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 21.06.2017 № 8

О присуждении Рогожникову Владимиру Николаевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Разработка способа формирования слоя Al2O3 на структурированном металлическом носителе для каталитических применений» по специальности 02.00.15 – «Кинетика и катализ», принята к защите 12.04.2017, протокол № 4 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 Рогожников Владимир Николаевич, 1988 года рождения, в 2011 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Новосибирский государственный университет. В 2014 году соискатель окончил очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. 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 группе высокотемпературных каталитических процессов 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 Порсин Андрей Викторович, научный сотрудник группы высокотемпературных каталитических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Остроушко Александр Александрович, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский Федеральный Университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина»;

2. Исупов Виталий Петрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией интеркаляционных и механохимических реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург, в своем положительном заключении, подписанном Пахомовым Николаем Александровичем, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудников, доцентом кафедры Общей химической технологии и катализа и Власовым Евгением Александровичем, доктором химических наук, профессором, заведующим кафедры Общей химической технологии и катализа, и утвержденном доктором технических наук, ректором Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Шевчиком Андреем Павловичем, указал, что диссертация «Разработка способа формирования слоя Al2O3 на структурированном металлическом носителе для каталитических применений» полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Рогожников Владимир Николаевич, заслуживает присвоения искомой степени.

Соискатель имеет 8 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 8, из них: тезисов докладов на конференциях – 5, работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 3. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 4 печатных листа. Авторский вклад в опубликованных работах составил 70%.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1) Porsin A.V., Kulikov A.V., Rogozhnikov V.N., Serkova A.N., Salanov A.N., Shefer K.I. Structured reactors on Metal Mesh Catalyst for Various Applications // Catalysis Today. – 2016. – V. 273. – P. 213-220.

2) Шефер К.И., Мороз Э.М., Рогожников В.Н., Порсин А.В. Состав оксидных соединений, нанесенных на металлическую сетку при синтезе катализаторов окисления углеводородов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2016. – Т. 80. – С. 1525-1528.

3) Porsin A.V., Kulikov A.V., Dalyuk I.K., Rogozhnikov V.N., Kochrergin V.I. Catalytic Reactor with Metal Gauze Catalysts for Combustion of Liquid Fuel // Chemical Engineering Journal. – 2015. – V. 282. – P. 233-240.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, от д.х.н. Линникова О.Д., содержит следующие замечания:

1) В автореферате не дано чёткого определения термина «индукционный период». Поэтому можно только догадываться, что, по-видимому, под ним подразумевается скрытый период кристаллизации, когда в пересыщенном растворе нет видимых изменений.

2) Использование для измерения длинны индукционного периода кристаллизации временных зависимостей выделения водорода является не совсем корректным. Дело в том, что даже после полного растворения алюминия в щелочном растворе при низком пересыщении образовавшегося алюминатного раствора процесс кристаллизации алюминия может не начаться. Строго говоря, по выделению водорода можно судить об окончании процесса растворения алюминия в щелочи.

3) Непонятно наличие зоны С на кривой выделения водорода на рис. 1. Согласно тексту автореферата там начинается вторая стадия растворения алюминия. Это было бы понятно, если бы алюминий загружали в щелочной раствор двумя порциями. Но тут, видимо, весь алюминий был загружен в щелочной раствор в самом начале опыта. Если это так, то полученная зависимость требует объяснения.

4) Контролировалось ли в ходе эксперимента состояние раствора, в частности, не протекали ли одновременно два процесса: (1) поверхностная кристаллизация гидроксида алюминия на структурированном металлическом носителе и (2) его спонтанная кристаллизация в растворе?

5) Жаль, что в работе не проведено сопоставление полученных кинетических зависимостей привеса гидроксида алюминия с существующими представлениями о гетерогенной кристаллизации.

6) Наибольший интерес, с точки зрения кристаллизации, в работе представляют данные по морфологии образующихся кристаллов гидроксида алюминия. При этом были обнаружены конгломераты частиц гидроксида алюминия. Не появились ли эти частицы в результате зарождения, агрегации и последующего срастания в объеме раствора более мелких кристалликов гидроксида алюминия с последующей их седиментацией на подложку?

7) В одних случаях покрытия получаются при седиментации на поверхности подложки кристалликов соли, образовавшихся в объеме раствора. В других ­ путём прямой кристаллизации соли на поверхности чужеродной подложки. В некоторых случаях эти два процесса протекают одновременно. А как в данном случае шло формирование покрытия из гидроксида алюминия?

8) Жаль, что в работе не проанализировано изменение среднего размера частиц гидроксида алюминия и их распределения по размерам в процесса образования слоя на поверхности подложки.

2. Из Общества с ограниченной ответственностью «Экоальянс», от к.х.н. Аликина Е.А., содержит следующие замечания:

1) Механизм образования слоя Al(OH)3 на поверхности металлического носителя рассматривается в рамках двухстадийного процесса первичной нуклеации, в котором особое место занимает возникновение в растворе преднуклеационного кластера. Сделано предположение, что состоянием преднуклеационных кластеров можно управлять, например, перемешивая раствор. Проводились ли альтернативные воздействия на преднуклеационные кластеры в данной работе, чтобы подтвердить предположение?

2) На временных зависимостях выделения водорода зона С соответствует процессу осаждения Al(OH)3 на целевой поверхности. Экспериментальные кривые для сеток разной площади поверхности (например 1-377 см2 и 2-730 см2, где индукционный период отличается на 4 часа) имеют одинаковый угол наклона, что свидетельствует о независимости скорости осаждения от площади поверхности сетки. Что является лимитирующей стадией в данном процессе?

3) Можно предположить, что условия формирования слоя η-Al2O3 будут определять его прочностные характеристики, что немаловажно для катализаторов. Измерение прочности слоя, например, ультразвуковым методом, и приведение полученных данных для ряда образцов, например, охарактеризованных на рис. 5, значительно обогатило бы работу.

3. Из Общества с ограниченной ответственностью «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», от д.х.н., проф., заслуженного химика России Голосмана Е.З., содержит следующие замечания:

1) В работе исследования индукционного периода проведены для концентраций раствора NaOH 2 и 6 г/л. Почему выбраны эти концентрации?

2) В автореферате не указана температура раствора, при которой происходила кристаллизация гидроксида алюминия? Какая была температура раствора и почему?

3) Почему в качестве каталитических применений выбраны восстановление оксидов азота аммиаком и полное окисление углеводородов?

4) Влияние геометрических характеристик носителя показано на конверсии CxHy на Pt-W/η-Al2O3 катализаторе. Каким образом подобное влияние проявляется в реакции восстановления оксидов азота аммиаком?

4. Из Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский Федеральный Университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина», от к.х.н., доцента Машковцева М.А., содержит следующие замечания:

1) В третьей главе для исследования процесса кристаллизации гидроксида алюминия использованы данные о динамике выделения водорода, данные о увеличении массы сеток и результаты растровой электронной микроскопии, в то время как основными параметрами, определяющим формы состояния алюминия в растворе и, соответственно, преимущественные механизмы кристаллизации, являются концентрации алюминия и гидроксида натрия в растворе. Ввиду того, что часть гидроксида алюминия кристаллизуется на стенках реакционного сосуда, делать корректные выводы о изменении концентраций компонентов раствора на основании изменения массы сеток не представляется возможным. Таким образом, для более корректной интерпретации механизмов кристаллизации было бы целесообразным проводить прямые измерения концентрации гидроксида натрия и концентрации алюминия в растворе в процессе кристаллизации.

2) Каким образом обеспечивалась и контролировалась однородность нанесения активного компонента на структурированные сетчатые и сотовые носители при пропитке по влагоёмкости с учетом того, что толщина слоя оксида алюминия в среднем составляла 20-40 мкм? Не могла ли неоднородность нанесения активных компонентов вносить существенный вклад при исследовании влияния геометрических характеристик структурированных носителей на конверсию углеводородов (кривые зажигания представлены на рисунке 4.18.)?

5. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, от к.х.н. Дышина А.А., содержит следующие замечания:

1) Температура растворов является одним из определяющих параметров кристаллизации процессов, однако в автореферате нет данных о температуре. Почему?

2) Особый интерес представляет морфология первичных частиц гидроксида алюминия, когда на начальном этапе образуются конусные пирамиды. В работе были исследованы растворы NaOH концентрации 2 и 6 г/л, но никак не отражено в автореферате, как изменяется форма первичных частиц при изменении реакционных условий (температуры, концентрации раствора)?

3) В работе отмечается, что поверхностные дефекты, дислокации рассматриваются как центры образования зародышей, которые влияют на индукционный период. Временные зависимости выделения водорода при кристаллизации гидроксида алюминия на предварительно сформированном слое α-Al2O3, η-Al2O3 и θ-Al2O3, качественно отличаются по форме. Как можно объяснить эти отличия с точки зрения поверхностных дефектов? В работе каким-либо образом оценивали количество поверхностных дефектов?

4) Как полученные результаты соотносятся с процессом Байера, основанном на кристаллизации гидроксида алюминия из алюминатного раствора? Могут ли полученные результаты быть использованы для повышения эффективности процесса Байера? Если да, то как?

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается ее лидирующей позицией в области каталитических процессов, включая каталитические процессы разложения оксидов азота, конверсии углеводородов, а также формирования каталитических пленок на различных поверхностях. Выбор официальных оппонентов обосновывается их высокой квалификацией и значительным опытом работы в области физической и неорганической химии, в частности, в области синтеза алюминатных соединений и катализаторов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан способ формирования слоя η-Al2O3 на металлических структурированных носителях, открывающий возможность приготовления нанесенных катализаторов;

предложен подход к исследованию кристаллизации гидроксида алюминия из алюминатного раствора, основанный на связи между кристаллизацией гидроксида алюминия и выделением водорода в результате растворения алюминия, позволяющий выявить закономерности первичной гетерогенной нуклеации и определить индукционный период;

доказана перспективность использования разработанного способа формирования слоя η-Al2O3 для приготовления структурированных катализаторов на основе η-Al2O3.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что величина индукционного периода в случае гетерогенной нуклеации обратно пропорциональна площади поверхности носителя;

изложены механизмы роста кристаллов гидроксида алюминия и их изменение в зависимости от степени насыщения раствора алюмината натрия, а также их влияние на последовательное формирование слоя байерита на поверхности металлического носителя;

полученные результаты по кристаллизации гидроксида алюминия раскрыты с точки зрения двухстадийного механизма первичной нуклеации, выходящего за рамки классической теории нуклеации;

применительно к проблематике диссертации результативно использованы методы исследования фазового состава, электронного строения вещества, колебательной спектроскопии, текстурных и структурных характеристик материалов, методы испытания катализаторов, а также методы приготовления катализаторов;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практикиподтверждается тем, что:

определены условия кристаллизации гидроксида алюминия в форме байерита в виде слоя на поверхности металлического структурированного носителя и получение из него слоя η-Al2O3, что может быть использовано при приготовлении структурированных катализаторов;

на основе слоя η-Al2O3 на металлическом структурированном носителе разработаны катализаторы селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком и полного окисления углеводородов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с использованием комплекса физико-химических методов (РФА, РФЭС, РЭМ, ПЭМ, ЭСДО); корректно определены условия проведения экспериментов и обоснованно выбраны объекты исследования; полученные результаты проверены на воспроизводимость;

идея проведенного исследования базируется на обзоре и анализе литературы по классической теории кристаллизации, кристаллизации гидроксида алюминия из алюминатных растворов, физико-химических свойств оксидов алюминия, процессов селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком и глубокого окисления углеводородов;

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

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 Рогожникова В.Н. полностью соответствует требованиям к диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

На заседании 21.06.2017 диссертационный совет принял решение присудить Рогожникову Владимиру Николаевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 10 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 - 1, недействительных бюллетеней - 0.

|  |  |
| --- | --- |
| Заместитель председателя диссертационного совета, д.х.н. | Б.С. Бальжинимаев |

|  |  |
| --- | --- |
| Ученый секретарь диссертационного совета,д.х.н., профессор РАН  | О.Н. Мартьянов |

21.06.2017