого катализатора на стенках микроканалов, однако не сказано, какой метод оптимизации был использован, каковы критерии оптимальности.

2. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела Российской академии наук от доктора физико-

математических наук С.И.Бредихина и кандидата химических наук В.В. Хартона, содержит замечание:

- К некоторым незначительным недостаткам работы относится недостаточное внимание к возможным противоречиям с литературными данными по оксидной системе CeO_2-CuO (Глава 3), значительная часть которых показывает крайне ограниченную область образования твердых растворов. Кроме того, большего внимания могут заслуживать вопросы стабильности оксихлорида CeOCl во влажных атмосферах (Глава 5). Вместе с тем, такие оценки выходят за рамки основных задач диссертационной работы.

3. Из федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» от доктора химических наук В.Ю. Долуды, содержит замечания:

- На стр. 17 автореферата автор отмечает «разработанный способ нанесения оксидных медно-цериевых катализаторов на стенки каналов микроструктурированных реакторов позволяет получать покрытия, которые были устойчивы к механическим воздействиям и оставались стабильными в условиях протекания реакции избирательного окисления CO в реформате». Однако в автореферат не включены данные о изменении скорости трансформации CO при долгосрочном использовании катализатора. Также возникает вопрос о зависимости скорости трансформации CO в микрореакторе от толщины нанесенного слоя катализатора?
- В настоящее время широко известно о взаимодействии никеля с CO и возможности свободного переноса металла по поверхности катализатора, с изменением как структурных, так и морфологических свойств катализатора, в связи с чем возникает вопрос, были ли исследованы физико-химические аспекты деградации поверхности никелевых катализаторов и чем была обеспечена их стабильность в реакционных условиях.
- Была ли исследована, в рамках проведенной работы, зависимость скорости трансформации CO от дисперсности синтезированных каталитических систем?

4. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,

доктора химических наук М.В.Патракеева, содержит замечания:

- На стр. 16 автореферата говорится об образовании наночастиц твердого раствора $Pt_{0,5}Co_{0,5}$. Платина и медь имеют разную кристаллическую структуру. На основе какой структуры формируется твердый раствор?
- Согласно рисунку 2(а) на стр. 17 автореферата, где представлены температурные зависимости выходной концентрации CO при избирательном окислении на катализаторе 2,6мас.%$Pt_{0,5}Co_{0,5}/SiO_2$, выходная концентрация CO быстро растет при температуре выше 100 оС. С чем связан эффект повышения температуры?
- Катализатор $10Ni(Cl_{0,12})/CeO_2$, показавший себя наиболее эффективным в реакции избирательного метанирования CO, продемонстрировал стабильную работу в течение ~100 часов, что в сотни раз меньше реальных сроков работы катализаторов. Может ли оксихлорид церия на поверхности CeO_2 быть достаточно стабильным к процессам гидролиза, чтобы данный катализатор в условиях работы реальной установки имел достаточный ресурс?

5. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, от доктора химических наук, профессора С.В. Коренева и кандидата химических наук А.В. Задесенца, содержит замечания:

- Стр.19: Не указано, каким образом были подтверждены независимости параллельность реакций окисления H_2 и CO.
- Стр.23: Из представленных в табл. 1 данных не ясно, проводилось ли восстановление нанесенного никеля(II) в отдельном эксперименте или в ходе реакции, аналогично указанному на стр. 22 и 4) процессу.

6. Из Общества с ограниченной ответственностью «ИнЭнерджи», от кандидата технических наук А.Э. Голодницкого, содержит замечание:

- Еще большую практическую ценность работа могла приобрести, если бы диссертант большее внимание уделил рассмотрению влияния возможных побочных реакций на изученных катализаторах в исследуемых системах.

7. Из Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов», от доктора

химических наук, профессора Ю.М. Серова, содержит замечания:

- На стр. 17 автореферата автор приводит пример протекания избирательного окисления CO на 2,6 мас.%$Pt_{0,5}Co_{0,5}/SiO_2$ катализаторе в реакционных смесях различного состава (рисунок 2а). С чем связан резкий подъем в содержании CO в высокотемпературных областях каталитического процесса?
- Имеющиеся в публикациях автора исследования о побочно протекающих реакциях, не нашли отражения, в полном объеме, в диссертационной работе.

8. Из Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", от доктора химических наук, профессора А.Г. Аншица, содержит замечание:

- В работе показано, что $Au_{0,4}Cu_{0,6}/CeO_2$ и $Pt_{0,5}Co_{0,5}/SiO_2$ являются высокоэффективными катализаторами в реакции избирательного окисления CO в реформате. Для 2,6 мас.%$Pt_{0,5}Co_{0,5}/SiO_2$ в автореферате приведены каталитические свойства (рис.2) и распределение частиц активного компонента по размеру после реакции (рис.1), а для самого эффективного катализатора 5мас.% $Au_{0,4}Cu_{0,6}/CeO_2$ такая информация отсутствует. Это затрудняет количественную оценку преимущества одной из этих систем в конкретных условиях проведения процесса.

9. Из Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», от доктора физико-математических наук, доцента И.А. Курзиной, содержит замечание:

- В работе получено большое количество биметаллических катализаторов различного состава на основе золота, меди, платины. Однако остаются до конца не выясненными особенности структуры биметаллических частиц, взаимное расположение атомов в частицах, возможность образования дефектов в структуре частиц при встраивании атомов металла в решетку второго металла; каким образом формирование дефектов может отразиться на

каталитические процессы.

10. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, от доктора химических наук Д.И. Бронина и кандидата химических наук А.В. Кузьмина, без замечаний.

Диссертационный совет решил, что на все поступившие замечания Снытников Павел Валерьевич дал полные ответы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их квалификацией в области кинетики и катализа. Оппонент д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН Максимов Антон Львович является высококвалифицированным специалистом в области исследования реакций с участием синтез-газа и водородсодержащих смесей, каталитических процессов для водородной энергетики. Оппонент д.х.н., доцент Пичугина Дарья Александровна является высококвалифицированным специалистом в области математического моделирования, квантово-химических расчетов реакции очистки водородсодержащих смесей от монооксида углерода методом избирательного окисления CO. Оппонент д.х.н., доцент Чесноков Николай Васильевич является высококвалифицированным специалистом в области исследования каталитических процессов окисления и гидрирования на нанесенных металлических и оксидных катализаторах. Выбор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук в качестве ведущей организации обусловлен тем, что коллектив центра компетенций национальной технологической инициативы ИПХФ РАН представлен широко известными в России и за рубежом высококвалифицированными специалистами в области технологий водородной энергетики, в том числе технологий создания и исследования низкотемпературных протонобменных топливных элементов, технологий подготовки топлива (водорода и водородсодержащего газа) для питания топливных элементов, а также создания прототипов, экспериментальных и мелкосерийных образцов энергохимических генераторов на основе топливных элементов. Это подтверждается публикациями сотрудников центра компетенции НТИ ИПХФ РАН в высокорейтинговых

профильных журналах, организацией и участием в крупных международных конференциях и конгрессах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

выявлены закономерности протекания реакции избирательного окисления CO на Cu/CeO_2 и нанесенных биметаллических Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Fe, Au-Cu катализаторах, закономерности протекания реакции метанирования монооксида углерода на Cl-содержащих Ni/CeO_2 катализаторах, природа действия катализаторов и установлены условия, обеспечивающие очистку водородсодержащих смесей (реформата) от CO до уровня ниже 10^{-3} об.%;

установлена взаимосвязь между структурой оксидных медно-цериевых катализаторов и их активностью и селективностью в реакции избирательного окисления CO в реформате;

разработан способ нанесения оксидных медно-цериевых катализаторов в виде покрытий на стенки микроканальных реакторов, обеспечивающих более эффективную очистку водородсодержащего газа от CO;

предложен способ приготовления нанесенных биметаллических систем с применением двойных комплексных солей;

разработаны обладающие высокой активностью и селективностью Cl-содержащие Ni/CeO_2 катализаторы, обеспечивающие глубокую очистку реформата от CO;

разработаны методики приготовления структурированных Cl-содержащих Ni/CeO_2 катализаторов, нанесенных на металлические подложки.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

разработана кинетическая модель избирательного окисления монооксида углерода в водородсодержащих смесях на оксидных медно-цериевых катализаторах;

для моделирования работы микроканального реактора результативно использована кинетическая модель избирательного окисления монооксида углерода в водородсодержащих смесях на оксидных медно-цериевых катализаторах;

доказано, что на поверхности носителя происходит формирование двойной комплексной соли, при разложении которой происходит диспергирование с образованием биметаллических частиц твердых растворов с заданным составом;

доказано, что реакция метанирования CO_2 ингибируется за счет блокировки хлором активных центров на поверхности CeO_2.

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

разработаны физико-химические основы приготовления высокоэффективных катализаторов, обеспечивающих очистку водородсодержащих смесей (реформата) от CO до уровня ниже 10^{-3} об.%;

продемонстрированы преимущества разработанного способа получения биметаллических систем с заданной структурой активного компонента, основанного на разложении двойных комплексных солей в пористом пространстве носителей;

показана применимость разработанных структурированных катализаторов для использования в реакторах глубокой очистки реформата от монооксида углерода.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

достоверность полученных результатов экспериментальных работ подтверждается применением комплекса общепринятых каталитических и физико-химических методов и подходов к исследованию свойств катализаторов. Полученные экспериментальные результаты воспроизводятся и согласуются с литературными данными. Сделанные заключения базируются на известных теоретических представлениях, согласующихся с опубликованными данными по теме диссертации.

Личный вклад соискателя состоит в: формулировании цели и задач исследования, выборе методов проведения экспериментальной работы, планировании и разработке новых методик синтеза катализаторов, проведении каталитических экспериментов, математическом моделировании, участии в разработке конструкций пилотных реакторов и их тестировании, интерпретации данных каталитических экспериментов и физико-химических методов, обработке полученных данных, анализе научной литературы и результатов исследований с

последующим оформлением их в виде публикаций, в обеспечении условий для практического применения этих результатов. Автором осуществлялась подготовка кадров при проведении данного исследования, так как значительная часть соавторов публикаций по теме диссертации являлись аспирантами и студентами, обучавшимися или выполнявшими научно-исследовательские работы под руководством автора.

Диссертационная работа Снытникова Павла Валерьевича «Каталитическая очистка водородсодержащих смесей методами избирательного окисления и метанирования монооксида углерода» полностью соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней. Данная научно-квалификационная работа представляет собой законченный научный труд, в котором решена важная научная проблема в области кинетики и катализа – получены высокоэффективные и селективные катализаторы для глубокой очистки водородсодержащих газовых смесей от монооксида углерода до уровня ниже 10 м.д., что является актуальной задачей для развития водородной энергетики.

На заседании 23.12.2020 диссертационный совет принял решение присудить Снытникову Павлу Валерьевичу ученую степень доктора химических наук.

При проведении открытого голосования в удаленном интерактивном режиме диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 7 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.

Председатель
диссертационного совета,
академик Пармон Валентин Николаевич

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент Ведягин Алексей Анатольевич

23.12.2020 г.