

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»

В настоящее время олигомеризация лёгких алкенов является промышленно значимым процессом синтеза важных продуктов нефтехимии в особенности компонентов бензиновых и дизельных фракций. Особое место в качестве катализаторов данного процесса занимают цеолиты. Основными преимуществами с точки зрения промышленного использования цеолитов являются их экологичность, возможность регенерации, гибкость процесса за счет возможности получения преимущественно бензиновой или дизельной фракции при изменении условий олигомеризации. Одной из ключевых проблем, связанных с применением цеолитных катализаторов в данном процессе, является их быстрая дезактивация. Поэтому разработка современных высокоэффективных катализаторов олигомеризации лёгких алкенов, устойчивых к дезактивации, на которую направлена диссертация Ефимова Андрея Владимировича, а также прогнозирование их каталитических свойств во времени являются **важными и актуальными задачами.**

Следует отметить, что работа включает широкий круг исследований связанных как с фундаментальными основами дезактивации катализаторов и усилиями, направленными на возможность предсказать стабильность их работы во времени за счёт разработки экспресс-методики определения устойчивости катализаторов олигомеризации к дезактивации, так и

практические аспекты разработки лабораторного прототипа промышленного катализатора, сравнительные каталитические испытания прототипа и промышленного аналога, а также масштабирование технологии производства катализатора до опытно-промышленной партии. В связи с этим, **фундаментальная и практическая значимость** работы не вызывают сомнений.

В работе установлены основные закономерности формирования кокса на цеолите структурного типа MFI в условиях реакции олигомеризации бутиленов. Разработан подход, позволяющий оценивать устойчивость различных катализаторов к дезактивации и, вероятно, прогнозировать стабильность работы катализатора во времени. Установлена ключевая причина дезактивации катализатора, связанная с присутствием кислотных центров на внешней поверхности кристаллов цеолита. Как итог, предложен способ, позволяющий существенно повысить устойчивость катализатора к дезактивации за счет покрытия этих кислотных центров инертной силикатной оболочкой. **Достоверность и новизна полученных результатов** не вызывают сомнения.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка использованных в работе сокращений, а также списка цитируемой литературы. Работа изложена на 105 страницах машинописного текста, содержит 52 рисунка и 23 таблицы. Список литературы включает 132 ссылки.

Работа аккуратно оформлена, написана достаточно простым и ясным, доступным для широкой научной общественности языком, изложена логически последовательно, начиная с поставленной задачи и основных этапов ее решения, содержит малое количество грамматических ошибок или опечаток.

Необходимо отметить большой объём работы, проделанной диссертантом, тщательность планирования эксперимента, обоснованность выводов, основанных на всестороннем анализе полученных результатов.

Первая глава представляет собой обзор литературы. В ней автором приводятся основные сведения по цеолитам, их структуре, свойствам, а также методам их исследования и использования в олигомеризации алкенов. Также анализируется литература по существующим к настоящему времени представлениям о дезактивации цеолитных катализаторов в процессе олигомеризации алкенов. На основе анализа литературы делаются выводы, что исследуемый процесс является сложным и многостадийным, кроме того, он осложняется рядом побочных реакций. Наиболее перспективным катализатором данного процесса, безусловно, является цеолит со структурой MFI. Кроме того, несмотря на многолетнюю историю изучения дезактивации катализаторов в данном процессе, способам повышения стабильности катализаторов было уделено мало внимания, что **делает данную работу актуальной.**

Вторая глава представляет собой описание объектов и методов исследования. Дается описание методов, используемых автором для характеристики используемых цеолитных катализаторов, описаны методики приготовления катализаторов, выполнения каталитических и *in situ* спектроскопических экспериментов, способы обработки полученных результатов и приведены характеристики всех использованных в работе веществ. Несомненным достоинством работы следует считать спектр современных физико-химических методов, привлекавшихся для определения характеристик исследуемых образцов.

Третья глава посвящена разработке подходов для определения скорости дезактивации катализаторов олигомеризации, влиянию кислотности катализаторов на скорость их дезактивации, а также промышленному

внедрению разработанного катализатора на Московском нефтеперерабатывающем заводе. В частности, исследование дезактивации цеолитов MFI в процессе олигомеризации бутан-бутиленовой фракции позволило предложить методику, позволяющую оценивать стабильность работы катализатора, которая включает: этап определения начальной активности катализатора, ускоренной дезактивации катализатора при повышенной температуре, а также определение активности катализатора после ускоренной дезактивации в первоначальных условиях эксперимента. Для исследования влияния кислотности на скорость дезактивации катализаторов использовалась широкая серия образцов с близкой морфологией, но различным отношением Si/Al, варьирование количества кислотных центров Брэнстеда было достигнуто с помощью отравления части из них катионами натрия. Исследование влияния количества кислотных центров на внешней поверхности цеолитов было проведено с помощью серии образцов, полученных в ходе гидротермальной обработки кристаллов цеолита MFI для получения различной «толщиной» силикалитной оболочки.

Все эти исследования позволили установить, что с увеличением доли силикалита-1 в образцах скорость дезактивации катализаторов снижается. Увеличение стабильности работы катализатора было связано с уменьшением концентрации кислотных центров Брэнстеда на внешней поверхности кристаллов. Сделан вполне закономерный вывод, что именно высокая концентрация БКЦ на внешней поверхности цеолитов ведёт к быстрой дезактивации катализатора.

Следует отметить, что экспериментальные подходы и выводы, полученные в диссертационной работе, могут быть также использованы для разработки новых эффективных катализаторов ряда нефтехимических и газохимических процессов, поскольку образование продуктов уплотнения на кислотных центрах катализатора, расположенных на внешней поверхности кристаллов цеолитов, является распространенной проблемой.

По работе можно сделать следующие замечания, в основном имеющие дискуссионный характер:

1. Из обзора литературы следует, что дезактивация цеолита MF1 является сложным процессом, зависящим от многих факторов. Приведен механизм дезактивации, согласно которому дезактивация происходит за счёт образования полиароматического кокса внутри пористой системы цеолита. Более того, сделаны выводы, что на дезактивацию цеолитов, наряду с концентрацией кислотных центров, их локализацией, влияние которых изучено диссертантом, влияют количество мезопор, дефектов, а также природа, сила и распределение кислотных центров. При этом в диссертации предложен механизм дезактивации катализатора за счет образования кокса не кислотных центрах внешней поверхности кристаллов, кроме того, большинство из перечисленных характеристик не рассматривается и не обсуждается.

2. В обзоре литературы раздел 1.1.3 посвящён олигомеризации алкенов на цеолитных катализаторах, одновременно с этим раздел 1.2.6 посвящён цеолитам в олигомеризации алкенов. Не совсем понятно, чем обусловлено возвращение к одной и той же тематике дважды в разных частях обзора литературы.

3. Некоторые из важных терминов, применяемых в работе, использованы не совсем корректно.

- Стабильность. Утверждается, что «Кислотные центры Брэнстеда в микропорах незначительно влияют на стабильность работы катализатора олигомеризации». В данном случае только после внимательного прочтения диссертации, становится понятно, что автор имеет в виду. Использование

термина «стабильность» в данном случае не уместно, поскольку с точки зрения логики, именно кислотные центры, расположенные в микропорах цеолита, ответственны за стабильную работу катализатора и, тем самым, существенным образом поддерживают/вливают на стабильность его работы. Термин «стабильность» в данном случае необходимо заменить на «дезактивация».

- Кислотность. Изучение кислотности цеолитов обычно включает исследования природы, силы, распределения, концентрации, локализации кислотных центров. Однако раздел 3.2 диссертации озаглавленный «Влияние кислотности на стабильность работы цеолитных катализаторов» посвящён только влиянию концентрации кислотных центров. Вероятно, данный раздел следовало озаглавить «влияние концентрации кислотных центров на стабильность работы цеолитных катализаторов».

4. Из текста диссертации не ясно с чем связана обработка цеолита щёлочью перед наращиванием слоя силикалита-1 на внешней поверхности кристаллов. Было ли проведено сравнение каталитических свойств таких материалов с поведением катализаторов MFI со структурой core-shell, широко представленными в литературе и не обработанными предварительно щёлочью?

5. Работа посвящена дезактивации цеолитных катализаторов, однако изучение дезактивации включает исследование природы, локализации, маршрутов образования продуктов уплотнения. Следует отметить, что основной упор в работе делается на изучение частной характеристики дезактивации – скорости дезактивации катализаторов. Единственным методом анализа образующихся продуктов уплотнения является метод термогравиметрии. Более глубокое исследование продуктов коксообразования было бы желательно для подтверждения корректности разработанного метода ускоренной дезактивации и установления причин

неоднородности образующегося кокса при температуре эксперимента 600 °С (см. вопрос 6).

6. На рисунке 3.5 на дериватограммах для образцов, полученных после эксперимента при 600 °С и после эксперимента в течение 7 суток, наблюдается плечо пика при температуре около 650 °С. С чем связана неоднородность полиароматического кокса в таких условиях эксперимента?

7. В тексте диссертации основное внимание уделено потере активности (конверсии) катализаторов во времени, однако отсутствует информация о влиянии проделанных модификаций на селективность образования продуктов реакции.

8. Падение активности, выраженное в процентах. В ряде случаев, в частности в автореферате, не ясно о каких процентах идет речь. Об абсолютной величине в процентах падения конверсии, либо об относительных процентах падения конверсии.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 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, соискатель Ефимов Андрей Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
лаб.5 «Катализаторов
нефтехимических процессов»,
ИНХС РАН

Коннов Станислав Владиславович

30.11.2022

Контактные данные:

тел.: 7(495) 6475927(доб. 254), e-mail: konnov_sv@ips.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.15 – Кинетика и катализ

Адрес места работы:

119991, Российская Федерация, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН),
лаборатория катализаторов нефтехимических процессов (№5)
Тел.: +7 495 6475927 (доб. 254); e-mail: konnov_sv@ips.ac.ru

Подпись сотрудника лаб.5

ИНХС РАН С.В. Коннова удостоверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН,

Д.х.н., доц.

 Ю.В. Костина