

## СВЕДЕНИЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационный совет Д 212.267.06, созданный на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», извещает о результатах состоявшейся 29 января 2015 года публичной защиты диссертации Савельевой Анны Сергеевны «Структура и каталитические свойства двухкомпонентных Ag-Fe катализаторов, нанесенных на кремнийсодержащие носители» по специальности 02.00.04 – Физическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Время начала заседания: 17.00

Время окончания заседания: 18.55

На заседании диссертационного совета присутствовали 15 из 20 членов диссертационного совета, из них 14 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия:

1. Курина Л.Н., председатель диссертационного совета, доктор химических наук, 02.00.04

2. Филимошкин А.Г., заместитель председателя диссертационного совета, доктор химических наук, 02.00.04

3. Мальков В.С., ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук, 02.00.04

4. Восмериков А.В., доктор химических наук, 02.00.04

5. Водянкина О.В., доктор химических наук, 02.00.04

6. Головкин А.К., доктор химических наук, 02.00.04

7. Коботаева Н.С., доктор химических наук, 02.00.04

8. Козик В.В., доктор технических наук, 02.00.04

9. Малиновская Т.Д., доктор химических наук, 02.00.04

10. Манжай В.Н., доктор химических наук, 02.00.04

11. Отмахов В.И., доктор технических наук, 02.00.04

12. Полещук О.Х., доктор химических наук, 02.00.04

13. Сироткина Е.Е., доктор химических наук, 02.00.04

14. Соколова И.В., доктор физико-математических наук, 02.00.04

15. Чайковская О.Н., доктор физико-математических наук, 02.00.04

**Заседание провел заместитель председателя диссертационного совета доктор химических наук, профессор Филимошкин Анатолий Георгиевич.**

По результатам защиты диссертации тайным голосованием (результаты голосования: за присуждение ученой степени – 15, против – нет, недействительных бюллетеней – нет) диссертационный совет принял решение присудить А.С. Савельевой учёную степень кандидата химических наук.

**Заключение диссертационного совета Д 212.267.06**  
**на базе федерального государственного автономного образовательного**  
**учреждения высшего образования**  
**«Национальный исследовательский Томский государственный университет»**  
**Министерства образования и науки Российской Федерации**  
**по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**  
аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 29.01.2015 г., № 21

О присуждении **Савельевой Анне Сергеевне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Структура и каталитические свойства двухкомпонентных Ag-Fe катализаторов, нанесенных на кремнийсодержащие носители»** по специальности **02.00.04** – Физическая химия, принята к защите 27.11.2015 г., протокол № 13, диссертационным советом Д **212.267.06** на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, приказ о создании диссертационного совета № 1986-1419 от 14.11.2008 г.).

Соискатель **Савельева Анна Сергеевна**, 1987 года рождения.

В 2011 году соискатель окончила государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный университет».

В 2014 году соискатель очно окончила аспирантуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории каталитических исследований в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре физической и коллоидной химии и в лаборатории каталитических исследований федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, **Водянкина Ольга Владимировна**, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», лаборатория каталитических исследований, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

**Ростовщикова Татьяна Николаевна**, доктор химических наук, старший научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра химической кинетики, ведущий научный сотрудник

**Кузнецова Нина Ивановна**, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория исследования и испытания новых материалов в катализе, ведущий научный сотрудник

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «**Российский университет дружбы народов**», г. Москва, в своём положительном заключении, подписанном **Михаленко Ириной Ивановной** (доктор химических наук, кафедра физической и коллоидной химии, профессор), **Серовым Юрием Михайловичем** (доктор химических наук, профессор, кафедра физической и коллоидной химии, заведующий кафедрой) и **Воскресенским Леонидом Геннадьевичем** (доктор химических наук, профессор, факультет физико-математических и естественных наук, декан), указала, что регулирование свойств серебросодержащих нанесенных катализаторов на

примере окисления этанола путем изменения природы носителя, состава и способа введения серебра, поиск новых каталитических систем с детальным анализом свойств поверхности представляется важным и актуальным. Соискателем получены двухкомпонентные Ag-Fe-содержащие катализаторы, нанесенные на кремнийсодержащие носители с различными текстурными характеристиками, исследованы их структура и фазовый состав, а также каталитические свойства в реакции дегидрирования этанола в окислительных и бескислородных условиях. Выводы диссертации обоснованы и представляют несомненный интерес для специалистов в области теории и практики каталитических окислительных процессов с участием спиртов и серебросодержащих катализаторов, занимающихся усовершенствованием технологий приготовления нанесенных серебросодержащих катализаторов для систем переработки органических соединений и могут быть использованы в вузах, научно-исследовательских и отраслевых организациях.

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 18 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 7 (из них 4 статьи в журналах, входящих в Web of Science), в сборниках материалов всероссийских и международных конференций – 11. Общий объем работ – 5,17 п.л., авторский вклад – 2,57 п.л.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Савельева А.С.**, Водянкина О.В. Формирование активной поверхности Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторов в присутствии FeO<sub>x</sub> добавок // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 12. – С. 1999-2005. – 0,57 / 0,39 п.л.

2. Vodyankina O.V., **Blokhina (Savelieva) A.S.**, Kurzina I.A., Sobolev V.I., Koltunov K.Yu., Chukhlomina L.N., Dvilis E.S. Selective oxidation of alcohols over Ag-containing Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts // Catalysis Today. – 2013. – V. 203. – P. 127-132. – 0,47 / 0,19 п.л.

3. **Блохина (Савельева) А.С.**, Курзина И.А., Чухломина Л.Н., Витушкина О.Г., Смирнов А.И., Батаев И.А., Веселов С.В., Водянкина О.В. Структурно-фазовые и морфологические особенности серебряных катализаторов селективного окисления спиртов, нанесенных на модифицированные керамические носители // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 3. – С. 396-402. – 0,7 / 0,3 п.л.

4. **Блохина (Савельева) А.С.**, Курзина И.А., Соболев В.И., Колтунов К.Ю., Мамонтов Г.В., Водянкина О.В. Селективное окисление спиртов на серебряных катализаторах, нанесенных на  $\text{Si}_3\text{N}_4$  // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53, № 4. – С. 499-505. – 0,49 / 0,25 п.л.

5. **Блохина (Савельева) А.С.**, Курзина И.А., Чухломина Л.Н., Водянкина О.В. Особенности формирования серебряных наночастиц на поверхности нитрида кремния // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, вып. 10. – С. 1585-1590. – 0,48 / 0,25 п.л.

6. Курзина И.А., Чухломина Л.Н., **Блохина (Савельева) А.С.**, Водянкина О.В. Серебросодержащие каталитические системы на основе нитрида кремния // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, вып. 1. – С. 50-53. – 0,5 / 0,12 п.л.

На автореферат поступили 8 положительных отзывов. Отзывы представили:

1. **В.А. Дроздов**, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск *с замечаниями*: отсутствуют сведения о  $\text{SiO}_2$  марки КСКГ; не описан метод растровой электронной микроскопии; не обосновано использование модельной реакции окисления этиленгликоля для изучения термостабильности катализаторов.
2. **В.Ю. Гаврилов**, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории адсорбции Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск *с замечанием*: недостаточно ясно описаны процессы нанесения серебра методом Т.
3. **Е.М. Славинская**, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории нестационарных каталитических методов очистки газов Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, *с замечаниями*: неясно, для чего исследовалось воздействие на катализаторы реакции окисления этиленгликоля; следовало пояснить, на основании каких данных сделан вывод о формировании однородных по размеру частиц активного компонента при нанесении Ag методом Т; в тексте автореферата говорится о частицах размером 7-8 нм, а в выводе 2 о закреплении частиц размером 70 нм; не разъяснено, с чем связано небольшое снижение как активности, так и селективности с увеличением количества железа для катализаторов на основе

$\text{Si}_3\text{N}_4$ , в то время как селективность по ацетальдегиду для  $10\text{Fe}/\text{SiO}_2$  значительно выше, чем для катализатора  $1\text{Fe}$  при  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ; рисунки для катализаторов на основе нитрида кремния приведены в виде гистограммы, а для модельных систем – в виде графиков конверсии от температуры, и температурный диапазон для всех графиков разный, что затрудняет восприятие и сопоставление результатов; термин «реакционная способность» применяется при использовании ТПР с помощью реагентов; не приведены данные о сопоставлении каталитических свойств  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Ag-Fe}/\text{SiO}_2$ ; не ясно, изменится ли схема реакции для катализатора, не содержащего  $\text{Ag}$ .

4. **Н.Е. Стручева**, канд. хим. наук, доц., доцент кафедры неорганической химии Алтайского государственного университета, г. Барнаул, *с замечанием*: на рис. 6(в) приведена рентгенограмма аморфного вещества, но из автореферата непонятно, как определяли фазы.

5. **В.И. Федосеева**, д-р хим. наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и органической химии Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Амосова, г. Якутск, *с замечаниями*: данные для образцов на основе нитрида кремния приведены в виде диаграммы для разных температур; вывод об интенсивности пиков восстановления  $\text{Ag}$  на ТПВ профилях при изменении количества  $\text{Fe}$  в 10 раз не столь очевиден; схема превращения на стр. 18, возможно, требует коррелирования.

6. **О.Б. Бельская**, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, *с замечаниями* о введении  $\text{ZrO}_2$  в состав  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и влиянии его на количество не удаляемого при кислотной обработке  $\text{Fe}$  или на соотношение фаз  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ; о роли фазы  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  в стабилизации мелких частиц  $\text{Ag}$  (40 нм); об отсутствии данных о количестве поглощенного  $\text{H}_2$  при восстановлении  $\text{Ag}$ , об изменении механизма взаимодействия  $\text{H}_2$  с активной поверхностью образца в присутствии  $\text{Ag}$ ; о более высокой активности катализатора, содержащего меньшее количество  $\text{Fe}$ .

7. **Р.И. Кузьмина**, д-р хим. наук, проф., заведующая кафедрой нефтехимии и техногенной безопасности Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского, *с замечанием* о роли носителя в осуществлении изученных реакций и окислительных свойств железа.

8. **Л.А. Петров**, д-р хим. наук, ст. науч. сотр., ведущий научный сотрудник Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, *без замечаний*.

Авторы отзывов отмечают большой объём экспериментальных данных, полученных с помощью современных экспериментальных методов, высокий уровень исследовательской техники, включающей не только получение результатов, но также их обработку и анализ, вклад данной работы в области разработки способов приготовления активных катализаторов получения ацетальдегида.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что: Т.Н. Ростовщикова является признанным специалистом в области нанесенных железооксидных катализаторов; Н.И. Кузнецова является прямым специалистом по синтезу и исследованию серебросодержащих катализаторов для окислительных процессов; Российский университет дружбы народов является одним из научно-исследовательских центров России, в котором работает большое число специалистов, изучающих дегидрирование и окислительное дегидрирование спиртов на катализаторах различной природы.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

*проведён* сравнительный анализ каталитических свойств двухкомпонентных Ag-Fe нанесенных катализаторов в реакции получения ацетальдегида;

*определены* оптимальные способы приготовления активных катализаторов с различными текстурными характеристиками;

*установлено* взаимное влияние активных компонентов катализатора на каталитические свойства в реакции получения ацетальдегида.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

*выявлены* особенности формирования активного компонента на поверхности кремнийсодержащих носителей при различных условиях;

*установлен* «кооперативный эффект», заключающийся в повышении реакционной способности катализаторов;

*определены* способы формирования заданной активной поверхности на кремнийсодержащих носителях.

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

*представлены* результаты, опираясь на которые возможна промышленная реализация процесса получения ацетальдегида на двухкомпонентных катализаторах; *определены* условия приготовления нанесенных Ag-Fe катализаторов для получения ацетальдегида, позволяющие обеспечить выход более 95 %.

**Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования.** Полученные результаты могут быть использованы в организациях и учреждениях, занимающихся исследованиями и разработками в области катализа: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г.Новосибирск), Институт химической физики РАН (г.Москва), Институт органической химии РАН (г.Москва), Институт органического синтеза УрО РАН (г.Екатеринбург), ООО «Новохим» (г.Томск), «Казаньоргсинтез», ОАО «СКТБ «Катализатор» (г.Новосибирск), ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»), а также в учебном процессе на химическом факультете Национального исследовательского Томского государственного университета.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

результаты получены на сертифицированном оборудовании с использованием обоснованных калибровок, показана воспроизводимость результатов измерения каталитических свойств;

результаты исследований, научные положения и выводы теоретически обоснованы, базируются на полученном экспериментальном материале и находятся в согласии между собой;

достоверность результатов, представленных в работе, подтверждается набором современных методов исследования: рентгенофазовый анализ, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, термогравиметрический анализ, элементный анализ методом ЭДА и атомной эмиссии с индуктивносвязанной плазмой, проточный метод исследования каталитических свойств, температурно-программированное восстановление.

**Научная новизна работы** заключается: в применении нитрида кремния, полученного методом СВС в качестве носителей для катализаторов; в выявлении роли раствора трифторацетата серебра в толуоле в стабилизации частиц Ag на



поверхности керамических носителей на основе нитрида кремния; в установлении положительного влияния железооксидного компонента в Ag-FeO<sub>x</sub> нанесенных катализаторах на их реакционную способность и каталитические свойства («кооперативный эффект»); в применении феррита серебра в качестве высокоселективного катализатора получения ацетальдегида в реакциях дегидрирования и окислительного дегидрирования этанола.

**Личный вклад соискателя состоит в:** обзоре литературы по теме диссертации, проведении синтеза всех нанесенных катализаторов, измерении удельной поверхности, исследовании реакционной способности систем в ТПВ водородом и процессе окисления этиленгликоля, участии в обработке и интерпретации данных физико-химических методов исследования, обобщении результатов и формулировке выводов.

Диссертация соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по установлению взаимного влияния активных компонентов (наночастиц серебра, оксидов железа), распределенных на поверхности кремнийсодержащих носителей на каталитические свойства нанесенных серебросодержащих катализаторов в реакциях дегидрирования и окислительного дегидрирования этанола, имеющей значение для развития физической химии.

На заседании 29.01.2015 г. диссертационный совет принял решение присудить **Савельевой А.С.** учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 14 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 15, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя

диссертационного совета

Ученый секретарь

диссертационного совета

29.01.2015 г.



Филимошкин Анатолий Георгиевич

Мальков Виктор Сергеевич