

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 Гордеева Александра Вячеславовича «Формирование активной поверхности молибденсодержащих катализаторов метатезиса лёгких олефинов» по специальности 02.00.04 – Физическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Время начала заседания: 14-20.

Время окончания заседания: 16-00.

На заседании диссертационного совета присутствовали 16 из 20 членов диссертационного совета, из них 15 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. Майер Г.В., доктор физико-математических 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. Полещук О.Х., доктор химических наук, 02.00.04

12. Отмахов В.И., доктор технических 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

Козик В.В., доктор технических наук, 02.00.04

Заседание провела председатель диссертационного совета доктор химических наук, профессор Курина Лариса Николаевна.

По результатам защиты диссертации тайным голосованием (результаты голосования: за присуждение ученой степени – 16, против – нет, недействительных бюллетеней – нет) диссертационный совет принял решение присудить А.В. Гордееву 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., № 20

О присуждении **Гордееву Александру Вячеславовичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Формирование активной поверхности молибденсодержащих катализаторов метатезиса лёгких олефинов»** по специальности **02.00.04** – Физическая химия, принята к защите 27.11.2014 года, протокол № 14, 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 **Гордеев Александр Вячеславович**, 1987 года рождения.

В 2010 году соискатель окончил государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный университет».

В 2013 году соискатель очно окончил аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Работает в должности старшего научного сотрудника (в период подготовки диссертации – в должности младшего научного сотрудника 2-й категории) лаборатории гетерогенного катализа в Обществе с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательская организация «СИБУР-Томскнефтехим».

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:

Кутепов Борис Иванович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, лаборатория приготовления катализаторов, заведующий лабораторией

Лавренов Александр Валентинович, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, заместитель директора по научной работе

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук**, г. Красноярск, в своём положительном заключении, подписанным **Кузнецовым Борисом Николаевичем** (доктор химических наук, профессор, заместитель директора), указала, что актуальность исследования обусловлена достаточно широким применением каталитического метатезиса олефинов в мировой практике на нефтехимических производствах для создания новых практически важных веществ и материалов и востребованностью в нефтехимии пропилена в качестве сырья, в том числе для производства полипропилена. Автором предложен новый носитель для молибденсодержащих катализаторов – алюмоуглеродный сорбент; с помощью комплекса физико-химических методов впервые установлено, что предварительная обработка поверхности алюмоуглеродного носителя азотной кислотой положительно влияет на распределение активного компонента, кислотность и структуру катализатора, что

позволяет увеличить выход пропилена и повысить стабильность катализатора в условиях реакции; впервые показано, что применение азотной кислоты влияет не только на образование новых кислотных центров на поверхности носителя, но и на формирование и стабилизацию частиц активного компонента. Предлагаемый метод приготовления нанесенных молибденсодержащих катализаторов на основе алюмоуглеродного носителя с использованием предварительной обработки раствором азотной кислоты позволяет получить активные катализаторы с высоким сроком службы. Использование предложенных катализаторов в реакции метатезиса этилена и бутилена-2 при температуре 130 °С и давлении 10 кгс/м² позволяет обеспечить выход пропилена 77,4 % при конверсии этилена 84,6 %. Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования при разработке технологии получения пропилена на предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, при проведении научных исследований в вузах и научно-исследовательских организациях.

Соискатель имеет 6 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 6 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 4 (из них 1 статья в журнале, входящем в библиографическую базу Web of Science), в сборниках материалов всероссийских и международных конференций – 2. Общий объем работ – 2,61 п.л., авторский вклад – 1,33 п.л.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Гордеев А.В.**, Жуков И.А., Гордеева О.С., Павлицкий Н.А., Мерк А.А., Солтыс Е.В., Князев А.С. Влияние условий приготовления молибденсодержащих катализаторов метатезиса пропилена // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – № 12/2. – С. 15-21. – 0,38 / 0,19 п.л.

2. **Гордеев А.В.**, Князев А.С., Водянкина О.В. Метатезис транс-бутена-2 и этилена в пропилен на катализаторах на основе молибдена // Катализ в промышленности. – 2013. – № 6. – С. 30-36. – 0,47 / 0,24 п.л.

3. **Гордеев А.В.**, Водянкина О.В. Формирование активной поверхности $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора реакции метатезиса этилена и транс-бутена-2 в пропилен // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 38, № 6. – С. 26-35. – 0,75 / 0,38 п.л.

4. **Гордеев А.В.**, Водянкина О.В. Влияние способа приготовления на свойства нанесённых Мо-содержащих катализаторов метатезиса этилена и транс-бутена-2 в пропилен // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, № 6. – С. 463-470. – 0,63 / 0,32 п.л.

в переводной версии журнала:

Gordeev A.V., Vodyankina O.V. Influence of the preparation procedure on the properties of supported molybdenum catalysts for ethylene and trans-butene-2 metathesis to propylene// *Petroleum chemistry*. – 2014. – V. 54, № 6. – P. 452-458. – DOI: 10.1134/S0965544114060048. – 0,62 / 0,31 п.л.

На автореферат поступили 5 положительных отзывов. Отзывы представили:

- Н.Е. Стручева**, канд. хим. наук, доц., доцент кафедры неорганической химии Алтайского государственного университета, г. Барнаул, *с замечаниями*: на рентгенограмме образца $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ рефлексы фазы MoO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ накладываются друг на друга, и не указано ни одного рефлекса, который принадлежал бы непосредственно фазе тетрамолибдата аммония, поэтому не ясно, как в таких условиях определяли тетрамолибдат аммония; на стр. 10 в уравнении 3 неверно указаны коэффициенты; на стр. 14 автор пишет о фазе MoO_2 в прокаленном образце и делает ошибочную ссылку на рисунок 8.2.
- Р.И. Кузьмина**, д-р хим. наук, проф., заведующая кафедрой нефтехимии и техногенной безопасности Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, *без замечаний*.
- Т.П. Минюкова**, канд. хим. наук, заведующая лабораторией Института катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, *с замечаниями*: в качестве рабочего давления при проведении каталитических измерений указано 10 кгс/м^2 , но, вероятно, имеется в виду 10 кгс/см^2 ; в уравнении 3 на странице 10 есть ошибки; в автореферате встречаются неудачные выражения.
- В.И. Федосеева**, д-р хим. наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и органической химии Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова, г. Якутск, *с вопросами* о превращениях, происходящих в углеродном слое при обработке азотной кислотой; о воздействии азотной кислоты на оксид алюминия при нарушении углеродного слоя в процессе длительной обработки раствором прекурсора; о причинах локализации нанесённого компонента преимущественно в порах алюмоуглеродного сорбента; о различиях в размерах частиц нанесённого компонента после термообработки на основе алюмоуглеродного сорбента до и после обработки азотной кислотой.
- 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 актуальность темы диссертационной работы в условиях устойчивой тенденции увеличения мощности производства полипропилена, 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 развитие теории и практики катализа и в разработку новых катализаторов реакции метатезиса низших олефинов.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что Б.И. Кутепов является специалистом по приготовлению и исследованию катализаторов и каталитических систем; А.В. Лавренов является признанным специалистом в области исследования каталитических превращений углеводородов; Институт химии и химической технологии СО РАН является одним из ведущих научно-исследовательских центров России, в котором работает большое число специалистов, изучающих каталитические процессы превращения углеводородного сырья.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

проведены исследования по влиянию условий приготовления (рН, предварительная обработка носителя раствором HNO_3) и последующей термической обработки на распределение частиц нанесённого компонента на поверхности носителей на основе Al_2O_3 , элементного и фазового состава и кислотных свойств поверхности нанесенных катализаторов;

установлены особенности взаимодействия оксида молибдена с поверхностью алюмоуглеродного носителя, а также выявлена связь между структурой, фазовым составом, распределением активного компонента и каталитическими свойствами Мо-содержащих катализаторов, нанесенных на алюмоуглеродный носитель, в процессе метатезиса этилена и бутена-2 в пропилен;

показано, что добавка HNO_3 приводит к стабилизации активного компонента в виде высокодисперсных частиц с размерами ОКР от 1,5 до 4,0 нм при 300 °С с последующим формированием фаз MoO_3 и MoO_2 при 550 °С на поверхности алюмоуглеродного сорбента.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлена роль добавки HNO_3 , в присутствии которой на поверхности алюмооксидных носителей формируются центры адсорбции парамолибдата аммония, что обеспечивает заполнение пор нанесённым компонентом и способствует образованию частиц MoO_2 , проявляющих повышенную активность в реакции метатезиса этилена и бутена-2 в пропилен;

показана линейная зависимость выхода жидких продуктов реакции и количества продуктов уплотнения, накапливающихся на поверхности Мо-содержащих катализаторов, от концентрации кислотных центров их поверхности.

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

представлены результаты, на основе которых можно разрабатывать методы приготовления промышленных катализаторов метатезиса лёгких олефинов;

определены способы использования алюмоуглеродного сорбента в качестве носителя для приготовления Мо-содержащих катализаторов переработки углеводородов.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования. Полученные результаты могут быть рекомендованы для разработки отечественной технологии получения пропилена каталитическим метатезисом этилена и бутена-2 на ООО «Томскнефтехим», ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», для развития основ приготовления нанесенных катализаторов в Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина (г. Москва), Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва), Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), Институте проблем переработки углеводородов СО РАН (г. Омск), а также могут быть использованы 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 и морфологических характеристик;

достоверность результатов базируется на согласованности теоретических представлений и экспериментальных результатов, полученных с использованием

различных методов исследования: метод РЭМ, термогравиметрический анализ, РФА, методы ТПВ H_2 и ТПД аммиака, а также метод низкотемпературной адсорбции азота.

Научная новизна работы заключается в: использовании алюмоуглеродного сорбента в качестве носителя для Мо-содержащего нанесенного катализатора метатезиса этилена и бутена-2 в пропилен; в снижении выхода побочных продуктов реакции вследствие блокирования сильных кислотных центров; в выявлении роли азотной кислоты при предварительной обработке алюмоуглеродного сорбента.

Личный вклад соискателя состоит в: обзоре литературы по теме диссертации, выборе методов исследования, приготовлении всех катализаторов, проведению комплекса исследований морфологии и текстуры поверхности образцов катализаторов, обработке и интерпретации данных физико-химических методов и каталитических исследований, написании статей. Все экспериментальные результаты, приведённые в работе, кроме ТПД аммиака, рентгенофазового и термического анализов, получены автором.

Диссертация соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по установлению влияния способа приготовления на формирование активной поверхности, структуру, элементный и фазовый состав, распределение активного компонента и каталитические свойства нанесённых молибден-содержащих катализаторов в процессе метатезиса этилена и бутена-2 в пропилен, имеющей значение для развития физической химии.

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

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 15 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 16, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета

Ученый секретарь

диссертационного совета

29.01.2015 г.



Курина Лариса Николаевна

Мальков Виктор Сергеевич