

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.146.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИХН СО РАН), ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета 24.1.146.01 от «01» ноября 2023 № 12
О присуждении Восмериковой Людмиле Николаевне, гражданке РФ,
ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Закономерности ароматизации алканов C_2-C_4 с участием активных центров металлсодержащих цеолитных катализаторов» по специальности 1.4.12. Нефтехимия принята к защите 21.06.2023 г., протокол № 8, диссертационным советом 24.1.146.01, созданным на базе ИХН СО РАН, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4, приказ № 443/нк от 12.08.2013 г.

Соискатель Восмерикова Людмила Николаевна, 17.04.1966 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Конверсия пропан-бутановой фракции на модифицированных пентасилах» защитила 26.12.2001 г. в диссертационном совете Д 003.043.01 при ИХН СО РАН. В настоящее время работает старшим научным сотрудником лаборатории каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН.

Научный консультант – доктор химических наук, профессор, и.о. директора ИХН СО РАН Восмериков Александр Владимирович.

Официальные оппоненты:

Максимов Антон Львович, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение

науки Ордена Трудового Красного знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН (ИНХС РАН), директор;

Лавренов Александр Валентинович, доктор химических наук, доцент, Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК им. Г.К. Борескова СО РАН), директор;

Ламберов Александр Адольфович, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова, главный научный сотрудник лаборатории сорбционных и каталитических процессов дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (УФИЦ РАН) в своем положительном **отзыве**, подготовленном кандидатом химических наук Шепелевичем Игорем Станиславовичем, первым заместителем директора Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения УФИЦ РАН (ИНК УФИЦ РАН) и доктором химических наук, профессором Кутеповым Борисом Ивановичем, заведующим лабораторией приготовления катализаторов этой же организации, указала, что диссертационная работа Восмериковой Людмилы Николаевны «Закономерности ароматизации алканов C_2-C_4 с участием активных центров металлсодержащих цеолитных катализаторов», представляет самостоятельное, законченное исследование, в котором полученные результаты можно квалифицировать как значительный вклад в развитие научного направления – каталитические превращения углеводородов, их реализация позволит получать дополнительное количество ароматических углеводородов из альтернативных нефти видов сырья. Диссертация Восмериковой Л.Н. соответствует требованиям п.9 «Положения

о порядке присуждения учёных степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание учёной степени доктора химических наук, а её автор, Восмерикова Людмила Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Соискатель имеет 80 опубликованных работ по теме диссертации, из них 27 статей в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК РФ, в том числе 17 статей, входящих в международные базы цитирования Web of Science и/или Scopus, 2 патента РФ. Авторский вклад составляет не менее 80 %.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Зайковский, В.И. Ароматизация этана на галлоалюмосиликате, модифицированном платиной и палладием / В.И. Зайковский, **Л.Н. Восмерикова**, А.В. Восмерилов // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. – № 6. – С. 778–784.

2. **Восмерикова, Л.Н.** Исследование дезактивации Zn-содержащего цеолита в процессе ароматизации этана / Л.Н. Восмерикова, В.И. Зайковский, Я.Е. Барбашин, А.В. Восмерилов // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55. – № 6. – С. 748–755.

3. **Vosmerikova L.N.** Deactivation features of gallium-containing zeolites in the propane aromatization process / L.N. Vosmerikova, A.N. Volynkina, A.V. Vosmerikov, V.I. Zaikovskii // Petroleum Chemistry. – 2017. – Т. 57. – No. 1. – С. 85–92.

4. Zaikovskii V.I. Nature of the Active Centers of In-, Zr-, and Zn-Aluminosilicates of the ZSM-5 Zeolite Structural Type / V.I. Zaikovskii, **L.N. Vosmerikova**, A.V. Vosmerikov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – V. 92. – No 4. – P.689–695.

5. **Восмерикова, Л.Н.** Превращение компонентов природного и попутного нефтяного газов на модифицированных цеолитных катализаторах / Л.Н. Восмерикова, А.А. Восмерилов, Я.Е. Барбашин, А.В. Восмерилов //

Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – Т. 28. – № 3. – С. 236–245.

6. **Vosmerikova, L.N.** Kinetic features of the process of conversion of propane to aromatic hydrocarbons / L.N. Vosmerikova, A.A. Vosmerikov, Ya.E. Barbashin, A.V. Vosmerikov // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2021. – V. 14. – No. 1. – P. 21–29.

Итоговая оценка оригинальности диссертации была проведена в системе «Антиплагиат» (<https://www.antiplagiat.ru/>). Проверка показала, что степень оригинальности текста диссертации составляет 90,15 %, доля заимствований – 9,85 %. Фрагменты заимствований в тексте диссертации составляют доли, в среднем, не превышающие 0,6 % и представлены общепринятыми в рассматриваемой предметной области наименованиями, названиями публикаций, оформленными в соответствии с правилами цитирования. В целом, совпадающие фрагменты имеют незначительный объём, а их характер позволяет считать диссертацию Восмериковой Л.Н. оригинальной научно-квалификационной работой, оформленной в соответствии с требованиями ВАК (п. 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» об обязанности автора ссылаться на автора и (или) источник заимствования материалов или отдельных результатов).

На диссертацию и автореферат поступило 12 положительных отзывов, в которых отмечается актуальность выполненных исследований, научная новизна и практическая значимость полученных соискателем результатов.

Без замечаний отзывы, подписанные д-ром хим. наук, проф.-исследователем кафедры химической технологии и нефтехимии НАО «Карагандинского университета им. Академика Е.А. Букетова» Байкеновым М.И.; д-ром хим. наук, проф. Иркутского национального исследовательского технического университета Дьячковой С.Г.; д-ром хим. наук, проф., вед. науч. сотр. Института химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН) Кузнецовым П.Н.

Замечания и пожелания содержат отзывы: д-ра хим. наук, ст. науч. сотр., науч. консультанта АО «СКТБ «Катализатор» Степанова В.Г.; д-ра хим. наук, проф., зав. лаб., гл. науч. сотр. Института химии твердого тела и механохимии СО РАН Юхина Ю.М.; д-ра хим. наук, проф., заслуженного деятеля науки РФ, гл. науч. сотр. лаборатории химии природного органического сырья ИХХТ СО РАН Кузнецова Б.Н.; д-ра хим. наук, проф., зав. лабораторией каталитических превращений малых молекул ИХХТ СО РАН Аншица А.Г.; д-ра хим. наук, проф. Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета (НИ ТПУ) Пестрякова А.Н.; д-ра физ.-мат. наук, доцента, зав. каф. природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Национального исследовательского Томского государственного университета (НИ ТГУ) Курзиной И.А. и канд. хим. наук, ст. науч. сотр. отдела новых материалов для электротехнической и химической промышленности этого же учреждения Мещерякова Е.П., д-ра хим. наук, зав. лаб. катализаторов нефтепереработки Института топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского Туктина Б.Т.; д-ра техн. наук, доцента, зав. каф. «Химическая технология переработки нефти и газа» Самарского государственного технического университета (СГТУ) Тыщенко В.А. и д-ра хим. наук, проф. этой же кафедры Максимова Н.М.; д-ра хим. наук, доцента, вед. науч. сотр. лаб. приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН Григорьевой Н.Г.

Замечания и пожелания в отзывах официальных оппонентов касаются: механизма образования метана при реализации процесса ароматизации C_2-C_4 углеводородов; времени проведения реакции; разделения данных по селективности образования этана и метана при превращении пропана; целесообразности объединения данных по влиянию используемого структурообразующего агента на активность и селективность катализатора ароматизации; вынесения в отдельный вывод данных об особенностях строения кислотных и металлсодержащих центров катализаторов; отсутствия

данных по определению констант и решения обратной кинетической модели; степени вовлечения этана и одновременного превращения C_2 и C_3-C_4 углеводородов в процессе ароматизации реального сырья ПБФ-2; требований, предъявляемых к кислотности наиболее эффективных катализаторов; природы кислотных центров; направления возможного развития подходов по применению альтернативных ГМДА структурообразующих компонентов для синтеза цеолитов; выбора содержания металла в катализаторе при проведении экспериментов, где используются серии цеолитов разного состава; выбора предшественников для нанесения платины и палладия; влияния Pt и Pd на электронное состояние, дисперсность и другие свойства для нанесенных катализаторов; регенерации отработанных катализаторов; отсутствия детального анализа использованных и синтезированных цеолитов; выбора метода декатионирования; выбора промышленных катализаторов сравнения; объяснения наличия полосы при 2950 см^{-1} в ИК-спектрах катализаторов; методов определения степени кристалличности; отсутствия подтверждения по оптимальной объемной скорости подачи этана; разницы в активности Zn-содержащих цеолитов, полученных различными методами; источников присутствия железа и его количества в цеолите; выбора модифицирующих агентов (In, Zr, Zn); влияния структурообразующей добавки; наличия опечаток и неудачных выражений.

Замечания и пожелания в отзывах на автореферат касаются: природы, состава и типа кислотных центров; химического анализа синтезированных цеолитов; регенерации отработанных катализаторов; оценки межрегенерационного пробега катализаторов; зависимости выхода ароматических углеводородов от конверсии при превращении природного газа на Zn-содержащем катализаторе и при превращении других углеводородных газов; анализа влияния «внешних» и «внутренних» продуктов уплотнения на каталитические свойства цеолитов; участия продуктов уплотнения в реакции образования аренов; более полного

сравнения стабильности работы промышленных катализаторов и полученных систем; выбора промышленных катализаторов сравнения; температуры, при которой получены приведенные на рис. 8 и в табл. 6 (стр.18) результаты; соответствия требованиям ГОСТ 8.417-20020 размеров каналов пор для цеолитов; выбора образцов сравнения галлоалюмосиликатов с разным содержанием платины и палладия при изучении дисперсности и распределения частиц по размерам; проведения испытаний синтезированных катализаторов в опытно-промышленных условиях; квалификации использованного нитрата алюминия и предшественника цинка; отсутствия в табл. 2 образца сравнения – немодифицированного цеолита; выбора предшественников, содержащих Pt и Pd; подтверждения отсутствия внутридиффузионных ограничений; проведения исследований с варьированием размера зерна катализатора; сложности сравнения каталитических свойств исследуемых и промышленных образцов при 100 %-ной конверсии ПБФ; отсутствия состава получаемых аренов и стабильности работы сравниваемых катализаторов; терминологии; присутствия опечаток.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации основывается на их широкой известности своими достижениями в данной отрасли науки, наличием публикаций по соответствующей тематике исследования в ведущих журналах и способностью определить научную и практическую ценность диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований *научно обоснован и разработан способ* увеличения селективности превращения низших алканов C₂-C₄ в ароматические углеводороды, в основу которого положены закономерности активации молекул низших алканов на металлсодержащих цеолитных катализаторах в зависимости от химического состава и способа их приготовления, *предложены* подходы к повышению времени стабильной работы катализаторов, *доказана* эффективность синтезированных катализаторов в процессе ароматизации низших алканов.

Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что на основе выявленных закономерностей превращения алканов C_2-C_4 в ароматические углеводороды на металлсодержащих цеолитных катализаторах, а также особенностей их дезактивации в ходе протекания процесса, разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать, как крупное научное достижение, вносящее значительный вклад в развитие нефтехимии и катализа.

Применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных физико-химических методов исследования (газо-жидкостная хроматография, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, температурно-программированная десорбция аммиака, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, спектроскопия характеристического рентгеновского излучения, дифференциальный термический анализ, ЯМР-спектроскопия и др.) и получены результаты, обладающие новизной.

В работе *впервые*:

– *Установлены* особенности формирования активных центров металлсодержащих цеолитных катализаторов и их роль в процессе превращения алканов C_2-C_4 в ароматические углеводороды. Показано, что при модифицировании цеолита цинком образуются сильные электронно-акцепторные центры, а при введении платины в галлоалюмосиликат происходит образование сложных активных центров, включающих как галлий, так и платину. Установлено, что с участием этих центров происходит отрыв гидрид-иона от молекулы этана с образованием этилена, что приводит к ускорению ключевой стадии процесса превращения этана – дегидрирование этана.

– *Изучены* кинетические закономерности процесса превращения пропана в ароматические углеводороды на галлийсодержащем цеолитном катализаторе и предложена кинетическая модель ароматизации пропана.

– *Установлены* особенности формирования и локализации коксовых отложений в ходе протекания процесса ароматизации алканов C_2-C_4 на металлсодержащих цеолитах. На Zn-содержащих цеолитных катализаторах образуются углеродные отложения с сильно разупорядоченной графитоподобной структурой и в форме нитевидных структур, в которых углерод находится в виде сильно искривленных графитоподобных слоев. Для Ga-содержащих цеолитов обнаружены небольшие отложения графитированного углерода в виде слоя с толщиной до 5 нм, который приводит к дезактивации их поверхности, а также характерно присутствие нитевидных отложений волокнистого углерода графитоподобной структуры с толщиной волокон 20-30 нм.

– *Установлено* влияние природы структурообразующей добавки, используемой для получения Zn-содержащего цеолита, на распределение цинка в алюмосиликатном кристаллическом каркасе и кислотные свойства каталитической системы, что, в конечном итоге, сказывается на её активности и стабильности в процессе ароматизации этана и пропана. Показано, что наибольшая активность и стабильность Zn-содержащего цеолитного катализатора достигается в случае использования при синтезе цеолита гексаметилендиамина в качестве темплата.

– *Установлено*, что при добавлении соединений Zn, Zr и In в реакционную смесь в процессе гидротермального синтеза получают элементоалюмосиликаты, проявляющие более высокую активность в процессе ароматизации пропана по сравнению с алюмосиликатными аналогами, что обусловлено образованием частиц цеолита, отличающихся морфологией и химическим составом. Показано, что катионы Zn^{2+} и In^{3+} связаны с ионами кислорода в каналах цеолита с энергиями связи, характерными для их оксидов, цирконий присутствует в состоянии Zr^{4+} с окружением в первой координационной сфере катионами Si^{4+} и ионами O^{2-} .

– *Выявлены* закономерности превращения компонентов природного и попутного нефтяного газов в ароматические углеводороды в зависимости от

химического состава катализатора и от соотношения углеводородных компонентов в исходной газообразной смеси. Установлено, что наибольшей каталитической активностью и селективностью в процессе превращения природного газа в ароматические углеводороды обладает Zn-содержащий цеолит, а в процессе ароматизации низших алканов C_3-C_4 – Ga-алюмосиликат, что обусловлено различными функциональными особенностями их активных центров, формирующихся при введении металлов в цеолитную матрицу.

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

Полученные экспериментальные данные о закономерностях и особенностях протекания процесса превращения алканов C_2-C_4 в ароматические углеводороды на металлсодержащих цеолитных катализаторах, об особенностях их дезактивации в ходе реакции, об оптимальных условиях проведения процесса являются научной основой для разработки и создания технологии переработки компонентов попутного нефтяного газа в углеводороды большей химической ценности, а именно, в ароматические соединения, что будет способствовать не только снижению негативного воздействия на окружающую среду продуктами его сгорания, но и увеличению производства практически важных продуктов.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в следующих научных и учебных учреждениях: ИНХС РАН, ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, ИНК УФИЦ РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, АО «СКТБ «Катализатор», НИ ТГУ, СГТУ, НИ ТПУ, ПАО «Газпром», ПАО «СИБУР Холдинг» и др.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные данные получены на современном сертифицированном аналитическом оборудовании (ИК-спектрофотометр Nicolet-5700 (Thermo Electron Corporation); дифрактометр DISCOVER D8

(Bruker); дериватограф Q-1500 D (MOM); ДСК-ТГ NETZSCH STA 449C (NETZSCH); электронные микроскопы JEM-2010 и JEM-2200FS (JEOL Ltd.); спектрометр JED-2300T (JEOL Ltd.); микроскоп JEOL JSM-6460LV (JEOL Ltd.); фотоэлектронный спектрометр ES300 (Kratos Analytic); ИК-Фурье спектрометр FTIR-8300 (Shimadzu); спектрометр UV-2501 PC (Shimadzu); спектрометр Bruker Avance-400 (Bruker); автоматический газоадсорбционный анализатор TriStar II (3020) и «3Flex» (Micromeritics); газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (Хроматэк) с использованием современных физико-химических методов исследования, стандартизированных методик и компьютерной системы обработки полученных данных, характеризуются хорошей воспроизводимостью, не противоречат друг другу, а также данным, полученным другими авторами в подобных экспериментальных условиях. Научные положения и выводы теоретически обоснованы.

Личный вклад соискателя состоит в выборе и обосновании научной тематики исследований, подборе и анализе литературных данных, разработке методов исследования и их реализации, анализе, обработке и интерпретации полученных результатов. Основные результаты, обладающие новизной и практической значимостью, получены автором лично или при непосредственном участии.

В ходе защиты диссертации в обсуждении приняли участие д-ра хим. наук: Антипенко В.Р., Манжай В.Н., и д-ра техн. наук: Ерофеев В.И., Ивашкина Е.Н., Алтунина Л.К. Вопросы и пожелания касались: необходимости привлечения метода комбинационного рассеивания для описания графитоподобных структур; определения конца выгорания коксовых отложений на кривой ДТА; обоснования выбора структурообразующих добавок; локализации цинка в катализаторе при введении его методом пропитки; современного состояния проблемы утилизации попутного нефтяного газа; возможности получения разных продуктов из попутного нефтяного газа; высоких значений селективности по ароматическим углеводородам для образцов с содержанием 0,5 и 1,0 %

