

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.243.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Н.Н. СЕМЁНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ФИЦ ХФ РАН), ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 18.10.2023, протокол № 9
о присуждении Гордиенко Юрию Александровичу ученой степени
кандидата химических наук

Диссертация «Механизм каталитического действия нанесенных W, Mn-содержащих оксидных систем в процессе окисления метана» в виде рукописи по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ принята к защите 21 июня 2023 года (протокол № 6) диссертационным советом 24.1.243.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, приказом Рособрнадзора № 105 н/к от 11 апреля 2012 года.

Соискатель **Гордиенко Юрий Александрович** родился 21 января 1986 года, гражданин Российской Федерации. В период с 02 сентября 2003 года по 21 февраля 2008 года обучался на факультете биотехнологии и органического синтеза Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет», где ему была присвоена квалификация «Инженер» (специалитет) по направлению «Химическая технология органических веществ». С 02 июня 2008 года по 12 декабря 2008 года Гордиенко Ю.А. работал в должности инженера-технолога 1

категории монтажно-технического отдела Закрытого акционерного общества «ИНКОР инжиниринг». С 15 декабря 2008 по 16 января 2015 года работал инженером-исследователем отдела химических технологий Закрытого акционерного общества «ШАГ». С 19 января 2015 года по 11 сентября 2020 года работал в должности инженера-исследователя в лаборатории гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук. С 14 сентября 2020 года по настоящее время Гордиенко Ю.А. является научным сотрудником лаборатории гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

В 2011 году Гордиенко Ю.А. был прикреплен к Федеральному государственному бюджетному учреждению науки Федеральному исследовательскому центру химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук для сдачи экзаменов кандидатского минимума, в том числе, по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ.

Диссертация выполнена в лаборатории гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Научный руководитель — **Синев Михаил Юрьевич**, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. **Богдан Виктор Игнатьевич**, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

2. **Решетников Сергей Иванович**, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН)

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация — **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский Томский государственный университет (ТГУ)**, г. Томск, в своем положительном заключении, подписанном доцентом кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, кандидатом химических наук **Харламовой Тамарой Сергеевной** и утвержденном исполняющим обязанности проректора по научной и инновационной деятельности Национального исследовательского Томского государственного университета, доктором физико-математических наук, профессором **Ворожцовым Александром Борисовичем**, указала, что:

1). В первой главе, с одной стороны, выполнен подробный обзор литературы в области окислительных превращений легких углеводов, в частности ОКМ, охватывающий период исследований более 50 лет. С другой стороны, столь подробный обзор и анализ работ, сделанных более

20 лет назад (~1/3 цитируемых в диссертации работ), при наличии ранее опубликованных подробных обзоров и монографий по данной теме, является излишним в рамках диссертационного исследования и несколько смещает акцент с актуальности работы. Возможно, следовало сделать описание современного состояния в области исследования на основании таких работ и ограничить глубину литературного обзора результатами последних 15-20 лет, что позволило бы еще лучше подчеркнуть актуальность и значимость диссертационного исследования.

2). Необходимо уточнить, чем обусловлено наблюдаемое для катализатора, приготовленного золь-гель методом, малое количество слабосвязанного кислорода, а также низкая каталитическая активность?

3). Из рисунка 1 автореферата и рисунка 4 диссертации непонятно, при какой конверсии метана получены приведенные селективности.

4). Из представленных в диссертации результатов осталось неясным, какова природа и какое количество углеродных отложений образуется при обработке катализатора в среде метана. Как влияют образующиеся углеродные отложения на протекание реакции ОКМ?

5). В работе однозначно показано, что активность катализатора связана с переходами $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{2+}$, с расплавом в условиях реакции. При этом $MnWO_4$ не является каталитически активной фазой, согласно литературным данным. Что является активной фазой в условиях реакции? Рассматривалась ли в этом качестве фаза $NaMnO_x$?

6). При представлении в диссертации результатов каталитических исследований не всегда указаны конкретные условия эксперимента (температура, соотношение $CH_4/O_2/N_2$), что затрудняет анализ и сравнение представленных данных (в частности, рис. 4 на с. 59 и рис. 29 на с. 119 диссертации).

Соискатель имеет 16 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации — 7 работ. Работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях — 7, общим объемом 4 печатных листа.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Sinev M., Ponomareva E., Sinev I., Lomonosov V., Gordienko Y., Fattakhova Z., Shashkin D. Oxygen pathways in oxidative coupling of methane and related processes. Case study: NaWMn/SiO₂ catalyst // Catalysis Today. — 2019. — V. 333. — P. 36–46.

2. Лагунова Е.А., Ивакин Ю.Д., Синева М.Ю., Шашкин Д.П., Фаттахова З.Т., Гордиенко Ю.А. Структурирование и фазообразование в силикагеле под действием водных флюидов различной плотности // Сверхкритические флюиды: теория и практика. — 2019. — Т. 14, № 4. — С. 49–62.

3. Gordienko Y., Usmanov T., Vyckov V., Lomonosov V., Fattakhova Z., Tulenin Y., Shashkin D., Sinev M. Oxygen availability and catalytic performance of NaWMn/SiO₂ mixed oxide and its components in oxidative coupling of methane // Catalysis Today. — 2016. — V. 278, № 1. — P. 127–134.

На автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный заместителем директора по научной работе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов (ФГБНУ ТИСНУМ), доктором химических наук **Мордковичем Владимиром Зальмановичем** и ведущим научным сотрудником лаборатории новых химических технологий Федерального государственного бюджетного научного учреждения Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов (ФГБНУ ТИСНУМ), кандидатом химических наук **Соломоником Игорем**

Григорьевичем. Отзыв положительный. У авторов при чтении автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1). В работе встречаются опечатки. Например, на стр. 9 автореферата написано «В потоке метане такой баланс по кислороду нарушается из-за коксообразования».

2). Применяемый автором термин ТПД по определению относится к фиксации десорбции ранее сорбированного поверхностью газа (в том числе, и хемосорбированного). Однако в ряде случаев здесь идет речь о структурном разложении вещества с образованием кислорода и более уместен термин «выделение» кислорода.

3). На стр. 3 вводится понятие «синергетического взаимодействия», подразумевающее превышение каталитического эффекта при взаимодействии всех компонентов по сравнению с эффектами для составляющих системы. Вместе с тем (см. рис. 1), суммарная производительность систем В и Г больше, чем в случае системы Б. Одновременно наблюдается реальная зависимость (для одного состава) от способа нанесения активного компонента — пропиткой по влагоемкости или золь-гель методом.

4). Наличие «горба» на кривой на рис. 2 обусловлено прекращением нагрева выше 800°C и, в отличие от максимума около 680°C , не позволяет идентифицировать именно разложение фазы при плавлении. Более информативно было бы представление данных такого типа в двухкоординатном графике «сигнал-температура».

2. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный профессором кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, доктором химических наук, доцентом **Локтевой Екатериной Сергеевной**. Отзыв положительный. К автореферату диссертационной работы имеются следующие вопросы и замечания:

1). К сожалению, из автореферата невозможно узнать никаких экспериментальных деталей, которые хотелось бы учитывать при анализе приведенных результатов. Носители какой марки использовались? Из каких солей формировался активный компонент и каково его содержание (например, в системах, описанных на рис. 1)? Как осуществлялась термообработка? Как готовились катализаторы? При каких условиях проводилась гидротермальная обработка водными флюидами? Какими были условия каталитических испытаний в ОКМ? На каких приборах проводились физико-химические исследования? Встречаются нерасшифрованные обозначения. Например, на с. 11 автореферата встречается упоминание методов «ЗГ» и «ПВ», а что это за методы, понять невозможно. На с. 20 сказано, что степень кристалличности возрастает с увеличением параметра «гамма», а что это такое, не объясняется.

2). На с. 16 в пятом абзаце сказано, что образование фазы вольфрамата марганца является необходимым условием для получения активной каталитической системы, а ниже — что сам по себе вольфрамат не обладает каталитической активностью. Тогда в чем его роль?

3). Для микрофотографий СЭМ на рис. 5 хотелось бы видеть карты энергодисперсионного анализа или хотя бы отметки, показывающие локализацию разных фаз. Это сделало бы более убедительными рассуждения о составе «клееобразного» вещества на с. 18.

3. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный заведующей сектором разработки технологий каталитических процессов лаборатории химии нефти и нефтехимического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), кандидатом технических наук **Магомедовой Марией Владимировной**. Отзыв положительный. В качестве замечания отмечено, что в работе обобщены выводы для каталитических систем типа

MWMn/SiO₂, где М — металл, однако реально в тексте автореферата представлены результаты только для MWMn/SiO₂.

4. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный профессором кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования Тверского государственного технического университета, доктором химических наук **Долудой Валентином Юрьевичем**. Отзыв положительный. У автора при чтении автореферата возникли следующие замечания:

1). Было бы уместно отразить в автореферате селективность процесса по основным побочным продуктам, включая C₃ и C₄ углеводороды.

2). Также в автореферате было бы уместно обсудить механизм протекающих реакций.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что:

1. Официальный оппонент д.х.н. **Богдан Виктор Игнатьевич** является ведущим специалистом в области гетерогенно-каталитических процессов в традиционных и сверхкритических условиях. Он принимал участие в работах по разработке новых катализаторов, исследовании их физико-химических свойств, определении корреляций структура-свойство. Кроме того, он является известным специалистом в области изучения экологических путей утилизации вредных техногенных отходов в сверхкритических флюидах. Богдану В.И. принадлежит значительное количество работ по указанным темам. Высокая научная квалификация Богдана В.И. позволяет ему всесторонне оценить представленную диссертационную работу.

2. Официальный оппонент д.х.н. **Решетников Сергей Иванович** является признанным специалистом в области окислительной конверсии легких алканов. В сферу его научных интересов входит процесс окислительной конденсации метана на различных типах катализаторов. Решетниковым С.И. было опубликовано значительное количество работ, посвященных данной теме. Он является экспертом, который может по существу оценить диссертационную работу Гордиенко Ю.А.

3. Ведущая организация **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский Томский государственный университет (ТГУ)** готовит высококлассных специалистов в области химической промышленности и нефтехимического синтеза. Основными предметами исследований химического факультета ТГУ являются: разработка технологий переработки природного сырья, в том числе создание катализаторов переработки органического сырья в ценные бифункциональные продукты. Сотрудниками ТГУ опубликован ряд важных работ по окислительным процессам в присутствии различных гетерогенных катализаторов, а также исследованию влияния модифицирования данных катализаторов на показатели окислительных процессов. Высокая научная квалификация сотрудников ТГУ позволяет дать экспертную оценку представленной диссертационной работе.

Диссертационный совет отмечает, что в рассматриваемой работе проведено сопоставление данных, полученных методом термодесорбции кислорода и при окислении метана в присутствии образцов, содержащих нанесенные на SiO_2 и Al_2O_3 отдельные компоненты NaWMn -оксидной системы и их комбинации. Установлено, что каталитические свойства образцов в процессе окислительной конденсации метана определяются возможностью протекания окислительно-восстановительного цикла и способностью носителя обеспечить его за счет оптимального

взаимодействия нанесенных компонентов. В работе были определены кинетические закономерности образования продуктов окисления метана при его взаимодействии с системой NaWMn/SiO_2 в импульсном режиме. Показано, что в активном окисленном состоянии система содержит две формы реакционноспособного кислорода, но только одна из них — относительно короткоживущая — участвует в стационарной каталитической реакции окисления метана. Методами термопрограммированного восстановления, рентгенофазового анализа, фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом установлено, что окислительно-восстановительный каталитический цикл в процессе окислительной конденсации метана протекает с участием расплава на основе вольфрамата натрия и связан с превращением $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{MnWO}_4$. Обработка предшественников катализаторов и носителей в среде водных флюидов высокой плотности при температурах вблизи критической точки воды позволяет в широких пределах варьировать их фазовый состав и морфологию. Впервые показано, что в процессе окислительной конденсации метана катализаторы NaWMn/SiO_2 на носителе, прошедшем термопаровую обработку в водном флюиде при температурах ниже критической, существенно превосходят по активности и селективности образец того же состава на исходном необработанном носителе.

Теоретическая значимость исследования состоит в получении данных о соотношениях "состав–структура–свойства" для систем MWMn/SiO_2 (где М – щелочной металл), а также о закономерностях формирования их структуры в ходе синтеза, что позволяет определить пути их дальнейшей оптимизации в качестве катализаторов окислительных превращений легких алканов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики связано с потенциальной возможностью использования обработки предшественников катализаторов и носителей в среде

водных флюидов, как метода получения катализаторов, имеющих более высокую эффективность (соотношение активность/селективность) в процессе окислительной конденсации метана по сравнению с образцами того же состава, синтезируемыми традиционными методами (пропитка носителя солями-предшественниками, золь-гель синтез) и др.

Оценка достоверности результатов исследования выявила обоснованность выводов работы, которые обеспечиваются использованием широко апробированных методов и подтверждаются воспроизводимостью полученных результатов, использованием комплекса современных приборов, критическим анализом полученных результатов, а также широкой апробацией материалов диссертации на научных конференциях. Ключевые результаты работы опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных рецензируемых журналах, что также подтверждает высокий уровень проведенного исследования.

Личный вклад соискателя состоит в участии на всех этапах исследования, описанного в диссертации. Так, Гордиенко Ю.А. участвовал в обсуждении стратегии исследований и проведения конкретных экспериментов, обработке их результатов, сборе и анализе литературы, а также написании статей. Ряд докладов на научных конференциях был представлен лично автором. Им готовились образцы катализаторов и их предшественников и исследовались каталитические свойства полученных систем. Гордиенко Ю.А. лично готовил образцы и проводил исследования методами РФА, ДСК, ТПД-О₂, СЭМ-ЭДС. Автором созданы и модифицированы установки для определения каталитических свойств различного масштаба (от лабораторных до укрупненных), оборудование для проведения исследований методами ТПД-О₂ и ДСК *in situ*, а также автоклавы и их оснастка для обработки катализаторов и их предшественников в среде ВФ.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Если в спектрах РФЭС после десорбции кислорода появляются новые состояния вольфрама, то как можно утверждать, что не происходит его восстановление?

2. В работе утверждается, что в системе присутствует два типа активного кислорода, однако в катализе участвует только один. Как можно второй тип в этом случае называть активным?

Соискатель Гордиенко Ю.А. ответил на задаваемые ему вопросы и привел собственную аргументацию:

1. Дополнительно появляющиеся линии по литературным данным могут относиться как к восстановленным состояниям, так и к ионам вольфрамата с измененной симметрией по отношению к исходной. Исключительно по данным РФЭС однозначного выбора сделать невозможно. Поэтому для идентификации были использованы дополнительные методы исследования, самым чувствительным из которых является калориметрия.

2. Второй тип кислорода участвует в процессе как активный при отсутствии кислорода в газовой фазе, т.е. не в условиях стационарного катализа.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменениям, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года, и принял решение присудить **Гордиенко Юрию Александровичу** ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в

количестве 22 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ, участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали:

за присуждение ученой степени — 22,
против присуждения ученой степени — нет,
недействительных бюллетеней — нет.

Председатель

диссертационного совета 24.1.243.02
доктор физико-математических наук



М.Г. Голубков

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.243.02
кандидат физико-математических наук



С.Ю. Сарвадий

18 октября 2023 года