



УТВЕРЖДАЮ

директор ФИЦ ХФ РАН
д.х.н., проф. Надточенко В.А.

27 февраля 2023 г.

ВЫПИСКА
ИЗ ПРОТОКОЛА № 04

заседания расширенного семинара лаборатории гетерогенного катализа
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра химической физики
им Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)
от 13 февраля 2023 г.

Председатель: заведующий лабораторией гетерогенного катализа ФИЦ ХФ РАН, д.х.н., проф. Корчак В.Н.

Секретарь: старший научный сотрудник лаборатории гетерогенного катализа ФИЦ ХФ РАН, к.х.н. Бычков В.Ю.

Присутствовали: д.х.н., проф. Корчак В.Н., д.х.н., проф. Арутюнов В.С., д.х.н. Синев М.Ю., д.х.н. Слинько М.М., к.ф.-м.н. Романов А.Н., к.х.н. Бычков В.Ю., к.х.н. Удалова О.В., к.х.н. Фирсова А.А., к.х.н. Сильченкова О.Н., к.х.н. Стрекова Л.Н., к.х.н. Лагунова Е.А., к.х.н. Шаповалова О.В., Тюленин Ю.П., Хаула Е.В., Васютин П.Р.

Повестка дня: обсуждение диссертационной работы Гордиенко Юрия Александровича на тему: "Механизм каталитического действия нанесенных W, Mn-содержащих оксидных систем в процессе окисления метана", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ.

Слушали: доклад научного сотрудника лаборатории гетерогенного катализа ФИЦ ХФ РАН Гордиенко Юрия Александровича "Механизм каталитического действия нанесенных W, Mn-содержащих оксидных систем в процессе окисления метана".

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра химической физики
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)

Диссертация "Механизм каталитического действия нанесенных W, Mn-содержащих оксидных систем в процессе окисления метана" выполнена в лаборатории гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН). В период подготовки диссертации соискатель Гордиенко Юрий Александрович работал в должности инженера-исследователя и научного сотрудника лаборатории гетерогенного катализа ФИЦ ХФ РАН.

В 2008 году Гордиенко Ю.А. окончил Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» по специальности "химическая технология органических веществ". В 2015 году Гордиенко Ю.А. начал свою трудовую деятельность в лаборатории гетерогенного катализа ФИЦ ХФ РАН в должности инженера-исследователя. С 2020 года по настоящее время Гордиенко Ю.А. работает в должность научного сотрудника лаборатории гетерогенного катализа ФИЦ ХФ РАН.

Научный руководитель: Синев Михаил Юрьевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетерогенного катализа Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН).

После доклада состоялось обсуждение работы. Вопросы задавали и участвовали в обсуждении работы:

д.х.н., проф. Арутюнов В.С.

к.х.н. Бычков В.Ю.

к.ф.-м.н. Романов А.Н.

д.х.н. Слинько М.М.

По докладу были заданы следующие вопросы:

1. д.х.н., проф. Арутюнов В.С.: Известно ли из литературы о применении обработки катализаторов водным флюидом для варьирования морфологии, в частности к системам Mn/SiO_2 ?
2. к.х.н. Бычков В.Ю.: Каков вклад в скорость образования продуктов относительно сильно связанного кислорода при небольшом времени

2. к.х.н. Бычков В.Ю.: Каков вклад в скорость образования продуктов относительно сильно связанного кислорода при небольшом времени между импульсами метана и кислорода в экспериментах с импульсным окислением/восстановлением образца?
3. к.ф.-м.н. Романов А.Н.: Каков механизм взаимодействия метана и кислорода в газовой фазе с расплавом на основе вольфрамата натрия?
4. к.х.н. Бычков В.Ю.: Исходя из начального соотношения активных компонентов в катализаторе, можно ли сказать, что для эффективного протекания реакции ОКМ необходим унос натрия с поверхности катализатора?
5. к.ф.-м.н. Романов А.Н.: Какая была использована методика золь-гель синтеза для приготовления образца с ТЭОС? Варьировалось ли соотношение с активными компонентами?
6. д.х.н. Слинько М.М.: Как из уравнения Марса-ван-Кревелена можно получить степень окисления катализатора?

Докладчик подробно ответил на все заданные вопросы.

По итогам обсуждения диссертации принято следующее заключение:

Личное участие соискателя. Представленные в диссертационной работе результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Экспериментальные исследования, в том числе приготовление образцов катализаторов, каталитические испытания полученных систем, определение их структурных и морфологических характеристик, монтаж и отладка оборудования, проводились лично автором диссертации либо при его непосредственном участии.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных экспериментальных результатов обеспечивается их воспроизводимостью и использованием широко апробированных методов физико-химического анализа — газовая хроматография, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия с элементным анализом, термопрограммированная десорбция кислорода, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, термогравиметрия.

Научная новизна. (1) Выявлены основные черты механизма синергетического взаимодействия нанесенных компонентов и носителя сложных оксидных систем MWn/SiO_2 (где М – щелочной металл) в ходе процесса окислительной конденсации метана (ОКМ). (2) Установлено наличие двух форм активного связанного кислорода и различие в их реакционной способности в отношении водорода и метана. (3) Определены

основные окислительно-восстановительные превращения в катализаторах $MW\text{Mn}/\text{SiO}_2$ в процессе окисления метана в присутствии расплава, содержащего компоненты нанесенных соединений, и роль носителя в обеспечении оптимального осуществления каталитического цикла. (4) Впервые продемонстрирована возможность варьирования структуры и каталитических свойств сложных нанесенных оксидных систем в реакциях окисления легких алканов путем обработки их предшественников в среде водных флюидов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные данные о соотношениях "состав – структура – свойства" для систем $MW\text{Mn}/\text{SiO}_2$ (M – щелочной металл), а также о закономерностях формирования их структуры в ходе синтеза позволяют определить пути их дальнейшей оптимизации в качестве катализаторов окислительных превращений ЛА.

На основании проведенных исследований по обработке предшественников катализаторов и носителей в среде ВФ получен образец катализатора $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$, имеющий более высокую эффективность (соотношение активность/селективность) в процессе ОКМ по сравнению с образцами того же состава, синтезируемыми традиционными методами (пропитка носителя солями-предшественниками, золь-гель синтез).

Ценность научных работ. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на: III Всероссийской научной конференции (с международным участием) "Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов" (Плес, Россия 2018); Международной школе-конференции "5th International School-Conference on Catalysis For Young Scientists Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level" (Москва, Россия 2018); X Научно-практической конференции "Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации" (Ростов-на-Дону, Россия 2019); Пятом междисциплинарном научном форуме с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (Москва, Россия 2019); IV Российском конгрессе по катализу "РОСКАТАЛИЗ" (Казань, Россия 2021); Международной конференции "XXIV International Conference on Chemical Reactors (ChemReactor24)" (Милан, Италия – Новосибирск, Россия 2021); Международной конференции "2nd International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (RKMC 2021)" (Будапешт, Венгрия 2021).

Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.14 – кинетика и катализ.

По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ. Работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК – 7. Материалы диссертации полностью изложены в опубликованных работах.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года и "Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней", утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 355 от 21 апреля 2016 года. Она является научно-квалификационной работой, в которой выяснены основные черты механизма каталитического действия системы NaWMn/SiO_2 , а также исследована возможность варьирования ее структуры и каталитических свойств путем их синтеза и модифицирования носителя в среде водного флюида вблизи критической точки воды. Диссертация Гордиенко Юрия Александровича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ.

Заключение принято на заседании семинара лаборатории гетерогенного катализа ФИЦ ХФ РАН. Присутствовало на заседании 15 человек. Результаты голосования:

"За" – 15,

"Против" – нет,

"Воздержались" – нет

Председатель семинара
заведующий лабораторией
гетерогенного катализа ФИЦ ХФ РАН
д.х.н., проф.



В.Н. Корчак

Секретарь семинара
старший научный сотрудник лаборатории
гетерогенного катализа ФИЦ ХФ РАН
к.х.н.



В.Ю. Бычков

13 февраля 2023 года