

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание учёной степени**  
**кандидата химических наук Никифорова Александра Игоревича**  
**на тему: «Физико-химические и каталитические свойства**  
**промотированных Мо-оксидных систем в метатезисе низших олефинов»**  
**по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»**

В настоящее время диспропорционирование (метатезис) лёгких алкенов является промышленно значимым процессом, поскольку позволяет получать более ценные полупродукты нефте- и газохимического синтеза из менее ценных непредельных углеводородов. Особое место в качестве катализаторов данного процесса занимают нанесённые системы на основе оксидов молибдена. Основными преимуществами с точки зрения промышленного использования таких каталитических систем являются их возможность регенерации, а также проведение процесса в достаточно мягких условиях в сравнении с другими катализаторами. Одной из ключевых проблем, связанных с применением Мо-оксидных систем в метатезисе низших олефинов, является их невысокая активность, поэтому данные системы промотируют различными добавками. Разработка подходов для создания современных высокоэффективных катализаторов диспропорционирования лёгких алкенов, а также установление влияния различных промоторов на активацию субстрата в данном процессе являются важными и актуальными задачами, на которые направлена диссертация Никифорова Александра Игоревича.

Следует отметить, что работа включает в себя широкий круг исследований, связанных как с определением факторов, влияющих на формирование каталитически активных центров, механизмов протекания отдельных стадий процесса для гетерогенных систем на основе  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  и установлением взаимосвязи между структурой промотированных молибденосодержащих систем и их свойствами в реакции метатезиса пропилена,

так и с практическими аспектами разработки лабораторного прототипа промышленного катализатора. В связи с этим, фундаментальная и практическая значимость работы не вызывают сомнений.

В диссертационном исследовании установлены основные закономерности активации пропилена на нанесённых системах  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , промотированных добавками  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , в условиях реакции диспропорционирования. Так, увеличение конверсии в реакции метатезиса пропилена коррелирует с ростом концентрации сильных брэнстедовских кислотных центров на поверхности катализаторов. Установлено, что формирование центров, активных в метатезисе пропилена, происходит при взаимодействии субстрата с брэнстедовскими, но не льюисовскими кислотными центрами на поверхности катализатора. Как итог, в работе предложен способ промотирования каталитических систем, позволяющий более чем в 1,5 раза повысить конверсию пропилена по сравнению с классическими, немодифицированными системами  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Достоверность и новизна полученных соискателем 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 и приложения. Работа изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 76 рисунков и 16 таблиц. Список литературы включает в себя 144 ссылки на источники.

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

Необходимо отметить большой объём работы, проделанной соискателем, тщательность планирования спектроскопических и

каталитических экспериментов, обоснованность сделанных в работе выводов при анализе полученных результатов.

Первая глава представляет собой обзор литературы. В ней автором уделено большое внимание имеющимся на сегодняшний день реакциям каталитического метатезиса олефинов, механизмам этого процесса, а также предложенным каталитическим системам и способам увеличения их эффективности. В обзоре также приведены основные сведения по носителям активной фазы, их структуре, свойствам, а также методам их анализа. На основе анализа литературы сделаны выводы, что исследуемый процесс является сложным и многостадийным, кроме того, отдельные его стадии являются малоизученными и требуют экспериментального подтверждения для новых разработанных катализаторов. Наиболее перспективной каталитической системой для данного процесса, безусловно, является  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, несмотря на многолетнюю историю изучения катализаторов в данном процессе, выявлению закономерностей промотирующего действия и установлению связи активности с природой активных центров на поверхности гетерогенных катализаторов было уделено мало внимания, что делает данную работу актуальной.

Вторая глава представляет собой описание объектов и методов исследования. В ней представлено описание методов, используемых автором для характеристики используемых каталитических систем, описаны методики их приготовления, выполнения каталитических и спектроскопических экспериментов (в том числе в режиме *in situ*), способы обработки полученных результатов, и приведены характеристики всех использованных в работе веществ. Несомненным достоинством работы следует считать спектр современных физико-химических методов анализа, привлекавшихся для определения характеристик исследуемых образцов, а также проведение квантово-химических расчётов для отнесения полос в спектрах комбинационного рассеяния к колебаниям связей молибденосодержащих активных центров на поверхности носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Третья глава состоит из 2 больших разделов и посвящена созданию и характеристике каталитических систем на основе  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также анализу их активности в процессе метатезиса пропилена. В работе были подробно изучены кислотные характеристики самого носителя, промотированного носителя, а также нанесённого катализатора до и после промотирования. Для определения влияния количества и природы активных центров объектов исследования на каталитические показатели процесса метатезиса пропилена были синтезированы несколько серий образцов с разным содержанием промотора. Кроме того, были проведены эксперименты по предобработке катализаторов в различных условиях, поскольку этот этап может значительно влиять на получаемые далее показатели конверсии пропилена. В результате были получены высокоактивные каталитические системы, введение промоторов в которые позволило значительно повысить уровень конверсии пропилена при неизменно высокой селективности по целевым продуктам реакции.

Все проведённые исследования позволили установить, что введение промотирующих добавок значительно изменяет кислотные свойства нанесённой системы, причём не только по количеству кислотных центров, но и по природе и силе этих центров. Так, введение фторсодержащих промоторов приводит к замещению гидроксильных групп поверхности носителя и образованию сильных кислотных центров Льюиса, однако на рост конверсии пропилена в реакции диспропорционирования существенно влияют сильные кислотные центры Брэнстеда. Сделан вполне закономерный вывод, что именно брэнстедовские кислотные центры на внешней поверхности катализатора ответственны за активацию пропилена для его дальнейшего превращения в другие олефины. Сделанные выводы о важности определённого типа центров для систем  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  были также подтверждены в экспериментах с использованием цеолита со структурой MFI в качестве носителя активной фазы.

Следует отметить, что экспериментальные подходы и выводы, полученные в диссертационной работе, могут быть также использованы для разработки новых эффективных гетерогенных катализаторов метатезиса низших олефинов, поскольку была надёжно установлена и подтверждена стадия активации субстрата через образование алкоholesных и кетонных фрагментов на поверхности нанесённой каталитической системы.

Таким образом, можно заключить, что содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. – «Физическая химия», а именно следующим её направлениям: связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции; механизмы сложных химических процессов; механизмы реакции с участием активных частиц.

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

1. В заключительном разделе литературного обзора на стр. 48 автором сделан вывод, что каталитические системы на основе  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  являются востребованными, однако уступают по активности катализаторам на основе оксида вольфрама. Следует отметить, что этот вывод противоречит данным, приведённым на стр. 24, где указано, что катализаторы  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  более активны и эффективно работают при существенно более низких температурах, чем W-содержащие (100-125 и 260-280 °С соответственно).

2. В работе количественно не аргументирован выбор концентрации молибдена в исследуемых катализаторах. Автор объясняет величину в 9 мас. %  $\text{MoO}_3$  стремлением снизить вероятность образования неактивных кристаллитов  $\text{MoO}_3$  и увеличить долю олигомерных форм  $\text{MoO}_x$ , однако каких-либо количественных расчётов не приводит. Это вызывает некоторое недоумение, поскольку в первой главе весьма детально проанализированы литературные данные по зависимости структуры Mo-оксидных центров от количества нанесённого на поверхность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  молибдена (раздел 1.5, стр. 28-31), которые показывают, что при поверхностной концентрации

молибдена существенно ниже монослойной ( $< 1$  атома  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ ) преобладают изолированные поверхностные центры  $(\text{O}=\text{MoO}_2$ , тогда как увеличение количества молибдена до  $2 - 4.5$  атомов  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  приводит к образованию олигомерных поверхностных комплексов  $\text{O}=\text{MoO}_4$  различной степени олигомеризации, которые представляют наибольший интерес с точки зрения образования активных центров в ходе метатезиса олефинов. Дальнейшее увеличение количества молибдена (более  $4.6$  атомов  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ ) уже превышает монослойное покрытие и приводит к образованию каталитически неактивных наночастиц  $\text{MoO}_3$ . Учитывая, что площадь поверхности полученного в работе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет около  $170-180 \text{ м}^2/\text{г}$  (Таблица 3, стр 62), можно легко вычислить, что выбранная автором концентрация  $\text{MoO}_3$  соответствует поверхностной концентрации  $\sim 2.2$  атомов  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  и представляется вполне разумной. К сожалению, такой расчёт в работе отсутствует, как и величина удельной поверхности носителя без нанесения активной фазы оксида молибдена.

3. В работе количественно не проанализирована стабильность работы катализаторов. Из приведённых на рисунке 66 (стр. 87) данных следует, что конверсия пропилена имеет тенденцию к снижению на образцах модифицированных всеми промоторами и становится заметной уже после 1-2 ч проведения процесса. Более того, создаётся впечатление, что скорость дезактивации увеличивается с увеличением количества промотора. К сожалению, скорость дезактивации практически не оценена и её зависимость как от количества промотора, так и от достигнутого уровня увеличения активности остаётся неясной.

4. Остаётся невыясненной и возможность регенерации модифицированных фтором катализаторов после их дезактивации. Насколько устойчив эффект промотирования – не будет ли он исчезать при проведении регенерации?

5. В работе получены весьма интересные результаты по сравнению  $9\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$  с известными каталитическими системами. Результаты

показывают, что конверсия на образце  $9\text{Mo}/6\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличивается в 1,6 раза по сравнению с непромотированным катализатором при сохранении селективности по целевым продуктам на уровне 90 мол. % (Рис. 76, Таблица 16, стр. 98-99), что позволяет достичь выходов целевых продуктов близким к термодинамическим в мягких условиях (при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  и 9 атм). Следует, однако, отметить, что приведённое автором сравнение с W-содержащими катализаторами, на которых конверсия близкая к термодинамической возможной достигается лишь при более жёстких условиях ( $260\text{-}280\text{ }^\circ\text{C}$ , 30-35 атм) не является достаточно убедительной, поскольку и традиционные (непромотированные) Mo-содержащие катализаторы являются существенно более активными, чем W-содержащие и эксплуатируются при температурах  $100\text{-}125\text{ }^\circ\text{C}$ , на что указано в литературном обзоре на странице 24.

6. В работе подробно изучено влияние предобработки в различных газовых средах ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar) и температурах ( $150\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ ) на каталитические характеристики немодифицированного образца  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (раздел 3.2.1). Было установлено, что условия предобработки оказывают весьма значительное влияние на активность, которая может меняться более чем на порядок. Учитывая столь значительное влияние этой стадии на свойства катализатора, представляется целесообразным исследовать также влияние предобработки на наиболее перспективный модифицированный образец  $\text{Mo}/x\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , что могло бы дополнительно увеличить его активность путем оптимизации условий предварительной активации.

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 1.4.4 – «Физическая химия» (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 требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Никифоров Александр Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор  
Заведующий лабораторией катализа  
нанесёнными металлами и их оксидами (№35)

ИОХ РАН

Стахеев Александр Юрьевич

02.11.2023

Контактные данные:

тел.: +7 (499) 137-14-54, e-mail: [st@ioc.ac.ru](mailto:st@ioc.ac.ru)

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

Адрес места работы:

119991, Российская Федерация, г. Москва, Ленинский проспект, 47  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ  
РАН), лаборатория катализа нанесёнными металлами и их оксидами (№35)  
тел.: +7 (499) 137-14-54, e-mail: [st@ioc.ac.ru](mailto:st@ioc.ac.ru)

Подпись А.Ю. Стахеева удостоверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН,

К.х.н.

И.К. Коршевец