

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 16 апреля 2015 года публичной защиты диссертации Карповой Татьяны Равильевны «Формирование активной поверхности боратсодержащих катализаторов олигомеризации лёгких алкенов» по специальности 02.00.04 – Физическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Время начала заседания: 14:00

Время окончания заседания: 17:30

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. Мальков В.С., ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук, 02.00.04
3. Водянкина О.В., доктор химических наук, 02.00.04
4. Восмериков А.В., доктор химических наук, 02.00.04
5. Головкин А.К., доктор химических наук, 02.00.04
6. Коботаева Н.С., доктор химических наук, 02.00.04
7. Козик В.В., доктор технических наук, 02.00.04
8. Колпакова Н.А., доктор химических наук, 02.00.04
9. Майер Г.В., доктор физико-математических наук, 02.00.04
10. Малиновская Т.Д., доктор химических наук, 02.00.04
11. Мамаев А.И., доктор химических наук, 02.00.04
12. Манжай В.Н., доктор химических наук, 02.00.04
13. Отмахов В.И., доктор технических наук, 02.00.04
14. Полещук О.Х., доктор химических наук, 02.00.04
15. Соколова И.В., доктор физико-математических наук, 02.00.04
16. Чайковская О.Н., доктор физико-математических 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 Т.Р. Карповой 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 16.04.2015 г., № 24

О присуждении **Карповой Татьяне Равильевне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «**Формирование активной поверхности боратсодержащих катализаторов олигомеризации легких алкенов**» по специальности **02.00.04 – Физическая химия**, принята к защите 29.01.2015 г., протокол № 22, 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 **Карпова Татьяна Равильевна**, 1982 года рождения.

В 2003 году соискатель окончила Северо-Казахстанский государственный университет.

Работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории каталитических превращений углеводородов в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук Федерального агентства научных организаций России.

Диссертация выполнена в лаборатории каталитических превращений углеводородов федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук Федерального агентства научных организаций России.

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

Официальные оппоненты:

Чесноков Николай Васильевич, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, временно исполняющий обязанности директора

Галанов Сергей Иванович, кандидат химических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», лаборатория каталитических исследований, старший научный сотрудник

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, в своём положительном заключении, подписанном **Носковым Александром Степановичем** (доктор технических наук, профессор, заместитель директора по науке) и **Климовым Олегом Владимировичем** (кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории нестационарных каталитических методов очистки газов), указала, что работы, направленные на создание новых эффективных катализаторов для процессов олигомеризации алкенов C_2-C_4 в компоненты моторных топлив, являются чрезвычайно актуальными. В результате проделанной соискателем работы получены системы $V_2O_5-Al_2O_3$ и $V_2O_5-ZrO_2$, бифункциональная система $NiO/V_2O_5-Al_2O_3$ различного состава, исследованы их структура и фазовый состав, морфология, текстурные характеристики, состояние гидроксильного покрова поверхности, состояние никеля, а также каталитические свойства в реакциях олигомеризации бутенов и этилена. Полученные результаты и сделанные выводы будут полезны специалистам, работающим как в области исследования физико-химических свойств

каталитических систем, так и в области приготовления катализаторов, и их рекомендуется использовать в научно-исследовательских и образовательных организациях, занимающихся исследованиями в области гетерогенного катализа.

Соискатель имеет 14 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 11 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 4 (из них 1 статья в российском журнале, переводная версия которого входит в Web of Science), публикаций в сборниках материалов всероссийских и международных конференций – 7. Общий объем работ – 5,94 п.л., авторский вклад – 3,0 п.л.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Карпова Т.Р.**, Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Гуляева Т.И., Буяльская К.С., Шилова А.В., Леонтьева Н.Н., Арбузов А.Б., Дроздов В.А. Влияние химического состава и метода приготовления на физико-химические свойства системы $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ и ее каталитическую активность в процессе олигомеризации этилена // Катализ в промышленности. – 2014. – № 1. – С. 25-32. – 0,95 / 0,57 п.л.

2. **Карпова Т.Р.**, Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Леонтьева Н.Н., Тренихин М.В., Гуляева Т.И., Талзи В.П. Синтез, строение и свойства системы $\text{V}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – № 1. – С. 61-68. – 0,94 / 0,61 п.л.

3. **Карпова Т.Р.**, Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И., Савельева Г.Г. Олигомеризация бутенов на боратсодержащем оксиде циркония // Журнал Сибирского федерального университета. – 2012. – Т. 5, № 4. – С. 376-387. – 1,47 / 1,03 п.л.

4. Лавренов А.В., Булучевский Е.А., **Карпова Т.Р.**, Моисеенко М.А., Михайлова М.С., Чумаченко Ю.А., Скорплюк А.А., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Леонтьева Н.Н., Дроздов В.А. Синтез, строение и свойства боратсодержащих оксидных катализаторов для процессов нефтехимии и синтеза компонентов моторных топлив // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т. 19, № 1. – С. 87-95. – 1,08 / 0,33 п.л.

На автореферат поступили 9 положительных отзывов. Отзывы представили:

1. **Г.В. Ечевский**, д-р хим. наук, заведующий лабораторией каталитических превращений углеводородов Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

г. Новосибирск, *с замечаниями*: на рисунках 10 и 11 не прослеживается описанное влияние содержания B_2O_3 , только рисунок 13 позволяет понять влияние бора на содержание никеля в приготовленных каталитических системах; в тексте автореферата встречаются несогласованные определения и неудачные выражения; на странице 8 в тексте ошибочно указана таблица 3 вместо таблицы 2. 2. **С.А. Яшник**, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, *с замечаниями*: не рассмотрена возможность фазовых переходов $\gamma-Al_2O_3$ в высокотемпературные модификации (δ - и θ -) при температурах прокаливания $800^\circ C$; затруднен анализ интерпретации ИК-спектров; не обсуждено влияние способа осаждения гидроксида алюминия на текстурные характеристики борсодержащих оксидов алюминия; отсутствует информация о форме стабилизации оксида бора в системе $B_2O_3-ZrO_2$ и причине сильного снижения удельной поверхности образца 30% $B_2O_3-ZrO_2$; в тексте автореферата нет данных по кислотности всей серии образцов $B_2O_3-ZrO_2$. 3. **Е.А. Паукштис**, д-р хим. наук, заведующий лабораторией кислотно-основного катализа Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, *с замечанием*: при описании ИК спектров адсорбированного СО нет отнесения полосы 2212 см^{-1} , обозначенной на рисунке 10; сомнительно отнесение полосы 13900 см^{-1} в УФ спектрах к полосе переноса заряда; не указана доля олефинов в продуктах для олигомеризации бутиленов; точность определения содержания октаэдрического и пентакоординированного алюминия методом ЯМР 0,5% кажется недостижимой. 4. **А.С. Фисюк**, д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой органической химии Омского государственного университета им. Ф.М. Достоевского, *без замечаний*. 5. **А.В. Мышлявцев**, д-р хим. наук, проф., проректор по учебной работе Омского государственного технического университета, *с замечаниями*: не проанализированы преимущества и недостатки рассмотренных катализаторов; на рисунках не указана точность измерения. 6. **Б.Н. Кузнецов**, д-р хим. наук, проф., заместитель директора Института химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, и **В.И. Шарыпов**, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитической химии угля и биомассы Института химии и химической технологии

СО РАН, г. Красноярск, *с замечаниями* о влиянии содержания оксида бора более 30 мас.% в катализаторе на степень превращения этилена; об отсутствии обсуждения влияния скорости подачи сырья на конверсию этилена; о сложности определения температуры начала кристаллизации. 7. **А.А. Пимерзин**, д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» Самарского государственного технического университета, и **Н.М. Максимов**, канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Самарского государственного технического университета, *с замечаниями*: отсутствует квалификация используемых реактивов и содержания примесей для промышленных гидроксидов; без описания процедуры формовки катализаторной массы не ясно, что исследовали методами ФХМА и испытывали в каталитических тестах: фракцию или гранулы; не приведено обсуждение критического падения площади поверхности и резкого роста эффективного диаметра пор для образца, содержащего 30 мас.% B_2O_3 . 8. **А.А. Ламберов**, д-р техн. наук, профессор кафедры физической химии Казанского (Приволжского) федерального университета, и **С.Р. Егорова**, канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии Казанского (Приволжского) федерального университета, *с замечаниями*: не описаны эффекты на кривых ДТА в области 250-280°C; не указано кристаллографическое направление, по которому определялись размеры ОКР оксида алюминия; при изучении процессов олигомеризации не рассмотрены побочные процессы; не приведены данные по изменению степени превращения бутенов и этилена и выходу продуктов олигомеризации от длительности эксперимента, а также времени жизни катализатора; не сопоставлен механизм процесса олигомеризации с природой активных центров в катализаторах; не указано, рассматривалось ли влияние пористой системы катализаторов на протекание процессов олигомеризации; не ясно, проводился ли сравнительный анализ каталитической активности разработанных катализаторов с известными промышленными аналогами. 9. **Н.А. Пахомов**, канд. хим. наук, доцент кафедры ОХТ и катализа Санкт-Петербургского государственного технологического института (технический университет), *с вопросами*: чем отличаются псевдобемит, полученный автором методом осаждения из $Al(NO_3)_3$, и

псевдобемит промышленного производства ЗАО «Промышленные катализаторы»? почему реакцию олигомеризации бутенов исследовали на $B_2O_3-Al_2O_3$ и $B_2O_3-ZrO_2$ системах, а испытание активности в процессе олигомеризации этилена проводили только на NiO, нанесенном на $B_2O_3-Al_2O_3$? почему в этом случае не использовалась также $B_2O_3-ZrO_2$ система?

Авторы отзывов отмечают, что продукты олигомеризации легких алкенов являются ценными компонентами для получения экологически чистых моторных топлив, поэтому поиск и разработка новых эффективных каталитических систем для процессов олигомеризации является несомненно актуальной задачей. Научная новизна работы состоит в подробном изучении боратсодержащих оксидных систем как перспективных катализаторов для процессов олигомеризации легких алкенов и особенностей механизма их каталитического действия. Исследование расширяет теоретические представления о катализаторах олигомеризации легких алкенов. Предлагаемый автором подход использования смешанных на основе оксидов бора и алюминия, оксидов бора и циркония катализаторов в реакциях олигомеризации алкенов заслуживает внимания и является очень важным с практической точки зрения. В диссертации получены первые обнадеживающие высокие показатели каталитических характеристик исследованных систем, поэтому следует продолжить работу с целью оценки стабильности исследованных катализаторов.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что Н.В. Чесноков является признанным специалистом в области каталитического синтеза и превращений углеводородов; С.И. Галанов является прямым специалистом по технологиям каталитической переработки газового сырья; Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН является одним из научно-исследовательских центров России, в котором работает большое число специалистов, изучающих научные основы приготовления катализаторов, разработку и усовершенствование промышленных каталитических процессов, в том числе каталитические методы глубокой переработки углеводородного сырья.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

определено влияние химического состава, условий приготовления (температуры обработки) катализаторов на изменение удельной поверхности, пористости, фазового состава, кислотных свойств поверхности;

проведён анализ каталитических свойств систем на основе боратсодержащих оксидов алюминия и циркония в реакциях олигомеризации бутенов и этилена;

установлена роль кислотных свойств поверхности носителя $B_2O_3-Al_2O_3$ в формировании никельсодержащих центров в системе $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$, проявляющих активность в олигомеризации этилена.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

выявлено влияние содержания оксида бора на закономерности кристаллизации в системах $B_2O_3-Al_2O_3$, $B_2O_3-ZrO_2$ при высокотемпературной обработке, показано, что с ростом содержания модификатора доля аморфных и высокодисперсных фаз увеличивается вплоть до 100 %;

определены способы формирования активной поверхности боратсодержащих оксидов алюминия и циркония, обнаружена связь между формированием аморфных алюмо-боратных соединений, кислотными свойствами поверхности $B_2O_3-Al_2O_3$ и каталитическими свойствами в олигомеризации бутенов; для $B_2O_3-ZrO_2$ катализаторов установлено, что повышение содержания B_2O_3 от 5 до 25 % приводит к росту степени превращения бутенов (~2 раза) за счет увеличения дисперсности тетрагонального ZrO_2 , роста величины удельной поверхности (1,7-1,8 раза) и кислотных свойств поверхности (~2,3 раза);

установлены закономерности адсорбции Ni^{2+} и его состояния на боратсодержащем оксиде алюминия в зависимости от способа приготовления и содержания B_2O_3 , показано, что при увеличении массовой доли B_2O_3 в координационной сфере октаэдрических катионов Ni^{2+} происходит смена алюминат-ионов на борат-ионы;

установлено участие октаэдрических ионов Ni^{2+} , находящихся в окружении боратных анионов, в качестве активных центров в активации этилена.

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

определены химический состав и температура прокаливания алюмообратного катализатора для эффективной олигомеризации промышленной бутан-бутеновой фракции с его использованием;

установлены химический состав и условия приготовления никельсодержащего катализатора олигомеризации этилена, позволяющие обеспечить 100%-е превращение этилена.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования. Полученные результаты могут быть использованы в организациях и учреждениях, занимающихся исследованиями в области гетерогенного катализа: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН (г. Москва), Институт химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск), Национальный исследовательский Томский государственный университет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Оценка достоверности и новизны 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: оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, термический анализ, спектроскопия твердого тела с вращением образца под «магическим» углом, ИК-спектроскопия, в том числе адсорбированного СО, электронная спектроскопия диффузного отражения, низкотемпературная адсорбция азота, температурно-программируемая десорбция аммиака, температурно-программируемое восстановление, проточный метод исследования каталитических свойств.

Научная новизна работы заключается: в использовании боратсодержащих оксидов алюминия и циркония в качестве катализаторов олигомеризации бутенов; в установлении роли октаэдрических ионов Ni^{2+} , находящихся в окружении боратных анионов, в активации этилена; в применении системы $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$ в качестве высокоактивного катализатора олигомеризации этилена.

Личный вклад соискателя состоит в: анализе литературы по теме диссертации, проведении синтеза катализаторов, исследовании реакционной способности систем в процессах олигомеризации бутенов и этилена, 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 закономерностей влияния химического состава, структуры и температуры формирования на физико-химические и каталитические свойства поверхности боратсодержащих материалов на основе оксидов алюминия и циркония, имеющей значение для развития теоретических и практических аспектов физической химии.

На заседании 16.04.2015 г. диссертационный совет принял решение присудить **Карповой Т.Р.** 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, проголосовали: за – 16, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета

Ученый секретарь

диссертационного совета

16.04.2015 г.



Курина Лариса Николаевна

Мальков Виктор Сергеевич