

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
РХТУ.05.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета
от 24 сентября 2020 г., протокол № 5

О присуждении ученой степени кандидата технических наук Ивановой Наталии Анатольевне, представившей диссертационную работу на тему «Низкотемпературный каталитический конвертор водорода на основе гидрофобных катализаторов» по научной специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Принята к защите 28 мая 2020 года, протокол № 2 диссертационным советом РХТУ.05.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 24 человек приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 94 ОД от «23» декабря 2019 г.

Соискатель Иванова Наталия Анатольевна 1989 года рождения, в 2012 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» диплом с отличием серия ВСА номер 1043704.

В 2017 году окончила аспирантуру ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Соискатель работает инженером-исследователем в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт».

Диссертация выполнена на кафедре технологии изотопов и водородной энергетики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры технологии изотопов и водородной энергетики Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Пак Юрий Самдорович.

Официальные оппоненты:

д.х.н., профессор Собянин Владимир Александрович, ФГБУН «ФИЦ «ИК СО РАН», главный научный сотрудник лаборатории каталитических процессов в топливных элементах.

д.т.н. Юхимчук Аркадий Аркадьевич, ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», заместитель начальника научно-исследовательского отделения по НИР.

к.т.н. Борзенко Василий Игоревич, ФГБУН ОИВТ РАН, заведующий лабораторией водородных энергетических технологий.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 5 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 2 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных, и в 3 публикациях в рецензируемых изданиях. Также получен патент на изобретение.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Ivanova N.A. et all. Activity and durability of electrocatalytic layers with low platinum loading prepared by magnetron sputtering onto gas diffusion electrodes // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44. P. 29529-29536 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.096 (Scopus)

В представленной научной статье изучены процессы деградации каталитических слоев на основе платины (в том числе агломерирование частиц платины и разрушение носителя) и методики ускоренных стресс-тестирований для испытания долговечности каталитических слоев. Иванова Н.А. как проводила непосредственно эксперименты и анализировала полученные результаты, так и является автором текста научной статьи.

2. Ivanova N.A., Levchenko M.A., Pak Y.S. Synthesis, Characterization and Application of Thermostable Hydrophobic Pt Catalysts for Oxidation of H₂. Kataliz v promyshlennosti. 2018. Vol. 2. P. 57-65 (In Russ.) DOI: 10.18412/1816-0387-2018-2-57-65 (Web of Science)

Научная статья посвящена изложению методики синтеза нового отечественного гидрофобного катализатора с повышенной термостабильностью, а также его применению в процессе низкотемпературного окисления водорода. Иванова Н.А. является основным автором работы, а также непосредственно осуществляла разработку методики приготовления, синтез катализатора, а также исследование его основных характеристик.

Публикации в рецензируемых изданиях:

1. Иванова Н. А., Морозова М. А., Рябов И. В. Способы окисления водорода в каталитическом конверторе на основе гидрофобных катализаторов // Ядерная физика и инжиниринг. 2015. № 9-10 (6). С. 1–7 DOI: 10.1134/S2079562915050103

Научная статья посвящена различным способам окисления водорода, сравнению данных процессов, определению преимуществ низкотемпературного окисления водорода в конверторе. Иванова Н.А. является основным автором работы, а также непосредственно осуществляла испытания катализаторов в процессе низкотемпературного окисления водорода.

2. Сидоранова Е.А., Морозова М.А., Иванова Н.А., Пак Ю.С. Модификация поверхности неорганических носителей для катализаторов окисления водорода // Ядерная физика и инжиниринг. 2017. Т. 8 (1). С. 62-68. DOI:10.1134/s2079562917010201

Научная статья отражает результаты, полученные при разработке методики модификации неорганического носителя с целью придания его поверхности гидрофобных свойств. Иванова Н.А. является одним из основных авторов работы, а также непосредственно осуществляла разработку методики модификации носителя и испытания полученных образцов.

3. Иванова Н. А., Марунич С. А., Пак Ю. С. Конвертор водорода как верхний узел обращения потоков установок химического изотопного обмена в системе «вода-водород» // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 5. С. 225-234

В работе представлены результаты, полученные при испытании каталитического конвертора водорода на основе гидрофобных катализаторов в качестве верхнего узла обращения потоков для установок разделения изотопов водорода в системе «вода-водород». Иванова Н.А. участвовала как в монтаже установки и ее пилотном запуске, так и в написании научной статьи в качестве основного автора.

Патент: Букин А.Н., Иванова Н.А., Марунич С.А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б. Способ приготовления термостойкого гидрофобного платинового катализатора для реакции окисления водорода: пат. 2641113 Рос. Федерация. № 2017107090/04(012337); заявл. 03.03.2017; опубл. 16.01.2018.

В работе запатентован разработанный гидрофобный катализатор окисления водорода с повышенной термостабильностью. Иванова Н.А. является одним из основных авторов патента, а также непосредственно разработала методику синтеза катализатора.

Результаты работы также апробированы на 2 всероссийских и 3 международных научных конференциях. Иванова Н.А. участвовала как в подготовке материалов конференций, так и выступала в качестве докладчика.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв на диссертацию официального оппонента, доктора химических наук, профессора, **Собянина Владимира Александровича**, главного научного сотрудника лаборатории каталитических процессов в топливных элементах ФГБУН «ФИЦ «ИК СО РАН».

В отзыве отмечается актуальность представленной диссертационной работы, выделены основные экспериментальные исследования, полученные данные, отмечены их новизна и практическая значимость. Отмечена также воспроизводимость и достоверность полученных в работе результатов.

По работе имеются следующие замечания:

1. Для приготовления катализаторов в качестве носителя выбрана гамма окись алюминия различных торговых марок и два модификатора: гидрофобный оксид кремния и полиалкилсилоксановая эмульсия. Почему не исследованы другие неорганические вещества (например, диоксид кремния, углерод) как носители катализатора? Проводились ли исследования с другими носителями и модификаторами?
2. Для приготовления катализаторов используется только метод пропитки носителя раствором прекурсора в ацетоне и затем восстановление платины в потоке водорода. Почему не были использованы другие методы?
3. Автором проводилось исследование кинетических характеристик каталитической реакции окисления водорода в области низких концентраций H_2 в потоке воздуха, были определены наблюдаемые константы скорости реакции и энергии активации в диапазоне температур 293-363 К. С чем связан представленный температурный диапазон? Более того, отмечу, что недостаточное внимание уделено механизму реакции и обоснованию протекания реакции по кинетике 1-го порядка.
4. В качестве катализатора сравнения в работе используется полимерный катализатор марки РХТУ-ЗСМ, хотя в литературном обзоре представлены и другие гидрофобные катализаторы. С чем это связано?
5. Автором предложен оригинальный метод ускоренного «старт-стоп» стресс-тестирования катализаторов в условиях процесса низкотемпературного окисления водорода для определения их долговечности. Было ли определено соотношение между количеством проведенных «старт-стоп» циклов при испытании катализаторов и реальным ресурсом их работы?

Указано, что представленные замечания не снижают общей положительной оценки работы, а ее автор, Иванова Наталия Анатольевна, заслуживает присвоения степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

2. Отзыв на диссертацию официального оппонента доктора технических наук Юхимчука Аркадия Аркадьевича заместителя начальника научно-исследовательского отделения по НИР ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ».

В отзыве отмечается актуальность представленной диссертационной работы, выделены основные экспериментальные исследования, полученные данные, отмечены их новизна и практическая значимость. Отмечена также воспроизводимость и достоверность полученных в работе результатов. Оппонент не выявил недостатков, ставящих под сомнение основные выводы и положения диссертации, выносимые автором на защиту.

По работе имеются следующие замечания:

1. К сожалению, в диссертации отсутствует требуемый по ГОСТ список расшифровок терминов, аббревиатур и сокращений. Некоторые сокращения не соответствуют их определению (УСГС, стр.14), в некоторых - определение приводится со значительным запозданием (ВУОП впервые встречается на стр.5, а расшифровка приводится на стр.48), некоторые определения вообще отсутствуют (ЧЕП, стр.81), для некоторых сокращений определения приводятся по несколько раз (см., например, ХИО - стр.2, 5, 19, 142).
2. На стр.19 указано, что «...часть трития, остающаяся в форме газа, выбрасывается в атмосферу через трубы высотой 120 метров ...». Данное утверждение является абсолютно не верным. Согласно санитарным правилам СП 2.6.1.05-04 «Радиационная безопасность при работе с тритием и его соединениями» пункт 15.5.20 «Выброс воздуха в атмосферу после очистки должен проводиться через вентиляционные трубы, высота которых должна обеспечивать снижение объёмной активности трития в атмосферном воздухе в любом месте возможного приземления факела до допустимых величин». Как правило это трубы высотой 30-40 м.
3. Несколько раз встречаются суждения об отсутствии прямого негативного влияния трития на организм человека и биосферу (см., например, стр. 4, 16). Если бы это было так, то и предлагаемая к защите работа не имела бы никакой ценности.

4. Катализатор марки РХТУ-ЗСМ более 25 лет успешно используется в НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ им. Б.П. Константина (г. Гатчина) на установке ЭВИО в качестве гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой. Автором катализатор марки РХТУ-ЗСМ используется в качестве образца-сравнения для разрабатываемого гидрофобного катализатора окисления водорода с повышенной термостойкостью. Является ли данное сравнение обоснованным и целесообразным?

5. Как было указано выше, для реализации всех преимуществ СЕСЕ технологии необходим безопасный верхний узел обращения потоков (ВУОП) с большим ресурсом работы. Была ли проведена оценка ресурса работы конвертора водорода на основе разработанного катализатора в часах? Каково общее время работы установки разделения изотопов в целом?

6. Интерес представляет непосредственно катализический конвертор. Каковы основные особенности его конструкции для реализации процесса низкотемпературного окисления водорода?

7. В работе имеются опечатки и неточности. Некоторые из них: стр. 3, вместо 6.2 и 6.3, должно быть 5.2 и 5.3, соответственно; стр. 48, конец второго абзаца, вместо рис. 1.8 должно быть рис. 1.13, здесь же отсутствует нумерация ссылок на работы, в которых описана установка, изображенная на рис.1.13; стр. 75, предпоследний абзац, вместо ссылки на раздел 2.10.1 должна быть ссылка на раздел 2.4; та же опечатка на стр. 76; на стр. 162 в первом абзаце приведена не корректная ссылка на работу [162]; стр.85, первый абзац, вместо ссылки на рис.3, должна быть ссылка на рис. 2.11.

Оппонент отмечает, что сделанные замечания ни в коей мере не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и техническом уровне, а ее автор, Иванова Наталья Анатольевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

3. Отзыв на диссертацию официального оппонента кандидата технических наук **Борзенко Василия Игоревича**, заведующего лабораторией водородных энергетических технологий ФГБУН ОИВТ РАН.

В отзыве отмечается актуальность представленной диссертационной работы, отмечены новизна и практическая значимость проведенных исследований и полученных данных. Отмечена также воспроизводимость и достоверность результатов работы.

По работе имеются следующие замечания:

1. Автором в качестве основного катализатора сравнения в работе выбран гидрофобный полимерный катализатор марки РХТУ-ЗСМ, все начальные параметры работы конвертора также определены при загрузке аппарата данным катализатором, однако физико-химические свойства катализаторов, включая размер и форму гранул, теплопроводность и теплоемкость, различны. Чем объясняется такой выбор и обоснован ли он? Более целесообразным выглядит сравнение с японским катализатором, более близким по составу и свойствам.

2. Автором проводится сравнение долговечности катализаторов в процессе низкотемпературного окисления водорода в конверторе в аналогичных условиях, однако не дана информация о реальном ресурсе работы катализаторов в часах. Были ли проведены такие оценки?

3. Диссертационная работа посвящена изучению низкотемпературного окисления водорода в аппарате с непосредственным контактом зерен катализатора и жидкой воды, что предъявляет существенные требования к свойствам применяемых катализаторов. В чем главное преимущество данного процесса и каковы сферы его применения?

4. В результате работы был проведен запуск установки с верхним узлом обращения потоков на основе конвертора водорода с разработанным катализатором, однако его нельзя назвать продолжительным. Хотелось бы увидеть результаты более длительной работы установки.

Оппонент отмечает, что высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и сделанных выводов, рассматриваемая работа Ивановой Натальи Анатольевны

представляет собой завершенную научно-квалификационную работу. Диссертационная работа Ивановой Наталии Анатольевны соответствует паспорту специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ. Автор диссертации — Иванова Наталия Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

4. Отзыв на автореферат главного эксперта АО «ВНИИНМ», кандидата химических наук **Семенова Александра Александровича**.

В отзыве отмечены актуальность рассматриваемой проблемы, а также научная ценность и практическая значимость полученных результатов.

По работе Ивановой Н.А. имеются следующие вопросы и замечания:

1. Диссертант в качестве носителя использует $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вместе с тем известны и широко используются в катализе материалы на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые характеризуются на порядок большей удельной поверхностью, чем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и представляются перспективными для решения поставленной диссидентом задачи. На наш взгляд, было бы целесообразно также исследовать катализаторы на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2. Непонятно, чем обусловлен выбор довольно сложных условий модификации образцов носителей (таблица 3 автореферата)? Как были определены температура и продолжительность каждой стадии?

3. В таблице 4 автореферата символом «*» помечены некоторые слова, причем нет пояснений, что эти пометки означают? Вместе с тем обозначение в диссертации гидрофобизированных наночастиц кремнезема как « SiO_2^* » выбрано неудачно, так как символ «*» чаще применяют для комментирования отмеченных фрагментов текста, что приводит к путанице.

Отмечено, что сделанные замечания нисколько не снижают ценности диссертационной работы, а Иванова Н.А. заслуживает присуждения ей степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

5. Отзыв на автореферат заведующего отделом физики атомного ядра НИИЯФ МГУ, доктора физико-математических наук, профессора **Чеченина Николая Гавриловича**.

В отзыве отмечены актуальность рассматриваемой проблемы, а также научная ценность и практическая значимость полученных результатов. В отзыве отсутствуют критические замечания. Отмечено, что соискатель Н.А. Иванова заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 «Технология неорганических веществ». Замечаний по автореферату нет.

6. Отзыв на автореферат ведущего научного сотрудника лаборатории алифатических бороганических соединений ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» (ИНЭОС РАН), доктора технических наук, доцента **Григорьева Сергея Александровича**.

В отзыве отмечены актуальность рассматриваемой проблемы, а также научная ценность и практическая значимость полученных результатов.

В качестве замечаний к автореферату следует отметить следующее:

1. На стр. 6 указано, что по материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых изданиях. Однако на стр. 15 и 16, в списке публикаций приведено 5 статей, опубликованных в рецензируемых научных журналах.

2. Есть замечания к рисунку 4 и подписи к нему. Так, на СЭМ-микрофотографии, приведенной на рис. 4в (крайний правый рисунок в нижнем ряду), отсутствует масштабный отрезок и не указана кратность увеличения, в результате чего не представляется возможным понять размеры элементов поверхности. В подписи к рис. 4 в скобках указаны пояснения «слева и справа», однако вместо них следовало бы указать «сверху и снизу».

3. На стр. 15 в первом пункте выводов по работе указано «катализатор», а следовало бы указать «катализатора».

Отмечено, что указанные замечания носят, преимущественно, рекомендательный характер и не снижают уникальность, ценность и новизну результатов, полученных автором,

а соискатель Н.А. Иванова заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

7. Отзыв на автореферат заведующего кафедрой химии и электрохимической энергетики НИУ «Московский энергетический институт», доктора технических наук, профессора **Кулешова Николая Васильевича**.

В отзыве отмечены актуальность рассматриваемой проблемы, а также научная ценность и практическая значимость полученных результатов. В отзыве отсутствуют критические замечания. Отмечено, что соискатель Н.А. Иванова заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ. Замечаний по автореферату нет.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тематикой исследований, проводимых в диссертационной работе, которая посвящена разработке катализатора с повышенной термостабильностью для каталитического реактора – конвертора, в котором осуществляется процесс низкотемпературного окисления водорода, с целью совершенствования технологии детритизации водных потоков. Представленная тематика соответствует областям научных и профессиональных интересов оппонентов, а их высокая квалификация отражена в профессиональных достижениях и подтверждается представленными научными трудами.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана оригинальная методика синтеза нового отечественного гидрофобного платинового катализатора окисления водорода на основе неорганического носителя, включая методику его модификации;

получены новые данные и установлены основные корреляционные зависимости между условиями проведения процесса приготовления катализаторов (составом образцов) и их физико-химическими и кинетическими характеристиками;

проведен запуск установки химического изотопного обмена в колонне с верхним узлом обращения потоков на основе конвертора с разработанным катализатором.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана эффективность применения платиновых катализаторов окисления водорода на неорганической основе с модифицированной поверхностью для процесса низкотемпературного окисления водорода;

предложена оригинальная методика проведения старт-стоп тестирования катализаторов для определения их стабильности и долговечности в лабораторных условиях;

показана возможность равномерного распределения тепловой нагрузки по высоте аппарата за счет снижения активности применяемого в реакторе катализатора и оптимизации способа загрузки катализитического слоя.

Применительно к проблематике диссертации результативно:

использован комплекс базовых методов исследования физико-химических свойств и кинетических характеристик катализаторов, а также численных методов расчета теплового баланса процессов теплопередачи реакционного тепла в реакторе между теплоносителем и катализитическим слоем;

использованы стандартные сертифицированные методики определения термостабильности нанесенных покрытий и методы измерения угла смачивания поверхности с использованием современных методов обработки оптических изображений образцов;

изучены основные закономерности протекания процесса низкотемпературного окисления в конверторе в зависимости от типа загрузки аппарата и характеристик применяемого катализатора;

продемонстрировано отсутствие прямой корреляции между активностью применяемого катализатора и эффективностью теплопередачи в процессе низкотемпературного окисления водорода в конверторе;

проведено совершенствование технологии химического изотопного обмена водорода в

системе «вода-водород» за счет использования в качестве верхнего узла обращения потоков низкотемпературного конвертора водорода на основе разработанного гидрофобного катализатора с повышенной термостойкостью, что в России реализовано впервые.

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

разработана и внедрена технология низкотемпературного окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом в конверторе на основе гидрофобных катализаторов. Представленный каталитический конвертор впервые использован в качестве верхнего узла обращения потоков в установке химического изотопного обмена в системе «вода-водород», проведен монтаж установки и ее успешный пилотный запуск в лабораторных условиях;

разработан и синтезирован новый отечественный гидрофобный катализатор с повышенной термостойкостью для процесса низкотемпературного окисления водорода в конверторе с прямым контактом теплоносителя-воды и каталитического слоя;

определены преимущества и доказана перспективность использования технологии низкотемпературного окисления водорода в конверторе на основе гидрофобных катализаторов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ подтверждается использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, в том числе необходимых для решения поставленной задачи физико-химических методов анализа (РФА, электронная микроскопия и др.), воспроизводимостью результатов, а также согласованностью результатов, полученных в диссертационной работе, с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике как отечественных, так и зарубежных;

теория основана на известных и опубликованных данных о кинетике реакции окисления водорода на катализаторах, об основных требованиях к выбору носителей катализаторов, об известных модификаторах поверхности и о методиках проведения синтеза, подтвержденных в независимых источниках;

использованы стандартные образцы сравнения, результаты испытаний которых в аналогичных условиях представлены в независимых источниках;

установлено, что полученные кинетические данные катализаторов окисления водорода не противоречат ранее опубликованным данным в открытых источниках и дополняют существующие сведения и закономерности.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственной разработке методики синтеза нового термостойкого катализатора окисления водорода, включая подбор носителя, типа и концентрации модификатора, разработку методики модификации и уточнение условий приготовления катализатора, а также синтезе и исследовании полученных образцов катализатора. Автор также предложил и обосновал метод ускоренного стресс-тестирования катализатора с целью определения стабильности его свойств. Автор непосредственно проводил все экспериментальные исследования, обрабатывал полученные данные. Интерпретация и анализ полученных данных выполнен автором работы лично с помощью экспертной помощи научного руководителя и консультантов. Экспериментальные стенды для проведения испытаний собраны либо модернизированы при непосредственном участии автора работы. Подготовка основных публикаций по работе также выполнена автором лично при помощи коллег. Пилотный лабораторный запуск установки разделения изотопов водорода в системе «вода-водород» с каталитическим конвертором на основе разработанного катализатора в качестве верхнего узла обращения потоков проведен под личным руководством автора диссертационной работы Ивановой Н.А.

На заседания диссертационного совета РХТУ.05.01 24 сентября 2020 года принято решение о присуждении ученой степени кандидата технических наук Ивановой Наталии Анатольевне.

Присутствовало на заседании 19 членов диссертационного совета, в том числе в режиме видеоконференции 2. Докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 8.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

Результаты тайного голосования:

«за» - 17,

«против» - 0,

недействительные бюллетени - 0.

Проголосовало 2 членов диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции:

«за» - 2,

«против» - 0,

«воздержался» - 0.

Итоги голосования:

«за» - 19,

«против» - 0,

«воздержался» - 0.

Председатель диссертационного совета

д.т.н, проф. Ваграмян Т.А.

Ученый секретарь
диссертационного совета

к.т.н. Стоянова А.Д.

Дата «14 » сентябрь 2020 г.

