

## СВЕДЕНИЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационный совет Д 212.267.23, созданный на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», извещает о результатах состоявшейся 30 декабря 2019 года публичной защиты диссертации Темерева Виктора Леонидовича «Серебро- и палладий-содержащие системы «адсорбент/катализатор» для решения проблемы холодного старта двигателей внутреннего сгорания» по специальности 02.00.04 – Физическая химия на соискание учёной степени кандидата химических наук..

На заседании присутствовали 18 из 25 членов диссертационного совета, из них 8 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия:

- |   |           |
|---|-----------|
| 1. Мамаев А. И., доктор химических наук, профессор,<br>председатель диссертационного совета,                | 02.00.04, |
| 2. Борило Л. П., доктор технических наук, профессор,<br>заместитель председателя диссертационного совета,   | 02.00.01, |
| 3. Водянкина О. В., доктор химических наук, профессор,<br>заместитель председателя диссертационного совета, | 02.00.04, |
| 4. Кузнецова С. А., кандидат химических наук, доцент,<br>учёный секретарь диссертационного совета,          | 02.00.01, |
| 5. Баранникова С. А., доктор физико-математических наук,<br>доцент,   | 02.00.01, |
| 6. Ивонин И. В., доктор физико-математических наук,<br>старший научный сотрудник,                           | 02.00.01, |
| 7. Коботаева Н. С. доктор химических наук,<br>старший научный сотрудник,                                    | 02.00.04, |
| 8. Козик В. В., доктор технических наук, профессор,   | 02.00.01, |
| 9. Колпакова Н. А., доктор химических наук, профессор,  | 02.00.01, |
| 10. Коршунов А. В., доктор химических наук, профессор,  | 02.00.01, |
| 11. Курзина И. А., доктор физико-математических наук, доцент,   | 02.00.01, |
| 12. Малиновская Т.Д., доктор химических наук, профессор,  | 02.00.01, |
| 13. Манжай В. Н., доктор химических наук,   | 02.00.04, |
| 14. Отмахов В. И., доктор технических наук, профессор,  | 02.00.04, |
| 15. Паукштис Е. А., доктор химических наук,<br>старший научный сотрудник,                                   | 02.00.04, |
| 16. Сачков В. И., доктор химических наук, доцент,   | 02.00.01, |
| 17. Соколова И. В., доктор физико-математических наук,<br>профессор,  | 02.00.04, |
| 18. Чайковская О. Н., доктор физико-математических наук, доцент,  | 02.00.04. |

**Заседание провёл председатель диссертационного совета доктор химических наук, профессор Мамаев Анатолий Иванович.**

По результатам защиты диссертации тайным голосованием (результаты голосования: за присуждение ученой степени – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – нет) диссертационный совет принял решение присудить В. Л. Темереву учёную степень кандидата химических наук.

**Заключение диссертационного совета Д 212.267.23,  
созданного на базе федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»  
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 30.12.2019, № 33

О присуждении **Темереву Виктору Леонидовичу**, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Серебро- и палладий-содержащие системы «адсорбент/катализатор» для решения проблемы холодного старта двигателей внутреннего сгорания»** по специальности **02.00.04** – Физическая химия, принята к защите 25.10.2019 (протокол заседания № 30), диссертационным советом Д 212.267.23, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, приказ о создании диссертационного совета № 748/нк от 22.06.2016).

Соискатель **Темерев Виктор Леонидович**, 1974 года рождения.

В 1997 году соискатель окончил Омский государственный университет.

Работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории катализаторов газохимических реакций Центра новых химических технологий (Омского филиала) в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в лаборатории катализаторов газохимических реакций Центра новых химических технологий (Омского филиала) Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный

исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат химических наук, **Ведягин Алексей Анатольевич**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», заместитель директора по научной работе; по совместительству – лаборатория наноструктурированных катализаторов и сорбентов, заведующий лабораторией.

Официальные оппоненты:

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

**Восмериков Александр Владимирович**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, директор; лаборатория каталитической переработки легких углеводородов, заведующий лабораторией

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – **Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук**, г. Уфа, в своём положительном заключении, подписанном **Кутеповым Борисом Ивановичем** (доктор химических наук, профессор, лаборатория приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного подразделения УФИЦ РАН, заведующий лабораторией), указала, что использование трёхмаршрутных катализаторов, ставшее уже традиционным решением, обеспечивающим эффективную нейтрализацию автомобильного выхлопа, имеет существенный недостаток – для эффективной работы катализатора необходимо, чтобы температура отходящих газов была выше температуры зажигания

катализатора. В результате запуска холодного двигателя выхлопные газы поступают на ещё не прогретый катализатор, что приводит к проскоку вредных компонентов через каталитический блок в атмосферу. Особую опасность представляют токсичные непредельные и ароматические углеводороды. Наиболее перспективным подходом, для решения проблемы «холодного старта» является использование углеводородных ловушек на основе цеолитов. К сожалению, адсорбционные свойства цеолитов в немодифицированном состоянии не обеспечивают удержание углеводородов до температуры зажигания трехмаршрутных катализаторов. Таким образом, актуальной задачей является разработка новых эффективных двухкомпонентных систем типа «адсорбент/катализатор», позволяющих удерживать углеводороды в условиях холодного старта и десорбировать их с последующим окислением при прогреве до температуры зажигания трехмаршрутных катализаторов.

В. Л. Темеревым проведено исследование адсорбционных свойств Ag-содержащих образцов на основе цеолитов ZSM-5, ZSM-23,  $\beta$  и  $\gamma$  по отношению к углеводородам (на примере толуола), а также каталитические свойства образцов на основе палладия, нанесённого на  $Al_2O_3$ ; предложена методика испытания образцов адсорбентов-катализаторов в условиях холодного старта, позволяющая различать легко связанные и прочно связанные формы адсорбированных углеводородов путем их последовательной десорбции; впервые проведены сопоставительные испытания перспективных образцов адсорбентов-катализаторов в условиях холодного старта и форсированного термостарения; впервые получены данные о миграции серебра с внешней поверхности кристаллитов цеолитов на оксид алюминия и в обратном направлении при повышенных температурах; впервые продемонстрирована эффективность применения адсорбционно-каталитической системы, состоящей из последовательно расположенных слоев 5%Ag/ZSM-5 и 5%Pd/ $Al_2O_3$  и обеспечивающей эффективное улавливание углеводородов до температуры 200 °С с их последующим окислением. Полученные результаты могут быть использованы в научных организациях и вузах, в которых проводятся исследования в области адсорбции и катализа, а также рекомендуется включить их в курсы лекций при подготовке специалистов в области гетерогенного катализа.

Соискатель имеет 84 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 9 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3 работы (в том числе в зарубежных научных журналах, входящих в Web of Science, опубликовано 2 работы, в российском научном журнале, переводная версия которого входит в Web of Science, опубликована 1 работа), в сборниках материалов конференций, представленных в изданиях, входящих в Scopus, опубликовано 2 работы, в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций, всероссийского симпозиума опубликовано 4 работы. Общий объем работ – 3.17 а.л., авторский вклад – 1.65 а.л.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значительные работы по теме диссертации, опубликованные в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. **Temerev V. L.** Effect of Ag loading on the adsorption/desorption properties of ZSM-5 towards toluene / V. L. Temerev, A. A. Vedyagin, T. N. Afonassenko, K. N. Iost, Y. S. Kotolevich, V. P. Baltakhinov, P. G. Tsyurul'nikov // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2016. – Vol. 119, is. 2. – P. 629–640. – DOI: 10.1007/s11144-016-1060-3. – 0,75 / 0,37 а.л. (*Web of Science*).

2. **Temerev V. L.** Purification of exhaust gases from gasoline engine using adsorption-catalytic systems. Part 1: trapping of hydrocarbons by Ag-modified ZSM-5 / V. L. Temerev, A. A. Vedyagin, K. N. Iost, L. V. Pirutko, S. V. Cherepanova, R. M. Kenzhin, V. O. Stoyanovskii, M. V. Trenikhin, D. A. Shlyapin // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2019. – Vol. 127, is. 2. – P. 945–959. – DOI: 10.1007/s11144-019-01588-8. – 0,94 / 0,5 а.л. (*Web of Science*).

3. Афонасенко Т. Н. Влияние кислотности цеолита и его модифицирования церием и цирконием на активность и термическую стабильность Pd/beta в реакции глубокого окисления толуола / Т. Н. Афонасенко, П. Г. Цырульников, К. Н. Иост,

**В. Л. Темерев**, Д. А. Шляпин, А. Б. Аюпов, Д. Ф. Хабибулин // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, вып. 1. – С. 34–39. – 0,37 / 0,12 а.л.

*в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:*

Afonasenko T. N. Effect of the Acidity of a Zeolite and Its Modification with Cerium and Zirconium on the Activity and Thermal Stability of Pd/beta in the Reaction of Deep Toluene Oxidation / T. N. Afonasenko, P. G. Tsyru'l'nikov, K. N. Iost, **V. L. Temerev**, D. A. Shlyapin, A. B. Ayunov, D. F. Khabibullin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – Vol. 82, № 1. – P. 32–37. – DOI: 10.1134/S1070427209010078.

В диссертации отсутствуют достоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

На автореферат поступило 5 положительных отзывов. Отзывы представили:

1. **А. Н. Пестряков**, д-р хим. наук, проф., профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, *с замечанием:* в работе рассматриваются только адсорбционные свойства системы Ag/цеолит при температурах до 200 °С. Однако известно, что наночастицы серебра, в том числе, нанесенные на цеолиты, проявляют и каталитическую активность в окислительных реакциях до 200 °С. Поэтому было бы весьма интересно увидеть результаты каталитических испытаний серебрясодержащих цеолитов, без присутствия палладиевых образцов. 2. **П. В. Кривошапкин**, канд. хим. наук, доц., директор научно образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий Национального исследовательского университета ИТМО, г. Санкт-Петербург, *с замечаниями:* необходимо уточнить, в каком виде находится серебро, так как по данным ЭПР говорится об ионной форме, а исходя из соображений ПЭМ, серебро представлено наноразмерными металлическими частицами; затрудняет интерпретацию данных отсутствие значений на оси ординат в концентрационных профилях, различные единицы обозначения. 3. **Е. А. Аликин**, канд. хим. наук, руководитель группы разработок лаборатории катализаторов ООО «Экоальянс», г. Новоуральск, *с замечаниями:* в положении № 3, выносимом на защиту,

отмечается определяющий вклад углеводов, сказывающийся на изменениях адсорбционных и каталитических свойств серебросодержащих центров цеолитов, но по тексту автореферата данное влияние проследить не удалось; на странице 11 автор делает заключение о редиспергировании частиц серебра в процессе ФТС с образованием мелких кластеров, при этом ссылаясь на рисунок 4 (а, б), однако анализ данных изображений не позволяет уверенно судить, что такой процесс имел место; данные о сорбционной емкости системы на основе Ag/ZSM-5 после многократных циклов адсорбции-десорбции углеводов значимо обогатили бы работу; и с *вопросами*: на рисунке 11 (б) представлена зависимость сорбционной емкости образцов Ag/Beta от содержания серебра, где обнаруживается оптимум. Существуют ли подобная зависимость в системе Ag/ZSM-5? Чем обоснован выбор 5%Ag/ZSM-5 для применения в биметаллической системе? 4. **А. А. Ремпель**, академик РАН, д-р физ.-мат. наук, проф., директор Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, *без замечаний*.

5. **С. В. Корнев**, д-р хим. наук, проф., заместитель директора Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, *с замечаниями*: для правильного восприятия информации, приводимой на графиках временной зависимости термодесорбции толуола (рис. 6–7), недостает информации о температурах, соответствующих временным участкам; при указании тех или иных численных величин следовало бы приводить значения с обоснованным количеством значимых цифр, например, в выводе 2 адсорбционная емкость цеолита 10%Ag/ZSM-5 указана с точностью до первого знака после запятой (139.4 мг/г), что не соответствует ни точности определения этого значения, ни экспериментальным возможностям по синтезу модифицированного цеолита со столь строго воспроизводимой емкостью.

В отзывах отмечается, что актуальность темы диссертационной работы, направленной на решение проблемы холодного старта двигателей внутреннего сгорания, определяется, прежде всего, практической значимостью. Решение этой важной задачи предполагает детальную научную проработку и принципиально новые подходы к созданию адсорбционно-каталитических систем нейтрализации

отходящих газов. Для устранения основного недостатка существующих систем, связанного с проскоком вредных компонентов в атмосферу в случае, когда температура отходящих газов оказывается ниже температуры зажигания трехмаршрутного катализатора, в работе предложено разделить стадии сорбционного концентрирования углеводородов и их последующего окисления в адсорбционном и каталитическом слоях. Проведенная большая экспериментальная работа по тестированию цеолитов разной природы, разработке способов их модификации ионами и частицами серебра, установлению их структуры и свойств позволили В. Л. Темереву выявить основные физико-химические факторы, обеспечивающие заданные адсорбционно/десорбционные свойства цеолитных материалов, модифицированных серебром, для решения задач сорбционного концентрирования углеводородов в условиях холодного старта, а также найти условия эффективного использования зонированной системы, состоящей из последовательно расположенных слоев 5%Ag/ZSM-5 и 5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В. Л. Темеревым получены новые научные знания о влиянии пористой структуры и модуля цеолита на адсорбционные свойства серебросодержащих центров цеолитов по отношению к ненасыщенным углеводородам, их каталитическую активность в окислении СО и углеводородов, их эффективность и стабильность в условиях повышенной влажности; разработана двухкомпонентная адсорбционно-каталитическая система на основе Ag-модифицированного цеолита и Pd-содержащего трехмаршрутного катализатора; впервые проведено экспериментальное сравнение образцов адсорбентов-катализаторов в условиях холодного старта и форсированного термического старения. Результаты исследования расширяют научные представления о закономерностях конкурентной адсорбции ненасыщенных углеводородов и паров воды, что определяет теоретическую значимость работы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что **Т. Н. Ростовщикова** является высококвалифицированным специалистом в области исследования адсорбции и каталитического окисления монооксида углерода и углеводородов на каталитических материалах, в том числе цеолитах

типа ZSM-5, содержащих наночастицы / кластеры металлов, включая благородные металлы (Pd, Pt), а также переходные металлы; **А. В. Восмерик** является известным специалистом в области создания и исследований катализаторов на основе цеолитов с инкорпорированными наночастицами металлических оксидов и/или металлов для каталитических процессов переработки углеводородов, включая влияние мольного соотношения Si/Al в составе цеолита на формирование активных центров поверхности катализаторов под действием предварительных термообработок и т.д.; **Уфимский федеральный исследовательский центр РАН** известен своими достижениями в области создания высокопористых цеолитных материалов с заданными адсорбционными свойствами, катализаторов на основе цеолитов с введенными катионами/кластерами различных металлов, а также исследования их функциональных свойств в адсорбционных и каталитических приложениях.

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

*разработан новый экспериментальный подход к исследованию процессов адсорбции/десорбции углеводородов в условиях холодного старта, позволивший выявить качественно новые закономерности:*

– увеличение количества ионов серебра в цеолите приводит к увеличению доли прочносвязанных форм адсорбированного толуола, в то время как H-форма цеолита отвечает за слабосвязанные формы адсорбированного толуола;

– при конкурентной адсорбции молекул толуола и паров воды на серебросодержащих цеолитах, соотношение энергий адсорбции определяется количеством атомов серебра в кластере;

– адсорбционные и каталитические свойства серебросодержащих центров цеолита претерпевают существенные изменения под воздействием повышенных температур и реакционной среды, причем влияние углеводородов является определяющим;

– в случае материалов, содержащих наночастицы серебра, изменение адсорбционных и каталитических свойств обусловлено перераспределением серебра между цеолитом и оксидом алюминия при повышенных температурах.

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

*изучено влияние* концентрации серебра на прочность адсорбции непредельных углеводородов и температуру, необходимую для их десорбции. Увеличение концентрации серебра в цеолите до 10% способствует увеличению доли прочносвязанных форм толуола до 0.74;

*установлено* оптимальное содержание серебра для Ag-содержащего  $\beta$ -цеолита, составляющее 6-8 %. При большем содержании серебро локализуется на внешней поверхности цеолита в виде агломератов, блокирующих каналы, что приводит к ухудшению адсорбционных свойств;

*доказано положение* о том, что пары молекул воды конкурируют с толуолом за активные центры  $Ag^+$  цеолита, а чувствительность Ag-содержащих центров к присутствию паров воды уменьшается с появлением кластерного серебра и ростом размера частиц серебра, вследствие уменьшения энергии адсорбции молекул воды;

*выявлены* основные факторы, определяющие адсорбционно/десорбционные свойства цеолитов ZSM-5, ZSM-23,  $\beta$  и  $\gamma$ , такие как силикатный модуль и структура исходного цеолита, а также концентрация вводимого серебра.

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

*представлен* подход к исследованию процессов адсорбции углеводородов в условиях холодного старта, позволяющий идентифицировать слабосвязанные и прочносвязанные формы адсорбированных молекул за счёт быстрого двухступенчатого нагрева в температурных интервалах 100-200 °С и 200-400 °С;

*создана* биметаллическая система «адсорбент/катализатор», состоящая из последовательно расположенных слоев 5%Ag/ZSM-5 и 5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и обеспечивающая эффективное адсорбционное концентрирование углеводородов до температуры 200 °С и их последующее окисление при повышении температуры.

**Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования.** Полученные в диссертационной работе результаты рекомендуется использовать в научных организациях и вузах, в которых проводятся исследования в области адсорбции и катализа, а именно: в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (г. Москва); Институте катализа им. Г.К. Борескова

СО РАН (г. Новосибирск); Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова; Самарском национальном исследовательском университете имени академика С.П. Королева; Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург); Новосибирском национальном исследовательском государственном университете. Кроме того, результаты диссертационной работы рекомендуется включить в курсы лекций при подготовке специалистов в области гетерогенного катализа.

Полученные в работе результаты могут быть использованы на промышленных предприятиях Российской Федерации при внедрении двухкомпонентных систем типа «адсорбент/катализатор» для улучшения работы автомобилей с бензиновыми двигателями.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

*результаты получены* на современном сертифицированном научном оборудовании с использованием обоснованных калибровок, использованы современные методики сбора и обработки исходной информации;

*достоверность обеспечена* проведением исследований на высоком методическом уровне с применением современных приборов и оборудования на основе комплекса современных физико-химических методов, согласованности результатов, полученных соискателем, с данными других исследователей;

*установлено* качественное совпадение результатов, полученных соискателем, с результатами, представленными в независимых источниках по тематике исследования;

базирующиеся на полученном экспериментальном материале научные положения и выводы теоретически обоснованы и находятся в согласии между собой и не противоречат известным физико-химическим закономерностям.

**Личный вклад соискателя состоит в:** непосредственном участии в постановке цели и задач исследования; разработке методов испытания образцов и создании экспериментальных установок; проведении экспериментов по тестированию адсорбционно-каталитических свойств исследуемых систем; непосредственном участии в обработке, анализе и интерпретации данных адсорбционно-каталитических и физико-химических исследований; подготовке

материалов к публикации в научных изданиях; их представлении в формате докладов на научных конференциях и симпозиумах. При подготовке результатов, полученных совместно с соавторами, к публикации вклад диссертанта был определяющим.

Диссертация отвечает критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней для диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и, в соответствии с пунктом 9 Положения, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с выявлением основных физико-химических факторов, обеспечивающих заданные адсорбционно/десорбционные свойства серебросодержащих цеолитных материалов, позволяющих создать эффективную двухкомпонентную адсорбционно-каталитическую систему нейтрализации выхлопных газов бензинового двигателя в условиях холодного старта, и имеющей значение для развития физической химии.

На заседании 30.12.2019 диссертационный совет принял решение присудить **Темереву В. Л.** ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 8 докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета



Мамаев Анатолий Иванович

Ученый секретарь

диссертационного совета

Кузнецова Светлана Анатольевна

30.12.2019