

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной  
деятельности федерального  
государственного автономного  
образовательного учреждения высшего  
образования «Казанский (Приволжский)  
федеральный университет», д.ф.-м.н.  
Екатерина Александровна Турилова

«24»

2023 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации – федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» на диссертационную работу Серебренникова Дмитрия Вениаминовича «Олигомеризация амиленов на кристаллических и аморфных алюмосиликатах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия

#### **Актуальность темы исследования**

Процессы олигомеризации  $C_3$ - $C_5$  олефинсодержащих углеводородных фракций представляют собой перспективный способ получения широкого перечня практически важных продуктов - компонентов моторных топлив, масел, пластификаторов, поверхностно-активных веществ, полимеров. В настоящее время реализованы промышленные процессы олигомеризации легких алкенов с использованием цеолитных катализаторов, алюмосиликатов, ионообменных смол. Как катализаторы олигомеризации известны также различные анион-модифицированные оксиды металлов, системы на основе соединений никеля, закрепленные на поверхности кислотных носителей. В то же время одним из наименее изученных процессов является каталитическая олигомеризация амиленов. Наиболее перспективными катализаторами для данного процесса являются кристаллические и аморфные алюмосиликаты, активность и селективность которых в значительной степени определяются отношением кремния и алюминия в их составе, параметрами пористой системы. Повышение эффективности цеолитсодержащих катализаторов достигается за счет сочетания молекулярно-ситового эффекта, высокой удельной поверхности, сильных кислотных центров. Поиск новых или совершенствование существующих способов получения алюмосиликатных систем с необходимыми фазовыми, текстурными, сочетающимися в себе микро-, мезо- и макропористую системы, характеристиками, кислотно-основными свойствами поверхности являются важными и принципиальными для

прогнозирования и управления активностью и селективностью катализаторов синтеза олигомеров амиленов. Диссертационная работа Серебренникова Д.В. направлена на решение актуальных задач: 1) исследование каталитических свойств цеолитных катализаторов с микропористой и иерархической пористой структурой и аморфных мезопористых алюмосиликатов в олигомеризации н-пентена и изопентенов; 2) выявление факторов (химический состав, кислотные свойства алюмосиликатов, характеристики их пористой структуры), влияющих на активность, селективность и стабильность действия катализаторов в олигомеризации н-пентена и изопентенов; 3) изучение влияния условий реакции на конверсию н-пентена и изопентенов, выход продуктов, состав, структуру образующихся олигомеров; 4) разработку высокоактивных и селективных катализаторов на основе кристаллических и аморфных алюмосиликатов для олигомеризации пентенов, обеспечивающих получение олигомеров с заданной структурой и молекулярно-массовым распределением.

### **Научная новизна и теоретическая значимость полученных результатов**

При выполнении диссертационной работы Серебренниковым Д.В. получены результаты, обладающие научной новизной и теоретической значимостью. Автором впервые проведено систематическое изучение активности, селективности и стабильности новых гетерогенных катализаторов на основе иерархических цеолитов H-Beta, гранулированных H-Yh и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в синтезе олигомеров пент-1-ена и фракции амиленов. Установлено: создание мезопористости в микропористой кристаллической структуре цеолита H-Beta с помощью ультрастабилизации или обработки лимонной кислотой, приводящее к уменьшению концентрации кислотных центров и негативно сказывающееся на активности и селективности катализаторов в олигомеризации пент-1-ена; возможность создания путем комбинированной постобработки ультрастабилизацией и воздействием кислоты микро-мезопористого катализатора, обеспечивающего выход олигомеров 82 %, стабильно работающего в течение 5 циклов; формирование в гранулах иерархического цеолита H-Yh дополнительной мезопористости, приводящее к повышению активности и стабильности в олигомеризации пентенов, а также получению олигомеров с более широким ММР ( $n=2-5$ ), чем на исходном катализаторе ( $n=2-3$ ); возрастание активности и стабильности алюмосиликатов ASM в олигомеризации олефинов  $C_5$  с увеличением концентрации и силы кислотных центров.

### **Практическая значимость диссертационной работы**

Получены 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%. Разработаны способы олигомеризации олефинов  $C_5$ , защищенные патентами РФ № 2697885, 2709818, 2783661, 2783680. Полученные результаты имеют непосредственное практическое значение при прогнозировании каталитических свойств

цеолитсодержащих каталитических систем и для создания новых катализаторов различных химических процессов.

### **Основное содержание и общая характеристика диссертационной работы**

Диссертационная работа изложена на 133 страницах, включает в себя введение, три главы, заключение, список литературы из 197 наименований, содержит 11 схем, 32 рисунка, 29 таблиц.

Во **введении** кратко излагаются предпосылки для разработки темы диссертации, обосновывается актуальность выполнения работы, представляются научная новизна и практическая значимость работы.

**Первая глава** – обзор литературных сведений, касающихся областей применения олигомеров пентенов и способов их получения, в том числе с использованием цеолитов и аморфных алюмосиликатов. Рассмотрены основные механизмы олигомеризации легких  $C_3$ - $C_5$  олефинов. Также описано влияние топологии, кислотности, пористости и размеров кристаллов цеолитов на процесс олигомеризации легких олефинов.

Во **второй главе** описаны методы и подходы синтеза и постсинтетических обработок цеолитов и алюмосиликатов ASM, методы исследования их физико-химических свойств, методики синтеза и анализа олигомеров пентенов.

В **третьей главе** приведены фазовый и химический составы, степень кристалличности, текстурные характеристики, сорбционные свойства, кислотные свойства поверхности, морфология частиц большого ряда синтезированных каталитических систем на основе микропористых цеолитов со структурой H-Y, H-MOR, H-Beta, H-ZSM-5, H-ZSM-12, деалюминированных цеолитов H-Beta, гранулированных с иерархической микро-мезо-, микро-мезо-макропористой структурой цеолитов H-Yh, включая модифицированные никелем, а также аморфных алюмосиликатов ASM. Синтезированные катализаторы изучены в процессах олигомеризации пент-1-ена, изоамиленов. Показана высокая активность в олигомеризации олефинов  $C_5$  широкопористых цеолитов H-Y, H-Beta и H-MOR. Наименее активен среднепористый цеолит H-ZSM-5. Селективность образования олигомеров  $n \geq 3$  максимальна на широкопористых цеолитах с трехмерной пористой системой и высокой концентрацией кислотных центров H-Beta, H-Y, которая уменьшается в ряду: H-Beta > H-Y > H-MOR > H-ZSM-5 > H-ZSM-12. Иерархические цеолиты H-Yh и мезопористые аморфные алюмосиликаты проявляют высокую активность в синтезе олигомеров олефинов  $C_5$ . Получены олигомеры с выходом 95-99% при олигомеризации пент-1-ена и 80-90% при олигомеризации изоамиленов. Олигомеры, полученные на иерархических цеолитах и мезопористых алюмосиликатах, характеризуются более высоким содержанием олигомеров  $n \geq 3$  в сравнении с микропористыми цеолитными катализаторами. Установлено, что микро-мезо-, микро-мезо-макро-, мезопористые катализаторы характеризуются большим сроком стабильной работы в сравнении с микропористыми цеолитами.

**Опубликованные в научной печати работы** (6 статей в научных журналах, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК, и 27 тезисов докладов на российских и международных конференциях, 4 патента РФ) и **автореферат** диссертации отражают основные научные результаты и выводы, представленные в диссертационной работе.

#### **Соответствие содержания диссертационной работы паспорту специальности**

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.12. Нефтехимия по следующим направлениям исследований: пункт 2. Разработка научных основ процессов синтеза, изучение механизмов реакций в превращениях углеводородов. Разработка катализаторов; пункт 3. Получение функциональных производных углеводородов на основе соединений нефти олигомеризацией; пункт 4. Комплексная переработка нефти и природного газа: производство топлив, масел, полупродуктов и продуктов технического назначения.

#### **Замечания по содержанию и оформлению диссертации**

1. В экспериментальной части работы не указан режим (стационарный или проточный) термопаровой обработки при проведении ультрастабилизации цеолитов H-Beta и H-Yh.
2. Чем обусловлены ограничение степени ионного обмена на уровне 0,79 при синтезе Ni-Na-Yh цеолитов, а также концентрация никеля 2 % и 8 % в модифицированных гранулированных образцах цеолита Yh?
3. Почему в качестве кислотного компонента для деалюминирования цеолитов была выбрана именно лимонная кислота?
4. Не указано, каким методом оценивали объем макропор в цеолитах?
5. Какова относительная погрешность измерения объема микропор? Насколько правомерно рассуждать об уменьшении объема микропор при изменении с 0,23 см<sup>3</sup>/г до 0,21 см<sup>3</sup>/г на стр. 56 диссертации?
6. В таблице 3.2 диссертации температурный максимум на кривой десорбции аммиака для цеолита H-Y составляет 340 °С, тогда как по тексту обсуждается низкотемпературный интервал в области 250-300 °С.
7. Автор рассуждает о дополнительной пористой системе в цеолитах, образующейся после стадий декатионирования и деалюминирования, но не указывает размеры сформированных мезопор, которые сложно оценить из представленных в диссертации дифференциальных кривых распределения объема пор по диаметрам (рисунки 3.3, 3.5, 3.10). Имеется ли корреляция между размером сформированных мезо- и макропор и каталитическими показателями в реакции олигомеризации амиленов?
8. В таблице 3.8 диссертации автор приводит концентрации кислотных центров в образцах цеолита Yh, полученные адсорбцией/десорбцией пиридина при 150 °С, 250 °С, 350 °С, но при этом никак не комментирует полученные при различных температурах результаты.

Высказанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы, не затрагивают оценки достоверности выводов и не сказываются на общей положительной оценке работы.

#### **Рекомендации по использованию результатов работы**

Результаты и выводы диссертационной работы Серебренникова Д.В. могут быть использованы учебными заведениями и научными организациями при проведении исследований в области нефтехимии и гетерогенного катализа, для прогнозирования и улучшения свойств кристаллических и аморфных алюмосиликатов, катализаторов на их основе. Научные результаты могут быть применены в следующих научных организациях: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»; федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»; «Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», предприятия химической отрасли промышленности, применяющие катализаторы.

#### **Заключение**

Таким образом, диссертационная работа Серебренникова Дмитрия Вениаминовича «Олигомеризация амиленов на кристаллических и аморфных алюмосиликатах» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для нефтехимии – повышение эффективности процессов олигомеризации амиленов с использованием высокоэффективных иерархических цеолитов и мезопористых алюмосиликатов. Работа соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013 в действующей редакции), предъявляемым к диссертации на присуждение учёной степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Отзыв подготовлен доктором технических наук, профессором кафедры физической химии, главным научным сотрудником лаборатории сорбционных и каталитических процессов отдела физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Ламберовым Александром Адольфовичем.

Диссертация, автореферат, отзыв рассмотрены и одобрены на заседании кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, протокол заседания № 7 от 24 октября 2023 года.

**Сведения о ведущей организации:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.  
Тел.: +7 (843) 939-29-03; Электронная почта: public.mail@kpfu.ru; Сайт: https://kpfu.ru

Директор Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», заведующий кафедрой физической химии, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия, 02.00.04 – физическая химия), доцент

Зиганшин Марат Ахмедович

Профессор кафедры физической химии, главный научный сотрудник лаборатории сорбционных и каталитических процессов Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», доктор технических наук (специальность 05.17.04 – технология органических веществ, 02.00.15 – кинетика и катализ), профессор

Ламберов Александр Адольфович

Тел.: +7 (843) 206-52-27; электронная почта: fiz-ximia@mail.ru



Д.П. Фатехова

24.10.23