

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Ефимова Андрея Владимировича**  
**на тему: «Деактивация цеолитных катализаторов структурного типа**  
**MFI в ходе олигомеризации бутиленов», по специальности**  
**1.4.14 – Кинетика и катализ**

**1. Актуальность работы**

Цеолиты, благодаря своей экологической безопасности, высокой кислотности, термостабильности, кислотостойкости и уникальным молекулярно-ситовым свойствам, широко используются в качестве катализаторов в крупнотоннажных промышленных процессах нефтепереработки, нефтехимии, основном и тонком органическом синтезе.

Один из примеров промышленного применения цеолитных катализаторов - олигомеризация легких алкенов (преимущественно, пропилена, бутилена) в компоненты бензинов иди дизельного топлива (процессы MOGD, COD и др.). Недостатком цеолитных катализаторов являются пространственные ограничения, создаваемые их микропористой структурой для образования крупных молекул олигомеров, в результате чего каналы цеолитов могут быть заблокированы объемными молекулами олигомеров. Процесс олигомеризации, как правило, сопровождается рядом побочных реакций: изомеризации, крекинга как исходных мономеров, так и олигомеров, переноса водорода, приводящим к образованию ароматических соединений и, в итоге, кокса. Наличие «сильных» кислотных центров в цеолитных катализаторах приводит к тому, что в определенных условиях вклад побочных реакций и образования кокса усиливается. В результате катализатор быстро теряет активность, что создает большие экономические и технологические проблемы в промышленном производстве.

Поэтому исследования, направленные на детальное изучение механизма образования кокса, его структуры, локализации различных конденсированных отложений, исследование процесса деактивации катализаторов представляют большой научный и практический интерес.

Все это в полной мере определяет актуальность и научную ценность диссертационной работы Ефимова А.В., целью которой являлась разработка эффективного катализатора олигомеризации бутан-бутиленовой фракции на основе цеолита структурного типа MFI.

## **2. Достоверность результатов и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций**

Представленные в диссертации Ефимова А.В. результаты, научные положения, выводы и обобщения являются достоверными и обоснованными.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием сертифицированных реактивов и материалов, современных средств и методов проведения исследований: рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (РФА), рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД), ИК-спектроскопия, термогравиметрический и дифференциальный термический анализ, газохроматографического анализа; воспроизводимостью экспериментальных данных.

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

## **3. Научная новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций**

В результате детального исследования дезактивации катализаторов на основе цеолита MFI в олигомеризации бутенов Ефимовым А.В. установлены закономерности формирования полиалифатического и полиароматического кокса на указанных образцах.

Разработан подход для оценки устойчивости исследованных катализаторов к дезактивации, основанный на выявлении условий коксообразования, при которых на поверхности катализатора образуются только полиароматические соединения.

Установлено, что стабильность работы изученных катализаторов олигомеризации бутенов зависит от концентрации поверхностных кислотных центров.

Предложен метод синтеза устойчивого к дезактивации в реакции олигомеризации бутенов композитного цеолитного катализатора на основе модифицированного цеолита MFI, покрытого силикалитной оболочкой.

## **4. Практическая значимость полученных автором результатов**

Ценность диссертационной работы Ефимова А.В. для практики заключается в том, что им разработана экспресс-методика, позволяющая определять стабильность работы катализаторов без длительных испытаний.

Автором разработан и внедрён в промышленность (Московский НПЗ) новый катализатор олигомеризации бутенов в компоненты бензиновой

фракции, позволяющий увеличить межрегенерационный пробег более чем в два раза, а выход целевых продуктов – на 35 % по сравнению с известным промышленным аналогом.

Полученные результаты могут быть использованы для создания научных основ приготовления новых композитных катализаторов на основе цеолита MFI, обладающих повышенной устойчивостью к дезактивации.

Следует отметить, что материалы диссертационной работы представляют интерес для специалистов, работающих в области гетерогенного катализа, и могут быть использованы в практике исследований следующих научных организаций: Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Томский государственный университет и др.

#### **5. Подтверждение опубликования основных результатов диссертационной работы в научных изданиях**

Материал диссертации достаточно полно представлен в 3 статьях в рецензируемых российских журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ, 3 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Результаты работы защищены четырьмя патентами на изобретения РФ.

#### **6. Оценка содержания диссертации**

Диссертационная работа Ефимова А.В. полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям. Материал изложен автором на 105 страницах, работа содержит 52 рисунка, 23 таблицы. Список литературы включает 132 наименования.

Во **введении** автором обоснована актуальность выбранного направления исследования, сформулированы цель и задачи работы, описана научная новизна и практическая значимость.

В **литературном обзоре** проведен анализ известных промышленных процессов олигомеризации легких алкенов, упомянуты механизмы олигомеризации олефинов на кислотных катализаторах, в том числе цеолитах. Описана структура и некоторые свойства цеолитов. Приведены методы модифицирования кислотных свойств цеолитов, физико-химические методы исследования кислотных свойств. Описаны основные механизмы дезактивации цеолитных катализаторов в реакции олигомеризации лёгких алкенов.

В **экспериментальной части** указаны использованные автором реагенты для синтеза и модифицирования цеолитов MFI. Описаны методы

синтеза и пост-синтетических обработок цеолита MFI. Приведены физико-химические методы, использованные в работе для изучения полученных материалов, и методика каталитических испытаний и анализа продуктов реакции.

Глава «Обсуждение результатов» состоит из 4 разделов.

**Первый** посвящен разработке методики изучения дезактивации катализаторов олигомеризации, поскольку, как отмечает автор, каталитические исследования не всегда отражают реальную картину поведения катализатора в реакции.

Показано, что дезактивация образцов цеолитов MFI обусловлена образованием различных видов кокса – «легкого» и/или «тяжелого», количество которых зависит от условий реакции олигомеризации и физико-химических свойств катализаторов (в данном случае - кислотности и пористости).

На более кислотном образце H-MFI-40, как при 300°C, так и 380°C, образуется преимущественно «тяжелый» полиароматический кокс; на менее кислотном микро-мезопористом образце H-MFI-40/ТПО при 300°C наблюдается образование преимущественно «легкого» кокса, состоящего из полиалифатических соединений, образования которых не происходит при 380°C. При 300°C происходит быстрая дезактивация образца H-MFI-40/ТПО, которую автор объясняет тем, что полиалифатические соединения могут заполнять микропоры. При 380 °C исследованные образцы (H-MFI-40 и H-MFI-40/ТПО) показывают одинаковую стабильность в течение 5 ч, что позволило рекомендовать эту температуру для сравнения активности катализаторов. Для ускорения процесса коксообразования предложено использовать кратковременное повышение температуры реакции до 550 °C, что приводит к образованию только «тяжелого» кокса, состоящего из полиароматических соединений.

В результате проведённых исследований разработана методика ускоренной дезактивации, состоящая из трёх этапов: 1 - определение начальной активности катализатора (380°C, 1,5 ч); 2 - ускоренная дезактивация катализатора в жёстких условиях (550°C, 3 ч); 3 - определение активности катализатора после ускоренной дезактивации (380°C, 1,5 ч).

Во **втором** разделе приводятся результаты изучения влияния кислотности на стабильность работы цеолитных катализаторов.

При исследовании серии образцов цеолитов с близкой морфологией кристаллов, но с различным отношением Si/Al (45; 135; 660; 1070) установлено, что снижение общей концентрации кислотных центров с 228 до 20 мкмоль/г приводит к уменьшению начальной конверсии бутиленов,

при этом минимальное значение падения конверсии наблюдали на образце MFI-660, характеризующемся также минимальным количеством образовавшегося кокса.

Для уточнения влияния кислотности образцов на их активность в олигомеризации бутенов, автор с помощью ионного обмена в растворе  $\text{NaNO}_3$  дополнительно приготовил серию катализаторов с одинаковыми текстурными характеристиками, но различной кислотностью. Уменьшение концентрации сильных кислотных центров для данной серии образцов сопровождается более значительным падением конверсии, чем в 1-ой серии образцов, но в целом эти значения отличаются между собой не более чем в 2 раза. Поскольку общая концентрация сильных кислотных центров для обеих серий изменяется в 10 раз, то общая кислотность не является причиной дезактивации катализаторов. Предполагается, что на устойчивость к дезактивации (и на коксообразование) влияет именно концентрация Бренstedовских кислотных центров на внешней поверхности, которая для 2-ой серии образцов изменяется незначительно.

В третьем разделе представлены результаты изучения влияния концентрации поверхностных кислотных центров на стабильность работы катализаторов.

Для проведения экспериментов приготовлена серия катализаторов на основе обработанного щелочью цеолита MFI-40, покрытого силикалитной оболочкой, что позволило сохранить общую структуру системы и при этом сделать поверхность катализатора относительно инертной. На основании результатов изучения физико-химических свойств образцов автор делает вывод, что в ходе гидротермального синтеза дефекты заросли структурой силикалита-1, при этом в ходе модифицирования внешней поверхности кристаллов увеличивается не толщина слоя инертной оболочки, а скорее плотность оболочки, вследствие чего кислотные центры в дальнейшем становятся менее доступными. Почти все кислотные центры на внешней поверхности цеолита MFI-40 удалось покрыть инертной силикалитной оболочкой.

Каталитические испытания приготовленных образцов в олигомеризации бутенов показали, что с увеличением доли силикалита-1 в образцах стабильность работы катализаторов возрастает. Увеличение стабильности работы катализатора можно связать как с уменьшением общей концентрации Бренstedовских кислотных центров, так и с уменьшением концентрации Бренstedовских кислотных центров на внешней поверхности. Поскольку проведенными ранее опытами было показано, что общая концентрация Бренstedовских кислотных центров не влияет на стабильность

работы, то был сделан вывод о том, что именно высокая концентрация Бренстедовских кислотных центров на внешней поверхности цеолитов ведёт к быстрой дезактивации катализатора.

**В четвертом разделе** описана работа по внедрению разработанного катализатора олигомеризации бутиленов (КОБ-1) на Московском НПЗ.

Вначале автором была разработана рецептура нового катализатора КОБ-1, созданного на основе цеолита MFI с отношением  $Si/Al = 40$ , размером кристаллов 200-300 нм, суммарной концентрацией кислотных центров  $\sim 220$  мкмоль/г; концентрацией поверхностных кислотных центров  $< 5$  мкмоль, подвергнутого обработке водяным паром.

Испытания показали, что новый катализатор обладает более высокими показателями конверсии и выхода бензиновой фракции по сравнению с промышленным аналогом. Характеристики полученного в ходе опытного пробега олигомеризата соответствуют требованиям ТУ 38.401-58-248-99.

Далее была проведена наработка опытно-промышленной партии катализатора КОБ-1 в количестве 8 т в АО «Редкинский катализаторный завод». Опытно-промышленные испытания катализатора проводились на блоке олигомеризации АО «Газпромнефть – МНПЗ» (г. Москва). Показано, что катализатор КОБ-1 обеспечивает двукратное увеличение межрегенерационного пробега на блоке олигомеризации. Кроме того, высокая активность созданного катализатора позволяет увеличить выход олигомеризата более, чем на 35 % по сравнению с его промышленным аналогом.

Экономический эффект от применения разработанного катализатора оценивается в 200 млн. рублей в год.

**В заключительном разделе** автором сформулированы основные результаты и выводы.

Общее содержание работы и все основные выводы в полной мере отражены в автореферате, который выдержан по форме и объему, аккуратно оформлен в соответствии с требованиями Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

#### **Замечания по диссертационной работе и автореферату диссертации**

По написанной работе принципиальных замечаний нет, хотя работа и не лишена отдельных недостатков:

1. В литературном обзоре при описании процесса дезактивации цеолитных катализаторов автор ссылается только на работы зарубежных ученых. К сожалению, нет ни одной ссылки на работы Г.В. Ечевского (зав. лабораторией каталитических превращений углеводородов ИК им.

Г.К.Борескова СО РАН) или А.В. Восмерикова (директор Института химии нефти СО РАН), в многочисленных работах которых подробно описываются закономерности коксообразования на цеолитах в реакциях синтеза и превращения углеводородов.

2. Цеолиты обычно синтезируют в Na-форме, а затем их переводят в H-форму. Количество и силу образующихся при этом кислотных центров различной природы можно регулировать, изменяя условия ионного обмена. В работе выбрана противоположная стратегия приготовления образцов катализаторов – исходным служит цеолит MFI в H-форме, кислотность которого изменяют путем замены протонов на катионы Na. Что дает такая методика приготовления катализаторов, отличаются ли физико-химические характеристики цеолитов MFI, приготовленных подобным методом и полученных традиционно?

3. Для получения полной картины дезактивации изученного ряда образцов цеолитов MFI было бы неплохо дополнить его цеолитами Na-MFI (исходный после синтеза, до декатионирования) и силикалитом.

4. Приготовленные автором образцы катализаторов получены с помощью различных постсинтетических обработок, в ходе которых может происходить аморфизация структуры цеолита. Отмечается, что для анализа образцов использовали рентгенофазовый анализ, однако ни одной дифрактограммы в диссертации не приведено.

5. Насколько корректно относить пики в области 300-350°C на дериватограммах образцов к «легкому» коксу? Обычно на термограммах катализаторов к коксу относят эффекты и пики в области более 400 °C, а все, что ниже этой температуры, называются адсорбированными соединениями.

6. При обсуждении кислотных свойств образцов катализаторов не стоит называть сильные кислотные центры, охарактеризованные с помощью метода ТПД аммиака, Бренстедовскими, а слабые – Льюисовскими. Указанный метод, как известно, не позволяет определить природу кислотных центров цеолитов. Кроме того, понятие «кислотность» включает в себя не только концентрацию, но и силу кислотных центров. Поэтому не совсем корректно писать «кислотность образца», если речь идет только о концентрации тех или иных центров.

7. Несколько затрудняет чтение работы отсутствие на части диаграмм и графиков указаний, к каким конкретным образцам относится информация, поскольку автором приготовлено достаточно большое количество образцов катализаторов, отличающихся физико-химическими свойствами.

### Заключение

В целом, диссертация Ефимова А.В. «Дезактивация цеолитных катализаторов структурного типа MF1 в ходе олигомеризации бутиленов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном уровне и отвечающую требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода.

Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы.

Работа базируется на большом объеме экспериментальных данных. Она написана в доступной и ясной форме, ее содержание логично выстроено и хорошо оформлено. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

Основные результаты работы опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, апробированы на международных и отечественных конференциях.

Основное содержание диссертационной работы с достаточной полнотой отражено в автореферате и опубликованных автором печатных научных трудах.

Указанные выше замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования Ефимова А.В.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ (химические науки), а также критериям, определенным п.п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

**Таким образом,** автор диссертационной работы **Ефимов Андрей Владимирович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник лаборатории приготовления катализаторов  
Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,  
доктор химических наук, доцент,

Григорьева Нелля Геннадьевна

Дата подписания

25.11.2022



Место работы оппонента:

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное  
подразделение Федерального государственного бюджетного научного  
учреждения Уфимского федерального исследовательского центра

Российской академии наук

450075, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141,

Тел. +7 (347) 284-27-50

e-mail: ink@anrb.ru

Контактные данные:

тел.:

e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация: 02.00.15 - Кинетика и катализ

Подпись Григорьевой Н.Г. заверяю,  
Ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН



\_\_\_\_\_ Кинзябаева З.С.