

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.428.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет» Министерства науки и высшего
образования РФ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 23 ноября 2023 г. №20

О присуждении Серебренникову Дмитрию Вениаминовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Олигомеризация амиленов на кристаллических и аморфных алюмосиликатах» по специальности 1.4.12. – «Нефтехимия» принята к защите 20 сентября 2023 г., протокол № 15 диссертационным советом 24.2.428.01 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Минобрнауки России (450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1; приказ №105/нк от 11.04.2012 г.).

Соискатель Серебренников Дмитрий Вениаминович 1994 года рождения.

В 2017 г. Серебренников Дмитрий Вениаминович окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

В 2022 году Серебренников Дмитрий Вениаминович окончил очную аспирантуру при Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки. С марта 2020 г. по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории молекулярного дизайна и биологического скрининга веществ-кандидатов для фарминдустрии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН).

Диссертация «Олигомеризация амиленов на кристаллических и аморфных алюмосиликатах» выполнена в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН) в лаборатории приготовления катализаторов.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Григорьева Нелля Геннадьевна работает ведущим научным сотрудником лаборатории приготовления

катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Лавренев Александр Валентинович, доктор химических наук, доцент, директор Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН» (Омский филиал);

Восмерикова Людмила Николаевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» в своем положительном заключении, подписанном Зиганшиным Маратом Ахмедовичем, доктором химических наук, доцентом, заведующим кафедрой физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, и Ламберовым Александром Адольфовичем, доктором технических наук, профессором кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, указали, что автор диссертационной работы Серебренников Дмитрий Вениаминович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – «Нефтехимия».

Соискатель имеет 50 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 38 работ, из них 6 статей опубликовано в рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых ВАК и индексируемых Web of Science и Scopus, общим объемом 51 стр. (авторский вклад 11,9 стр.); 1 глава в книге, общим объемом 32 стр. (авторский вклад 5,3 стр.); 27 работ опубликовано в материалах всероссийских и международных конференций; получено 4 патента на изобретения.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Serebrennikov D.V. Oligomerization of C5 Olefins on Amorphous Mesoporous Aluminosilicates / Serebrennikov D.V., Grgor'eva N.G., Agliullin M.R., Kutepov B.I. // Petroleum Chemistry. – 2022. – V.62. – P.896-905.
2. Серебренников Д.В. Гранулированный иерархический цеолит Y и деалюминированные образцы на его основе в олигомеризации пентена /

- Серебренников Д.В., Григорьева Н.Г., Хазипова А.Н., Самигуллина З.С., Кутепов Б.И. // Кинетика и катализ. – 2022. – Т.63. – №5. – V.652–660.
3. Serebrennikov D.V. Oligomerization of Pent-1-ene in The Presence of Dealuminated Beta Zeolite Samples / Serebrennikov D.V., Grigorieva N.G., Khazipova A.N., Kutepov B.I. // Petroleum Chemistry. – 2021. – V.61. – P.350–356.
 4. Grigor'eva N.G. Isoamylene Oligomerization over Zeolite Catalyst / Grigor'eva N.G., Serebrennikov D.V., Bubennov S.V., Kutepov B.I. // Petroleum Chemistry. – 2021. – V.61. – P.183–189.
 5. Grigor'eva N.G. Oligomerization of 1-Pentene on Zeolite Catalysts / Grigor'eva N.G., Serebrennikov D.V., Bubennov S.V., Kutepov B.I. // Catalysis in Industry. – 2020. V.12. – №1. – P.47–55.

На автореферат диссертации поступили положительные отзывы с замечаниями из следующих организаций:

1. ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», подписан доктором технических наук, доцентом Тыщенко В.И. и доктором химических наук, доцентом Максимовым Н.М. (На стр. 14, автор указывает ряд активностей катализаторов «H-Beta > H-Beta-1 > H-Beta-3 > H-Beta-2», необходимо пояснить положение в этом ряду для H-Beta-1, судя по таблице 7, он имеет максимальную активность.);

2. ФГБУН «Институт химии нефти СО РАН», подписан доктором химических наук, профессором Восмериковым А.В. (1. Не совсем понятно, почему в качестве деалюминирующего агента выбраны водные растворы лимонной кислоты, причем разной концентрации: 0,3 Н раствор в случае цеолита типа H-Beta и 1,0 Н в случае образца H-USYh? 2. К сожалению, в автореферате нет обоснования выбора Ni в качестве модифицирующей добавки к цеолиту Na-Yh. Почему его добавка так существенно влияет на стабильность работы цеолита? 3. В схеме 1 превращения пент-1-ена на цеолитных катализаторах указаны маршруты его превращения, в том числе приводящие к образованию продуктов крекинга. Не наблюдалось ли образование ещё более легких продуктов и особенно при использовании Ni-содержащих цеолитов?);

3. ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», подписан кандидатом химических наук Пархомчук Е.В. (1. В таблицах 1, 2, 6 приводится концентрация кислотных центров различных алюмосиликатов, определенная методом ТПД аммиака, с точностью до 0,1%, однако такая точность, особенно без указания воспроизводимости экспериментов, превышает возможности метода. 2. На стр. 13 сказано, что «...цеолиты H-Y и H-Beta (18)», что обеспечивает получение олигомеров пентена с выходом до 97-99%», однако на Рисунке 4

видно, что выход изомеров пент-1-ена на таких катализаторах составляет 20%, а выход димеров, тримеров и олигомеров $n > 4$ в сумме не превышает 78%. Причина расхождения осталась неясной. 3. В экспериментах используется катализатор в количестве до 20 массовых % на олефин, что представляется весьма большим соотношением и требует пояснения и сравнения со значением, используемым в промышленности.);

4. ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. Гопчиева РАН, подписан кандидатом химических наук Матиевой З.М. (1. Табл. 2 – как объяснить, что при обработке лимонной кислотой цеолита ВЕА молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличивается с 40 до 45, т.е. происходит выход некоторого количества Al из кристаллической решетки цеолита, при обработке паром $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ не изменяется, а обработка паром и лимонной кислотой приводит к заметному dealюминированию с увеличением этого показателя с 40 до 57? 2. Не приводится химический состав образцов. Каково содержание никеля и натрия в NiNaYh и Ni/NaYh? 3. Оценка стабильности образцов проводилась с использованием повторно отработанных катализаторов после регенерации или без регенерации?);

5. ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», подписан кандидатом химических наук Яшник С.А. (1. В экспериментальной части автор упоминает, что в работе использовался цеолит со структурой MOR в Na-форме, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ для него равно 16. В Таблице 1 приводятся характеристики этого образца после его перевода в H-форму, величина $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$. Прошу уточнить действительно ли $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ снизилась до 10 в процессе ионного обмена с раствором нитрата аммония или это опечатка? 2. Удельная поверхность и концентрация кислотных центров типа C_{II} для H-Beta с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$ в Таблицах 1 и 2 различаются. С чем это связано? 3. Если автор предполагал роль сильных кислотных центров в олигомеризации пентена, то по какой причине для дальнейших исследований (суть которых заключалась в развитии кислотности и мезопористости путем кислотной обработки и/или ТПО) был выбран образец H-Beta с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$, а не с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$. Согласно данным Таблицы 1, концентрация кислотных центров в образце H-Beta(18) выше, а его характеристики (конверсия пентена и выход олигомеров) лучше (Рис. 4), чем у образца с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$?);

6. ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», подписан кандидатом химических наук Поповым А.Г. (1. в автореферате, к сожалению, не указано, как синтезировали ряд образцов: ганулированный иерархический Na-Yh и мезопористые алюмосиликаты ASM; 2. для обработки цеолитов разных структурных типов использовали растворы лимонной кислотой разной концентрации. Проводили ли

оптимизацию этой стадии деалюминирования для различных цеолитов или выбор концентраций проводили, руководствуясь другими соображениями? 3. в таблицах 1 и 2 автореферата образец с одинаковым названием (H-Beta) имеет различные физико-химические свойства: удельную поверхность и кислотность. С чем это связано? 4. в таблице 1 образцы цеолита одного структурного типа (H-Beta (18) и H-Beta) обладают удельной поверхностью, которая отличается в 1,5 раза. В то же время объем пор для этих образцов одинаков. К сожалению, в тексте никак не комментируют эти различия; 5. интересно было бы проанализировать образцы катализаторов после нескольких циклов работы для определения структуры и локализации продуктов уплотнения для более полного понимания причин снижения активности; 6. образец NiNa-Yh показывает очень быстрое снижение каталитической активности от цикла к циклу. Связано ли это с вымыванием никеля из катализатора или с блокированием пористой структуры продуктами уплотнения?);

7. ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», подписан кандидатом химических наук, доцентом Пономаревой О.А. (1. Сравнение селективностей образования продуктов корректно сравнивать при близких конверсиях, поэтому рис. 4 в автореферате мало информативен; 2. На образцах ASM-20 и ASM-40 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ различается в 2 раза, тогда как количество кислотных центров, обусловленных присутствием алюминия, в них близко (отличается на 4%), находится в пределах ошибки измерений. Как это можно объяснить? 3. В автореферате не указано, каково содержание никеля в образцах, полученных пропиткой и ионным обменом.);

8. ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», подписан кандидатом химических наук, доцентом Тухватшиным В.С. (Без замечаний).

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что они являются компетентными в данной отрасли науки учеными, имеющими публикации в сфере исследований соискателя, ведущая организация широко известна своими достижениями в области нефтехимии.

Лавренов Александр Валентинович, доктор химических наук, доцент, признанный специалист в области кислотных и полифункциональных катализаторов, адсорбентов для процессов переработки углеводородного сырья, функциональных углеродных материалов, автор и соавтор 370 научных работ и 26 патентов на изобретения, что позволяет дать обоснованную оценку результатам представленной работы.

Восмеригова Людмила Николаевна, кандидат химических наук, является авторитетным специалистом, исследования которого направлены на разработку эффективных катализаторов на основе цеолитов с иерархической системой пор для

процессов нефтепереработки и нефтехимии, что соответствует вопросам, рассмотренным в диссертационной работе Серебренникова Д.В.

Ведущая организация широко известна своими достижениями в разработке катализаторов и адсорбентов для различных нефтехимических процессов, что подтверждает компетенцию ведущей организации в данной отрасли науки и способность определить научную и практическую ценность диссертационного исследования Серебренникова Д.В.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан новый подход к синтезу практически важных олигомеров пент-1-ена и изоамиленов, основанный на применении в качестве катализаторов цеолитов H-Yh и H-Beta с иерархической пористой структурой, а также мезопористых алюмосиликатов ASM;

разработаны способы управления активностью и селективностью исследованных каталитических систем в синтезе олигомеров пентенов;

предложены гетерогенно-каталитические способы олигомеризации олефинов C₅ с выходом олигомеров до 95-99%, предполагающие замену микропористых цеолитных катализаторов на цеолиты с иерархической пористой структурой или аморфные мезопористые алюмосиликаты;

доказано, что иерархические цеолиты или аморфные мезопористые алюмосиликаты ASM в реакции олигомеризации пент-1-ена и изоамиленов более активны и стабильны, чем микропористые цеолиты;

показано, что активность и стабильность алюмосиликатов ASM в олигомеризации олефинов C₅ возрастает с увеличением концентрации и силы кислотных центров;

выявлены наиболее перспективные каталитические системы (H-Beta-3, H-Yh, ASM-20), позволяющие синтезировать с максимальными выходами олигомеры олефинов C₅.

Теоретическая значимость обоснована тем, что:

доказано предположение о более высокой эффективности каталитических систем на основе цеолитов, в которых сформирована мезопористость, в синтезе таких объемных молекул, как олигомеры олефинов C₅;

впервые проведено систематическое изучение активности, селективности и стабильности новых гетерогенных катализаторов на основе иерархических цеолитов H-Beta (микро-мезопористый), H-Yh (гранулированный микро-мезо-макропористый) и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в синтезе олигомеров пент-1-ена и фракции амиленов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

разработаны активные и стабильные катализаторы олигомеризации олефинов C_5 – иерархические цеолиты H-Yh и H-Beta-3, мезопористый алюмосиликат ASM-20, обеспечивающие получение олигомеров пент-1-ена с выходом до 99% и олигомеров изоамиленов с выходом до 95%.

определены условия получения олигомеров пент-1-ена и изоамиленов с максимальными выходами. Разработанные способы олигомеризации защищены патентами РФ № 2697885, 2709818, 2783661, 2783680;

представлены результаты, которые могут использоваться при прогнозировании каталитических свойств цеолитсодержащих каталитических систем и создании новых катализаторов для различных химических процессов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с использованием современных физико-химических методов исследования (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, термопрограммированная десорбция аммиака, газожидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия);

теория построена на воспроизводимых экспериментальных данных и согласуется с известными работами по олигомеризации олефинов C_5 на гетерогенных катализаторах;

идея базируется на анализе данных отечественных и иностранных исследователей;

установлено качественное совпадение авторских результатов по изучению физико-химических свойств цеолитных катализаторов и их каталитической активности с результатами, представленными в иностранных источниках по данной тематике;

использованы современные методы сбора и обработки научной литературы, патентов и современных средств информации.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, систематизации и анализе литературы, подготовке, проведении и обработке экспериментальных исследований. Автор активно участвовал в обсуждении результатов исследования, подготовке и оформлении публикаций и диссертационной работы, представлял результаты работы на научных конференциях.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследований, охватывающего все аспекты исследования.

Выводы и рекомендации, сделанные автором, подкреплены фактическими результатами, приведенными в таблицах и рисунках, логично вытекают из полученных результатов.

Диссертация Серебренникова Дмитрия Вениаминовича «**Олигомеризация амиленов на кристаллических и аморфных алюмосиликатах**» соответствует критериям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и является квалификационной научной работой. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации. В диссертации не используется заимствованный материал без ссылки на автора и источник заимствования.

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний.

На заседании 23 ноября 2023 г. диссертационный совет принял решение *за решение научной задачи по разработке эффективных гетерогенно-каталитических способов синтеза олигомеров амиленов с использованием катализаторов, созданных на основе гранулированных иерархических цеолитов и мезопористых аморфных алюмосиликатов, имеющей существенное значение для нефтехимии, присудить Серебренникову Д.В. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – Нефтехимия.*

При проведении тайного голосования с использованием информационно-коммуникационных технологий диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 4 доктора наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 21, против – нет.

Председатель
диссертационного совета
Ученый секретарь
диссертационного совета

23 ноября 2023 г.



Мастобаев Борис Николаевич

Удалова Елена Александровна