

## ОТЗЫВ

официального оппонента 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 ужесточаются требования экологической безопасности, предъявляемых к современным моторным топливам, ограничивая в них концентрацию как серо- и кислородсодержащих, так и ароматических соединений, что регламентируется государственными экологическими нормативами. Таким образом, возникает необходимость поиска новых альтернативных октанообразующих компонентов топлив. На этом фоне, одним из перспективных направлений использования многотоннажных ресурсов алкенов  $C_3$ - $C_5$  является синтез жидких углеводородов, используемых в качестве компонентов экологически чистых моторных топлив. В то же время, из-за постоянно растущего спроса на моторные топлива в последние годы активно ведутся исследования, направленные на разработку гетерогенно-каталитических способов димеризации и олигомеризации более широкого круга легких олефинов, включая этилен и пентены.

Среди гетерогенных катализаторов олигомеризации важное место занимают цеолиты. Несмотря на то, что промышленные установки олигомеризации олефинов  $C_3$ - $C_4$ , где применяют цеолитные катализаторы, работают с 80-х годов прошлого века, исследованиям по разработке более эффективных катализаторов на основе цеолитов уделяется немало внимания. Кроме того, приведенные в литературе данные по олигомеризации пентенов в присутствии цеолитных катализаторов немногочисленны и неоднозначны. При этом большое значение имеет разработка цеолитов с иерархической пористой структурой, обладающих высокой активностью, селективностью и более длительным сроком службы.

В связи с этим не вызывает сомнения актуальность диссертационной работы Серебренникова Д.В., целью которой являлась разработка эффективных гетерогенно-каталитических способов олигомеризации пентенов с использованием катализаторов, созданных на основе гранулированных иерархических цеолитов и мезопористых аморфных алюмосиликатов.

### 2. Новизна и достоверность основных выводов и результатов, полученных и сформулированных в диссертационной работе

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.

Показано, что ультрастабилизация (термопаровая обработка (ТПО) и обработка лимонной кислотой, приводящие к созданию вторичной мезопористости в микропористой кристаллической структуре цеолита H-Beta, негативно сказываются на активности и селективности катализаторов в олигомеризации пент-1-ена. В тоже время, комбинированная постобработка (ТПО и воздействие кислоты) позволяет создать микро-мезопористый катализатор H-Beta-3, обеспечивающий высокий выход олигомеров (82%) и стабильно работающий в течение 5 циклов.

Установлено, что формирование в гранулах иерархического цеолита H-Yh дополнительной мезопористости приводит к повышению его активности и стабильности в олигомеризации пентенов, а также получению олигомеров с более широким ММР ( $n=2-6$ ), чем на исходном катализаторе ( $n=2-3$ );

Показано, что активность аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в олигомеризации олефинов  $C_5$  возрастает с увеличением концентрации и силы кислотных центров.

Достоверность экспериментальных результатов определяется тем, что они получены с использованием комплекса современных высокочувствительных взаимодополняющих физико-химических методов анализа (рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный и рентгеноструктурный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопия, СЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, ТПД аммиака, газо-жидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматография, хромато-масс- спектроскопия). Все приведенные результаты хорошо воспроизводимы и согласуются с литературными данными.

Основные результаты исследований обсуждались на 10 конференциях различного уровня. Результаты были опубликованы в 6 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ и в базы данных Scopus/WoS. Написана глава в книге издательства NOVA.

### **3. Практическая значимость результатов**

Значимость результатов диссертационной работы Серебренникова Д.В. для практики заключается в создании эффективных катализаторов, созданных на основе гранулированных иерархических цеолитов и мезопористых аморфных алюмосиликатов ASM и разработке на их основе новых подходов к синтезу олигомеров пент-1-ена и изоамиленов, обеспечивающие получение олигомеров пент-1-ена с выходом до 99% и олигомеров изоамиленов с выходом до 95%. Полученные результаты могут использоваться при прогнозировании каталитических свойств цеолитсодержащих каталитических систем и при создании новых катализаторов для



различных химических процессов. Следует отметить, что по результатам диссертационной работы получено 4 патента РФ.

#### **4. Оценка содержания диссертации в целом и замечания к оформлению диссертации**

Диссертационная работа Серебренникова Д.В. содержит 133 страницы, 11 схем, 32 рисунка, 29 таблиц и список литературы из 197 наименований.

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

**Первая глава** представляет собой обзор литературных данных. В обзоре рассмотрено состояние исследований в области способов получения и применения олефинов  $C_5$ , детально рассмотрены олигомеризация олефинов  $C_3-C_5$ , химизм и механизм олигомеризации олефинов на кислотных катализаторах, в том числе цеолитных. В главе также содержатся сведения о влиянии топологии цеолитов, кислотности и пористости на их активность, селективность и стабильность в олигомеризации олефинов  $C_3-C_5$ .

**Вторая глава** представляет собой методическую часть работы, в которой описаны условия синтеза и постсинтетических обработок использованных автором цеолитов и мезопористых аморфных алюмосиликатов, методы исследования их физико-химических свойств, включающие РФА и РСА, ИК- и ЯМР-спектроскопия, СЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, ТПД  $NH_3$ , методики исследования каталитических свойств, методы анализа состава и структуры полученных продуктов.

**В третьей главе** приводятся и обсуждаются основные результаты. Она состоит из 5 разделов, один из которых посвящен обсуждению физико-химических характеристик исследованных катализаторов. Следующие части посвящены олигомеризации пент-1-ена и изоамиленов на микропористых цеолитах, цеолитах с иерархической пористой структурой и мезопористых аморфных алюмосиликатах. Показано, что среди микропористых цеолитов максимальную активность в олигомеризации олефинов  $C_5$  проявили широкопористые цеолиты H-Y, H-Beta и H-MOR. Наименее активным в аналогичных условиях оказался 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. При изучении олигомеризации пентенов в присутствии иерархических цеолитов и мезопористых аморфных алюмосиликатов установлено, что указанные катализаторы проявляют высокую активность в синтезе олигомеров олефинов  $C_5$  и обеспечивают получение олигомеров с высоким выходом: 95–99 % в случае олигомеризации пент-1-ена и 80–90 % при олигомеризации изоамиленов. Олигомеры,



полученные на иерархических цеолитах и мезопористых алюмосиликатах, характеризуются более высоким содержанием тримеров и тетрамеров, чем полученные на микропористых цеолитных катализаторах. Существенным преимуществом исследованных микро-мезо-, микро-мезо-макро- и мезопористых образцов катализатора перед микропористыми цеолитами является более длительный срок стабильной работы. Показано, что получению высокоразветвленных олигомеров способствует трехмерная канальная структура цеолита и увеличение температуры реакции.

**Выводы**, сделанные на основании полученных результатов исследований, соответствуют научным положениям, целям и задачам диссертационной работы.

**По тексту диссертации и автореферата имеются следующие замечания и пожелания:**

1. Из содержания диссертации непонятно, что конкретно подразумевается под «слабыми» и «сильными» кислотными центрами (комментарии результатов к таблицам 3.2, 3.4, 3.6, 3.9) - не раскрыта их природа и тип кислотности. Это Льюисовские или Бренстедовские кислые центры?
2. Почему для H-Beta и H-ZSM-5 концентрации кислотных центров практически одинаковы, в то время как величина удельной поверхности для образца H-Beta в 2 раза выше?
3. Не совсем понятно, почему в качестве деалюминирующего агента выбран водный раствор лимонной кислоты?
4. На стр. 64 – «ЛКЦ, обнаруженные в указанных образцах, можно отнести к сильным». На основании чего делается такой вывод?
5. Исходя из каких соображений, катализаторы испытывались в течение 5 часов в каждом реакционном цикле?
6. На стр. 73 упоминается оффретит, тогда как в табл. 3.12 данных по нему нет.
7. В табл. 3.14 выход продуктов олигомеризации в 1 и 5 циклах одинаков. Это опечатка? Если нет, то чем это объясняется?
8. На стр. 89 речь идет о дезактивации части «сильных» кислотных центров. На основании чего делается такое предположение? Проводилось ли исследование кислотных свойств катализаторов после каждого цикла проведения процесса?
9. На основании полученных результатов, можете ли Вы сказать, что является определяющим для получения наиболее эффективного катализатора олигомеризации: химический состав, кислотные свойства, пористая структура, постсинтетические обработки или модифицирование никелем?



10. В диссертации, к сожалению, встречаются досадные опiski и опечатки, которые никоим образом не влияют на изложение и понимание сущности материала.

Высказанные замечания не снижают ценности диссертационной работы, представляющей собой законченное научное исследование. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы, опубликованные работы достаточно полно отражают её основное содержание.

Материал, представленный в диссертации, изложен в доступной и ясной форме, структура работы выдержана по всему тексту. Исследование выполнено на хорошем экспериментальном и теоретическом уровне.

## 5. Заключение

Считаю, что диссертация Серебренникова Д.В. «Олигомеризация амиленов на кристаллических и аморфных алюмосиликатах» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержатся новые подходы к разработке эффективных способов олигомеризации пентенов с применением гранулированных иерархических цеолитов и мезопористых аморфных алюмосиликатов. По объему и качеству выполненных исследований, актуальности сформулированных и решенных задач, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов представленная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым 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

Старший научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), кандидат химических наук (02.00.13 - Нефтехимия).

Восмерикова Людмила Николаевна

Почтовый адрес: 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4.  
Тел. +7(3822) 49-24-91  
E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru  
Дата составления отзыва «7» ноября 2023 г.

Подпись Восмериковой Л.Н. заверяю,  
Ученый секретарь ИХН СО РАН,  
кандидат химических наук

Степанов Андрей Александрович

