

ОТЗЫВ

официального оппонента Лавренова Александра Валентиновича на диссертацию
**Серебренникова Дмитрия Вениаминовича «Олигомеризация амиленов на
кристаллических и аморфных алюмосиликатах»,**
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.12. Нефтехимия

1. Актуальность темы диссертации

В настоящее время олигомеризация алкенов относится к промышленно значимым процессам синтеза продуктов с высокой добавленной стоимостью, таких как компоненты товарных бензинов, газойлевых и масляных фракций. Цеолиты и аморфные алюмосиликаты относятся к числу наиболее перспективных катализаторов олигомеризации алкенов для получения моторных топлив, а ведущие отечественные и зарубежные компании продолжают заниматься разработкой и усовершенствованием данных процессов. Основной недостаток традиционных цеолитных катализаторов для олигомеризации пентенов вызван их микропористой структурой, блокировка которой молекулами олигомеров приводит к быстрой дезактивации. В этой связи разработка стабильно действующих алюмосиликатных катализаторов, несомненно, представляет большой научный и практический интерес.

2. Новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций

Можно отметить следующие аспекты работы, свидетельствующие о новизне выполненных исследований:

1. Подобраны оптимальные условия синтеза микро-мезопористого катализатора H-Beta, обеспечивающего повышенный выход олигомеров пентенов и более высокую стабильность работы по сравнению с исходным микропористым цеолитом.

2. Установлено, что формирование в гранулах иерархического цеолита H-Yh дополнительных мезопор приводит к повышению его активности и стабильности в олигомеризации алкенов C₅, а также получению олигомеров с более широким молекулярно-массовым распределением.

3. Впервые изучены каталитические свойства аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM с разным мольным соотношением Si/Al в олигомеризации пентенов.

3. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения, результаты, выводы и обобщения, представленные в диссертации Серебренникова Д.В., являются достоверными и обоснованными.

Достоверность выводов и положений обеспечивается использованием в работе комплекса современных методов исследования (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, температурно-программируемая десорбция аммиака, ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина, спектроскопия ядерного магнитного резонанса и др.) на сертифицированном оборудовании с хорошей воспроизводимостью результатов измерений. Выводы и рекомендации, сделанные автором, подтверждены фактическими результатами, приведенными в таблицах и на рисунках, логично вытекают из полученных данных.

4. Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики

Научная значимость результатов исследования заключается в разработке метода получения олигомеров пентенов в присутствии катализаторов на основе цеолитов HY, H-Beta с иерархической пористой структурой и мезопористых алюмосиликатов ASM, а также в разработке способов управления активностью и селективностью данных каталитических систем при олигомеризации пентенов.

Ценность диссертационной работы Серебренникова Д.В. для практики заключается в создании активных катализаторов олигомеризации алкенов C₅, обеспечивающих выход олигомеров на уровне 95-99 %. Изученные в работе эффекты обработки и модифицирования цеолитов будут полезны при совершенствовании других промышленно важных цеолитсодержащих катализаторов.

5. Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений и списка литературы, включающего 197 ссылок, изложена на 133 страницах и содержит 32 рисунка, 11 схем и 29 таблиц.

Во введении дано обоснование актуальности, новизны, теоретической и практической значимости диссертационной работы, поставлена цель, сформулированы задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором описаны способы получения пентенов и области их применения, в том числе в процессе олигомеризации. Автором дана общая характеристика процессов олигомеризации легких алкенов, рассмотрены представления о возможных механизмах реакций олигомеризации на кислотных катализаторах, а также применяемые катализаторы, в том числе цеолиты и алюмосиликаты. Особое внимание уделено влиянию типа, кислотности, пористости и размера кристаллов цеолитных катализаторов на показатели процесса олигомеризации олефинов.

Во второй главе описаны способы синтеза высококремнеземных цеолитов и постсинтетических обработок цеолитов и алюмосиликатов, физико-химические методы исследования, включающие РФА, ИКС, ЯМР, СЭМ, ТПД NH_3 и др., методики исследования каталитических свойств и анализа полученных олигомеров.

Третья глава состоит из 5 разделов.

Первый посвящен исследованию физико-химических характеристик микропористых и микро-мезопористых цеолитов, гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой, а также аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM. Изучено влияние способа постобработки на химический состав, кислотные и текстурные характеристики цеолитов. Рассмотрено влияние мольного соотношения Si/Al в полученных алюмосиликатах ASM на их текстуру и кислотные свойства.

Во втором разделе приводятся результаты исследования олигомеризации пентена-1 на цеолитных и алюмосиликатных катализаторах. Установлена взаимосвязь структурного типа, кислотности и каталитических свойств микропористых цеолитов. Показано, что наибольшую активность проявляют широкопористые цеолиты H-Y и H-Beta с трехмерной системой полостей или каналов и высокой концентрацией сильных кислотных центров. Автором изучено превращение n-пентена в присутствии микро-мезопористых цеолитов H-Beta и показано, что их активность в олигомеризации и выход олигомеров снижаются с уменьшением концентрации кислотных центров образцов. Каталитические испытания цеолитов Y с иерархической пористой структурой в олигомеризации пентена-1 показали их более высокую эффективность по сравнению с микропористым цеолитом Y вследствие большей доступности кислотных центров для молекул реагента. Увеличение объема мезопор в цеолитах с иерархической пористой структурой H-Yh, H-Beta приводит к снижению диффузионных ограничений и, как следствие, к более широкому молекулярно-массовому распределению олигомеров и к их более высокой стабильности данных катализаторов в олигомеризации пентена. Рассмотрено влияние способа введения и концентрации никеля на активность, селективность и стабильность гранулированного катализатора Y в процессе олигомеризации пентена-1. Для изучения влияния кислотности на активность алюмосиликатов ASM в олигомеризации использовалась серия образцов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Результаты исследования олигомеризации пентена-1 в присутствии алюмосиликата ASM-40 и цеолита H-Beta с одинаковым мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ свидетельствуют о том, что выход олигомеров близок для обоих катализаторов при более высокой степени превращения пентена на алюмосиликате ASM-40.

В третьем разделе рассмотрены каталитические свойства кристаллических и аморфных алюмосиликатов в олигомеризации изопентенов. Автором изучено влияние структурного типа, текстуры, химического состава и кислотных свойств цеолитов и алюмосиликатов на активность, селективность и стабильность в реакции олигомеризации изопентенов. Проведенные исследования позволили установить, что наиболее высокую активность проявляют широкопористые цеолиты с высокой концентрацией кислотных центров. При этом олигомеры, полученные на катализаторе с иерархической пористой структурой, характеризуются более широким молекулярно-массовым распределением, чем полученные на микропористых катализаторах. Исследование олигомеризации изопентенов в присутствии мезопористых алюмосиликатов позволило сделать вывод, что наибольшую активность и высокий выход олигомеров обеспечивают образцы с высокой кислотностью. Показано, что рассмотренные в работе катализаторы менее стабильны в процессе олигомеризации изопентенов, чем в олигомеризации пентена.

В четвертом и пятом разделах обсуждаются результаты исследований структурных характеристик олигомеров пентенов. Автором показано, что структура образующихся олигомеров зависит от условий реакции, текстуры и топологии цеолитов, а также от наличия мезопор. Установлено, что разветвленность димеров пентена увеличивается в ряду $H\text{-ZSM-12} < H\text{-Y} \approx H\text{-Yh} < \text{ASM} < H\text{-Beta}$, т.е. при переходе от микропористых к широкопористым цеолитам с трехмерной системой каналов и мезопористым алюмосиликатам.

При знакомстве с работой возник ряд вопросов и замечаний:

1. В экспериментальной части не описана методика приготовления гранулированного цеолита Na-Yh с иерархической пористой структурой, а приведена только ссылка на данную методику.

2. Чем обоснован выбор микропористого цеолита Y в качестве основы для получения гранулированных катализаторов с иерархической пористой структурой?

3. Почему в таблице 3.14, в которой представлены изменения состава продуктов олигомеризации на образцах H-Beta и H-Beta 3 от количества циклов, показатели процесса в первом и пятом циклах полностью совпадают?

4. С какой целью проводили модифицирование цеолита Na-Yh никелем? Чем объясняется влияние способа введения никеля на направление превращения пентенов (олигомеризация или изомеризация) в присутствии Ni-содержащих катализаторов?

5. При обсуждении каталитических свойств различных цеолитов автор приходит к выводу, что активность катализаторов и выход олигомеров пентенов зависят от

концентрации и силы кислотных центров. Имеет ли при этом значение природа кислотных центров (Бренстедовские и Льюисовские)?

6. Почему для Ni-содержащего образца наблюдается быстрое падение активности в процессе олигомеризации пентена-1 в отличие от катализатора в H-форме?

7. С чем связано снижение степени превращения изопентенов в процессе олигомеризации на катализаторах с иерархической (H-Yh) или мезопористой структурой (алюмосиликат ASM-40), проявляющих высокую стабильность в олигомеризации пентена?

8. Рассматривались ли вопросы регенерации катализаторов и их повторного использования?

Приведенные выше замечания не имеют принципиального характера и не влияют на положительную оценку работы в целом.

6. Заключение.

В диссертационной работе Д.В. Серебренникова представлен, обобщен и критически рассмотрен большой объем экспериментальных данных. Тема диссертационной работы актуальна. Работа выполнена на достаточно высоком научном уровне. Автор в полной мере решил поставленные в работе задачи. Полученные результаты расширяют знания в области синтеза цеолитов HY, H-Beta с иерархической пористой структурой и мезопористых алюмосиликатов ASM, эффективных в процессах олигомеризации легких алкенов, имеющие важное значение для нефтехимии и нефтепереработки.

По объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленной задачи, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов диссертационная работа Д.В. Серебренникова полностью 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 кандидата наук. Считаю, что Серебренников Дмитрий Вениаминович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

Директор Центра новых химических технологий ИК СО РАН (ЦНХТ ИК СО РАН)
Доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия; 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ),
доцент Лавренов Александр Валентинович

Подпись Лавренова Александра Валентиновича заверяю.
Учёный секретарь ЦНХТ ИК СО РАН
канд. хим. наук

Дата составления отзыва: 03.11.2023 г.



А.В. Сырѳева

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал), (ЦНХТ ИК СО РАН)

Почтовый адрес: 644040, Омская обл., г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54

тел: +7(3812) 67-33-32, e-mail: direct@ihcp.ru, официальный сайт: www.catalysis.ru