

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
24.1.222.01, 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 19 ноября 2025 г. № 19

О присуждении Шилову Владиславу Александровичу, гражданину РФ,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и исследование блочных структурированных Rh-
и Pt- содержащих катализаторов конверсии дизельного топлива в синтез-газ
для питания топливных элементов» по специальности 1.4.14 Кинетика и
катализ принята к защите 10 сентября 2025 г. (протокол заседания № 14)
диссертационным советом 24.1.222.01, 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 № 714/нк от 02.11.2012.

Соискатель Шилов Владислав Александрович, 26 мая 1997 года
рождения, в 2021 году с отличием окончил магистратуру Федерального
государственного автономного образовательного учреждения высшего
образования «Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет». В 2025 году окончил очную аспирантуру того
же учреждения по направлению подготовки 04.06.01 – «Химические науки».
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 отделе гетерогенного катализа 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 Снытников Павел Валерьевич, заведующий отделом гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

1. Голубина Елена Владимировна – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

2. Саитова Наиля Саитовна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник центра компетенций «Полимерные материалы» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Вятский государственный университет»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН), г. Черноголовка, в своем положительном отзыве, подписанным Самойловым Александром Валерьевичем, кандидатом технических наук, старшим научным сотрудником лаборатории водородной энергетики, указала, что «...Диссертационная работа Шилова В.А. соответствует паспорту специальности 1.4.14 – «Кинетика и

катализ», поскольку содержание диссертации относится к следующим областям исследований из паспорта указанной научной специальности: «Поиск и разработка новых катализаторов и катализитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности.» (п.3); «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в катализитических процессах.» (п.6). <...> Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Основные положения диссертации с достаточной полнотой отражены в публикациях ее автора. <...> Диссертационная работа Шилова Владислава Александровича «Синтез и исследование блочных структурированных Rh- и Pt- содержащих катализаторов конверсии дизельного топлива в синтез-газ для питания топливных элементов» является завершенным научным исследованием, отвечающим требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и ее автор, Шилов Владислав Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ.»

Соискатель имеет 56 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 17 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, опубликовано 6 работ, также опубликовано 11 тезисов докладов конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 26 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах 75 %.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. **Shilov V.A.**, Rogozhnikov V.N., Zazhigalov S. V., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Shashkov M. V., Zagoruiko A.N., Sobyanin V.A., Snytnikov P.V. Operation of Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}-η-Al₂O₃/FeCrAl wire mesh honeycomb catalytic modules in diesel steam and autothermal reforming // International Journal of Hydrogen Energy. - 2021. - V.46. – N.72. - P.35866–35876.
2. **Shilov V.A.**, Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Shashkov M.V., Sobyanin V.A., Snytnikov P.V. The influence of aromatic compounds on the Rh-containing structured catalyst performance in steam and autothermal reforming of diesel fuel // International Journal of Hydrogen Energy. - 2022. - V.47. – N.21. - P.11316–11325.
3. **Шилов В.А.**, Рогожников В.Н., Потемкин Д.И., Снытников П.В. Синтез и исследование катализических свойств структурированного Rh-содержащего катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ // Кинетика и катализ. - 2023. - Т.64. - №1. - С.109–118.
4. **Шилов В.А.**, Рогожников В.Н., Потемкин Д.И., Снытников П.В. Исследование регенерации катализатора Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}/θ-Al₂O₃/FeCrAl после автотермического риформинга дизельного топлива // Кинетика и катализ. - 2023. - Т.64. - №2. - С.243–248.
5. **Шилов В.А.**, Бурматова М.А., Беляев В.Д., Потемкин Д.И., Снытников П.В. Влияние добавок Pt на активность и стабильность Rh-содержащего катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ // Кинетика и катализ. - 2024. - Т.65. - №1. - С.78–86.
6. Zazhigalov S.V., **Shilov V.A.**, Kireenkov V.V., Kulikov A.V., Burmatova M.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Zagoruiko A.N., Snytnikov P.V. Stationary and dynamic mathematical modeling of autothermal reforming of diesel with aromatic compounds // International Journal of Hydrogen Energy. - 2024. - V.61. - P.831–839.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН от доктора химических наук Осинкина Дениса Алексеевича, который дал следующие комментарии:
 - В автореферате не указано на каком дизельном топливе выполнены исследования.
 - Не ясен механизм, по которому добавки РЗ в сложный оксид улучшают характеристики катализатора.
 - На Рисунке 7 сумма объемный концентраций не равна 100%. Необходимо пояснить, какие компоненты еще находятся в состав смеси.
2. Из ФГБНУ Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН от доктора физико-математических наук Губайдуллина Ирека Марсовича, давшего следующие комментарии:
 - Рассматривалась ли возможность применения предложенных катализаторов для других типов углеводородных топлив (например, керосина или бензина)?
 - Как изменяется активность катализатора при колебаниях состава реального дизельного топлива по сравнению с модельными смесями?
3. Из ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии СО РАН от член-корреспондента РАН, доктора химических наук Немудрого Александра Петровича и кандидата химических наук Тропина Евгения Сергеевича, давших следующие комментарии:
 - Какова роль оксида с кислород-ионной проводимостью в составе катализатора? Влияет ли величина кислород-ионной проводимости оксида на степень конверсии и другие параметры процесса?
 - Проводилось ли варьирование содержания лантаноидов в составе катализатора? Повышение содержания Ln^{3+} до определенного предела может привести к повышению количества кислородных вакансий и тем самым к повышению кислород-ионной проводимости.

- Рассматривалась ли возможность повторных циклов регенерации катализатора и как это отражается на его стабильности?

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается высоким уровнем проводимых в ней исследований в области топливных элементов и процессов превращения углеводородов и оксидов углерода. Выбор в качестве оппонента д.х.н. Голубиной Елены Владимировны обосновывается ее высокой квалификацией в области гетерогенного катализа для широкого ряда процессов и, в том числе, исследования смешанных оксидов с высокой кислородной подвижностью, в частности, на основе оксида церия. Выбор в качестве оппонента к.х.н. Саитовой Наили Саитовны обосновывается ее высокой квалификацией в области исследования технологий для твердооксидных топливных элементов, в частности, материалов на основе смешанных оксидов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан и охарактеризован комплексом физико-химических методов структурированный катализатор $\text{Rh}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ конверсии дизельного топлива в синтез-газ. Обнаружено, что нанесение $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ методом соосаждения позволяет готовить более равномерный сплошной слой, способствующий закреплению частиц родия в более высокодисперсном состоянии по сравнению с катализатором, приготовленным методом многократной поэтапной пропитки;

выявлено, что как в паровой, так и в паровоздушной конверсии одним из основных процессов является протекающий параллельно целевой реакции крекинг углеводородов, которые в присутствии водяного пара подвергаются конверсии в целевые продукты – H_2 и CO . Обнаружено, что Rh-содержащий катализатор является более активным и менее подверженным процессу зауглероживания. Определены реакционные условия, способствующие

достижению полной конверсии углеводородного топлива и близкому к равновесному распределению концентраций основных продуктов реакции;

установлена реакционная способность компонентов дизельного топлива и их вклад в процессы зауглероживания катализатора. Показано, что ди- и полиароматические соединения с наибольшим трудом подвергаются конверсии, при этом их наличие в составе топлива приводит к ускорению процессов сажеобразования. Установлено, что в ходе конверсии углеводородного топлива в присутствии серосодержащих соединений катализатор подвергается ускоренной дезактивации, что обусловлено одновременным отложением серы и углерода. Показано, что регенерация воздухом эффективно удаляет углерод, тогда как сера частично сохраняется на поверхности катализатора. Регенерация паром является менее эффективным способом, протекая при температурах, близких к реакционным;

установлено, что среди редкоземельных элементов (La, Pr и Gd), модификация $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ оксидного носителя гадолинием наилучшим образом сказывалась на каталитических характеристиках Rh-содержащего катализатора: снижалось зауглероживание и увеличивалась стабильность в процессе паровоздушной конверсии дизельного топлива, позволив снизить содержание родия в два раза без ухудшения каталитических свойств;

испытан макет топливного процессора с $\text{Rh}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,2}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ структурированным катализатором. Показано, что макет обеспечил стабильную генерацию синтез-газа, пригодного для питания твёрдооксидных топливных элементов, с производительностью $\sim 6 \text{ м}^3/(\text{ч}\cdot\text{L}_{\text{кат}})$. Создана и верифицирована математическая кинетическая модель паровоздушной конверсии дизельного топлива, описывающая динамическое и стационарное протекание процесса получения синтез-газа в топливном процессоре.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны закономерности изменения реакционной способности основных типов органических соединений, входящих в состав дизельного

топлива, при паровоздушной конверсии на структурированных катализаторах, что способствует расширению представлений о механизмах конверсии сложных углеводородных систем и уточнению роли активных центров катализатора в условиях высокотемпературного окислительно-парового воздействия;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс физико-химических методов исследования (ГХ-МС, СЭМ, РФЭС, ПЭМ и др.), позволивший установить влияние реакционных условий на состояние активного компонента катализатора, а также на процессы образования и накопления углеродных и сернистых отложений;

изложены новые экспериментальные данные о составе, морфологии и локализации углеродных и сернистых отложений в структуре катализатора, а также предложена схема паровоздушной конверсии дизельного топлива, основанная на результатах кинетических и физико-химических исследований;

раскрыты существенные проявления взаимосвязи между структурными изменениями активного компонента и его катализитическими свойствами, а также влияние редкоземельных добавок (Gd, La, Pr) на устойчивость и активность Rh-содержащего структурированного катализатора.

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

разработаны и внедрены (на лабораторном уровне) методики синтеза структурированных Rh-содержащих катализаторов на основе $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,2}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$, обеспечивающие получение воспроизводимого состава с дисперсностью активного компонента 1–3 нм, а также способы регенерации катализаторов после длительной эксплуатации. Разработанные технологические подходы успешно применены при создании и испытании макета топливного процессора, демонстрирующего стабильную генерацию синтез-газа, пригодного для питания твёрдооксидных топливных элементов, с производительностью порядка $6 \text{ м}^3/(\text{ч}\cdot\text{L}_{\text{кат}})$;

определенены оптимальные условия проведения паровоздушной конверсии коммерческого дизельного топлива, обеспечивающие предотвращение дезактивации катализатора и стабильность его каталитических характеристик в ходе ресурсных испытаний в течение 200 часов;

создана модель эффективного применения катализатора в составе топливного процессора, включающая регенерационные циклы и параметры эксплуатации, обеспечивающие долговременную стабильность работы системы.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с применением современного оборудования, обеспечивающего высокую точность измеряемых величин, воспроизводимость и согласованность данных, полученных различными физико-химическими методами;

идея проведенного исследования базируется на обзоре и тщательном анализе литературы: систематизации и обобщении данных о свойствах нанесенных родиевых и платиновых катализаторов в реакциях конверсии жидких углеводородных топлив и о влиянии на их активность состава и структурных особенностей;

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

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

Личный вклад соискателя состоит:

в участии в постановке задач, разработке плана научно-исследовательской работы;

в проведении каталитических испытаний всех полученных в ходе работы образцов, приготовлении катализаторов;

обработке, интерпретации и обсуждении полученных экспериментальных данных;

подготовке статей для публикации и представлении результатов диссертационной работы на всероссийских и международных конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

от д.х.н. Яковлева Вадима Анатольевича вопрос о том, наблюдается ли отложение волокнистого углерода на катализаторе и с чем это связано;

от д.х.н. Степанова Александра Григорьевича вопрос о том, экономит ли родий добавление редкоземельных элементов в состав катализаторов и как это сказывается на общей стоимости катализатора;

от д.х.н. Коренева Сергея Васильевича вопрос о том, насколько эффективнее использование дизельных энергоустановок на основе ТОТЭ по сравнению с классическими дизельными электрогенераторами на основе двигателей внутреннего сгорания;

от д.х.н. Тихова Сергея Федоровича вопрос о том, в каком виде сера сорбируется на родии, и считает ли соискатель, что на активность влияет только отложение углерода на катализаторе, а отложение серы не влияет;

от д.х.н. Толочко Бориса Петровича вопрос о том, как обосновывается улучшение каталитических характеристик при введении в состав катализатора гадолиния и какова была точность измерения C₂-C₄ углеводородов;

от к.х.н. Казакова Максима Олеговича вопрос о том, к каким последствиям может привести наличие серы в коммерческом дизельном топливе при длительной эксплуатации;

от д.х.н. Исуповой Любовь Александровны вопрос о том, в каком состоянии находится активный компонент, зависит ли его дисперсность и степень окисления от состава третичной подложки;

от д.х.н. Толочко Бориса Петровича - второй вопрос о том, каким образом меняются свойства катализатора при введении в состав добавок редкоземельных элементов, меняются ли электронные свойства родия или же изменяется морфология;

Соискатель Шилов В.А. согласился с замечаниями, дал ответы на заданные вопросы и привел собственную аргументацию:

по поводу вопроса д.х.н. Яковлева В.А. пояснил, что волокнистый углерод образуется в результате неполного формирования реакционной смеси, что приводит к протеканию процессов пиролиза в газовой фазе. Было подчеркнуто, что волокна прорастают не из катализатора, а именно образуются на поверхности катализатора.

По поводу вопроса д.х.н. Степанова А.Г. ответил, что добавка гадолиния действительно снижает содержание родия, а затем уточнил, что добавка редкоземельного элемента и вовсе приведет к снижению общей стоимости катализатора, поскольку цена на родий варьируется в пределах от 35 – 70 тысяч рублей за грамм металла.

По поводу вопроса д.х.н. Коренева С.В. ответил, что для того, чтобы снять высокий КПД с классического дизельного электрогенератора, его мощность должна быть порядка 30 кВт, тогда как при использовании электрохимических генераторов можно снимать КПД порядка 45-50 % в устройствах мощностью 500-1000 Вт, что значительно выше, чем у генераторов на основе ДВС (менее 30%).

По поводу вопроса д.х.н. Тихова С.Ф. ответил, что в рамках работы не удалось установить состояние серы, но, согласно литературным данным, происходит сорбция серосодержащих соединений с их последующим окислением в сульфат и оксосульфат церия, которые в дальнейшем могут быть восстановлены водородом. Однако, для восстановления сульфата церия требуется температура, значительно превышающая рабочую. На второй вопрос ответил, что в коммерческом дизеле содержание серы не превышало 10 ppm, и это действительно не сказывалось на работе катализатора. При переходе на смеси с повышенном содержанием серы ее эффект становился значительно заметнее – катализатор быстрее дезактивировался.

По поводу вопроса д.х.н. Толочко Б.П. ответил, что катализатор с добавкой гадолиния демонстрировал наименьшее содержание

промежуточных продуктов (C₂-C₄ углеводородов) в составе газа на выходе, содержание водорода было близко к равновесному значению, а сам катализатор проявил более высокую устойчивость к зауглероживанию. Точность измерения C₂-C₄ углеводородов составляла 10 ppm.

По поводу вопроса к.х.н. Казакова М.О. ответил, что повышенное содержание серы приводило к снижению конверсии топлива и образованию большого количества промежуточных продуктов на выходе из реактора. После реакции сканирующей электронной микроскопией было показано большое количество углеродистых отложений на поверхности катализатора, которые экранировали активные центры.

По поводу вопроса д.х.н. Исуповой Л.А. ответил, что согласно результатам РФЭС до реакции родий находился в металлическом состоянии, а после реакции - в форме Rh³⁺. Как нам представляется, в ходе процесса устанавливается динамическое равновесие между степенями окисления, поскольку в ходе реакции образуются восстановительная среда (наличие H₂ и CO), за счет чего и достигается высокая активность катализатора в разрыве C-C связи. Влияние состава третичной подложки на дисперсность и состояние активного компонента не исследовалось.

На второй вопрос д.х.н. Толочко Б.П. ответил, что ион гадолиния обладает радиусом, близким к Ce⁴⁺, что способствует его замещению в кристаллической решётке. Это приводит к повышению доли Ce³⁺ и, как следствие, к росту концентрации кислородных вакансий. В то же время ионные радиусы лантана и празеодима существенно превосходят радиус Ce⁴⁺, что снижает их способность к подобному замещению.

На заседании 19 ноября 2025 года диссертационный совет принял решение присудить Шилову В.А. ученую степень кандидата химических наук за решение задачи усовершенствования каталитических систем для процессов конверсии дизельного топлива в синтез-газ. Полученные результаты имеют как прикладное, так и фундаментальное значение. Диссертация Шилова В.А. полностью соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой

степени кандидата химических наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 1.4.14 «Кинетика и катализ, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали «за» – 17, «против» – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета,
д.х.н., член-корр. РАН

Адонин Николай Юрьевич

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Казаков Максим Олегович

19.11.2025