

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 21.06.2023, протокол № 5
о присуждении Паланковой Анне Сергеевне ученой степени кандидата
химических наук

Диссертация «Влияние давления и гетерогенных процессов на окислительный крекинг легких алканов» в виде рукописи по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ принята к защите 19 апреля 2023 года (протокол № 3) 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 Рособнадзора № 105 н/к от 11 апреля 2012 года.

Соискатель **Паланкова Анна Сергеевна** родилась 27 октября 1992 года, гражданка Российской Федерации. В период с 01 сентября 2010 года по 30 июня 2015 года обучалась на факультете фундаментальной физико-химической инженерии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», где ей была присвоена квалификация «Химик» (специалитет) по направлению «Химия». С 01 октября 2015 года по 30 сентября 2019 года

Паланкочева А.С. обучалась в аспирантуре факультета фундаментальной физико-химической инженерии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по специальности 04.06.01 — Химические науки. С 03 декабря 2012 года по 30 июня 2015 года Паланкочева А.С. работала в должности инженера лаборатории ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук. С 01 декабря 2016 года по 31 декабря 2021 года Паланкочева А.С. работала в должности преподавателя факультета фундаментальной физико-химической инженерии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». С 04 мая 2015 года по 07 октября 2022 года Паланкочева А.С. работала в должности младшего научного сотрудника лаборатории окисления углеводов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук. С 10 октября 2022 года по настоящее время Паланкочева А.С. работает научным сотрудником лаборатории окисления углеводов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

В 2022 году Паланкочева А.С. была прикреплена к Федеральному государственному бюджетному учреждению науки Федеральному исследовательскому центру химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук для сдачи кандидатского экзамена по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ.

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

Научный руководитель — **Арутюнов Владимир Сергеевич**, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории окисления углеводов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. **Писаренко Елена Витальевна**, гражданка Российской Федерации, доктор технических наук, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

2. **Кудряшов Сергей Владимирович**, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, заместитель директора по научной работе, главный научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация — **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии**

наук (ИНХС РАН), г. Москва, в своем положительном заключении, подписанном главным научным сотрудником лаборатории химии нефти и нефтехимического синтеза, доктором химических наук, профессором **Колесниченко Наталией Васильевной** и утвержденном директором ИНХС РАН, чл.-корр. РАН Максимовым Антоном Львовичем, указала, что:

1). Диссертант наблюдал интересный результат снижения образования оксидов углерода в присутствии метана (рис. 44), но, к сожалению, не объяснил этот факт, а ограничился приведением ссылки.

2). Фраза на стр. 65 диссертации «...с ростом давления возрастают концентрации всех компонентов в исходной газовой смеси, и наблюдаемый эффект постоянства концентраций...» содержит внутреннее противоречие и, соответственно, является некорректной.

3). В формулировке цели работы использован неудачный термин «гетерогенные факторы» вместо более точного «гетерогенные процессы», употребленного в названии.

4). В автореферате допущена опечатка в рис. 46, поскольку приведенный рисунок отражает изменение концентрации водорода, а не метана.

5). В методической части диссертант употребляет термин «установка перепускного типа», который требует разъяснения.

Соискатель имеет 21 опубликованную работу, в том числе по теме диссертации — 7 работ. Работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях — 6, общим объемом 3 печатных листа.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Брюков М.Г., Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. Парциальное окисление этана в диапазоне температур 773–1023К // Кинетика и катализ. — 2021. — Т. 62, № 6. — С. 666–677.

2. Паланкочева А.С., Зимин Я.С., Захаров А.А., Арутюнов В.С. Пиролиз этана и пропана в диапазоне температур 773–1023 К // Кинетика и катализ. — 2022. — Т. 63, № 3. — С. 1–6.

3. Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. Окислительный крекинг пропана в проточном лабораторном реакторе // Химическая физика. — 2022. — Т. 41, № 6. — С. 7–14.

На автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный научным сотрудником 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 химических наук **Кузнецовым Петром Сергеевичем**. Отзыв положительный. К автореферату диссертационной работы имеются следующие вопросы:

1). Представленные в работе каталитические эксперименты проведены на модельном сырье — этане и пропане, однако попутный нефтяной газ имеет более разнообразный состав — от C1 до C5. Повлияет ли присутствие других газообразных углеводородов в сырье на адекватность оптимизированной кинетической модели?

2). Учитывались ли в модели реакции превращения продуктов процесса — олефинов?

2. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный старшим научным сотрудником лаборатории технологии газохимических процессов химико-технологического отдела Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), кандидатом технических наук **Фокиным**

Ильей Геннадьевичем. Отзыв положительный. В качестве замечаний отмечено следующее:

1). В тексте автореферата для обозначения одного и того же параметра используются термины «время пребывания» и «время контакта». Поскольку и пиролиз, и окислительный крекинг являются газофазными процессами, правильно было бы использовать термин «время пребывания», имея в виду пребывание углеводорода или смеси в зоне реакции.

2). Один и тот же температурный интервал (800–1100 К) в тексте автореферата называется по-разному: область низких температур (стр. 3), умеренных температур (стр. 2, 4, 23). Правильным следует считать второй вариант, поскольку область 800–1000 К трудно отнести к низкотемпературной.

3). Описанное влияние гетерогенных процессов относится к реактору лабораторного масштаба. Возникает вопрос о вкладе гетерогенных процессов при переходе от лабораторного реактора к промышленному.

3. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный научным сотрудником лаборатории алифатических борорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, кандидатом химических наук, **Зелинским Генрихом Евгеньевичем.** Отзыв положительный. У автора при чтении автореферата возникли следующие вопросы и замечание:

1). Проводился ли процесс в других средах?

2). В таблице 1 перечислены модели и их обозначение на графиках буквами, но на рисунках 1–3 модели обозначены цифрами.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что:

1. Официальный оппонент д.т.н., проф. **Писаренко Елена Витальевна** является одним из крупнейших специалистов в области процессов получения олефинов из легких алканов. Она проводила исследования реакции селективного гидрирования метилацетилен в метилацетилен-пропиленовых смесях на модифицированных палладий-оксидных нанокатализаторах. Кроме того, она является специалистом по моделированию каталитических процессов получения ценных нефтяных продуктов. Писаренко Е.В. принадлежит значительное количество работ посвященных данной теме. Высокая научная квалификация Писаренко Е.В. позволяет ей всесторонне оценить представленную диссертационную работу.

2. Официальный оппонент д.х.н. **Кудряшов Сергей Владимирович** является признанным специалистом в области окислительной конверсии легких алканов. В сферу его научных интересов входят превращения пропилена в присутствии воды и в барьерном разряде, превращения пропана, окисление пропан-бутановых смесей. Кудряшовым С.В. были опубликованы работы, посвященные моделированию кинетики неокислительной конверсии пропана и других углеводородов. Кудряшов С.В. является экспертом, который может по существу оценить диссертационную работу Паланкковой А.С.

3. Ведущая организация **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)** работает в области нефтехимического синтеза и кинетики химических процессов. Основными предметами исследований ИНХС РАН являются: новые технологии повышения эффективности

глубокой переработки природного газа и газофазные процессы, протекающие при парциальном окислении углеводородов. Сотрудниками ИНХС РАН опубликован ряд важных работ по процессам переработки природного газа, исследованию механизмов таких процессов, а также исследованию кинетики химических реакций при высоких температурах и давлениях в процессах горения углеводородов. Высокая научная квалификация сотрудников ИНХС РАН позволяет дать экспертную оценку представленной диссертационной работе.

Диссертационный совет отмечает, что в рассматриваемой работе впервые выполнен комплекс экспериментальных исследований и моделирование процессов термического пиролиза этана и пропана в области температур 800–1100 К и давлений 1–15 атм. Установлено, что в указанном диапазоне температуры давление не влияет на степень превращения реагентов и выход конечных продуктов при постоянном времени контакта в проточном реакторе. Показано, что для корректного описания кинетики окисления алканов в условиях реакторов лабораторного масштаба необходим учет гетерогенных процессов на поверхности реактора с участием промежуточных кислородсодержащих соединений. Разработана методика такого учета. Также показано, что дополнение литературных кинетических моделей газофазного окисления легких алканов блоком реакций, описывающих взаимодействие газофазных компонентов с поверхностью реактора, позволяет количественно описывать кинетику этих процессов. На основе анализа экспериментальных данных и результатов моделирования установлены основные кинетические закономерности окислительного крекинга легких алканов в области умеренных (800–1100 К) температур и давлений (1–3 атм).

Теоретическая значимость исследования состоит в возможности количественного кинетического описания процессов окисления легких алканов в реакторах лабораторного масштаба.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики связано с возможностью использования полученных результатов для анализа кинетических закономерностей процессов окисления легких алканов в реальных условиях и поиска путей их оптимизации.

Оценка достоверности результатов исследования выявила обоснованность выводов работы, которые обеспечиваются использованием широко апробированных методов и подтверждаются воспроизводимостью полученных результатов при неизменных условиях экспериментов, критическим анализом полученных результатов, сравнением результатов моделирования кинетики процесса с экспериментальными данными, а также широкой апробацией материалов диссертации на научных конференциях. Ключевые результаты работы опубликованы в ведущих отечественных рецензируемых журналах, что также подтверждает высокий уровень проведенного исследования.

Личный вклад соискателя состоит в личном участии на всех этапах исследования, описанного в диссертации. Постановка целей и задач исследования осуществлялась непосредственно автором при содействии научного руководителя. Экспериментальные исследования, в том числе настройка оборудования и анализ состава реагентов и продуктов проводились при его участии. Моделирование процессов окислительного крекинга и пиролиза легких алканов, анализ полученных результатов и внесение соответствующих изменений в модель выполнены лично автором.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Каким образом выбирались константы скорости для гетерогенных процессов, включенных в схему расчета? Насколько достоверны принятые значения?

2. Регистрировались ли промежуточные продукты реакций в ходе эксперимента?

Соискатель Паланкочева А.С. ответила на задаваемые ей вопросы и привела собственную аргументацию:

1. Соответствующие константы были рассчитаны на основе литературных термодинамических и кинетических данных. Методика расчета констант представлена в диссертации.

2. Нет. Не регистрировались. Используемая методика эксперимента не позволяла этого сделать. Однако это не влияет на конечный результат моделирования.

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 **Паланкочевой Анне Сергеевне** ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 4 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 — 20,

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

21 июня 2023 года