

УТВЕРЖДАЮ

Вр.и.о. директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, доктор химических наук


Н.В. Чесноков
“25” декабря 2014

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Гордеева Александра Вячеславовича «Формирование активной поверхности молибденсодержащих катализаторов метатезиса лёгких олефинов», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность работы

Каталитический метатезис олефинов, представляющий собой обмен алкилиденевыми фрагментами в молекулах алкенов с образованием новых непредельных соединений, представляет как теоретический, так и практический интерес и находит достаточное широкое применение в мировой практике на нефтехимических производствах для создания новых практически важных веществ и материалов. В настоящее время пропилен является одним из наиболее распространённых продуктов в нефтехимии. В первую очередь такая востребованность обусловлена применением его в качестве сырья для производства полипропилена. Одной из широко используемых в мире технологий производства пропилена является метатезис этилена и бутилена-2. Данный процесс является каталитическим и обычно проводится на гетерогенных оксидных катализаторах. Традиционными каталитическими системами являются оксиды рения, молибдена и вольфрама, нанесённые на различные носители. Применяемые катализаторы обладают одним общим недостатком – это низкая стабильность

в условиях процесса метатезиса вследствие блокировки поверхности образующимися побочными продуктами.

Диссертационная работа Гордеева А.В. посвящена исследованию особенностей формирования активной поверхности молибденсодержащих катализаторов метатезиса для увеличения их активности, селективности и срока службы. В связи со всем вышеизложенным актуальность работы не вызывает сомнений.

Работа Гордеева А. В. состоит из шести глав, введения, заключения и выводов. Список цитируемой литературы содержит 71 источник. Материалы диссертации изложены на 123 страницах и включают в себя 60 рисунков и 26 таблиц.

Научная новизна

Целью диссертационной работы являлось установление влияния способа приготовления (рН, предварительная обработка носителя раствором HNO_3) на структуру, элементный и фазовый состав, распределение активного компонента и каталитические свойства нанесённых Мо-содержащих катализаторов на алюмоуглеродный носитель в процессе метатезиса этилена и бутена-2 в пропилен. Достижение поставленной цели позволило получить следующие результаты, обладающие научной новизной:

1. Предложен новый носитель для молибденсодержащих катализаторов – алюмоуглеродный сорбент. Особенности состава данного носителя позволяют снизить выход побочных продуктов по сравнению с использованием классических носителей.

2. С помощью комплекса физико-химических методов впервые установлено, что предварительная обработка поверхности алюмоуглеродного носителя азотной кислотой положительно влияет на распределение активного компонента, кислотность и структуру катализатора, что позволяет увеличить выход пропилена и повысить стабильность катализатора в условиях реакции.

3. Впервые показано, что применение азотной кислоты влияет не только на образование новых кислотных центров на поверхности носителя, но и на формирование и стабилизацию частиц активного компонента.

Практическая значимость результатов

Предлагаемый метод приготовления нанесенных молибденсодержащих катализаторов на основе алюмоуглеродного носителя с использованием предварительной обработки раствором азотной кислоты позволяет получить активные катализаторы с высоким сроком службы. Использование предложенных катализаторов в реакции метатезиса этилена и бутилена-2 при температуре 130 °С и давлении 10 кгс/м² позволяет обеспечить выход пропилена 77,4% при конверсии этилена 84,6%.

Достоверность результатов работы

Достоверность материалов, представленных в диссертационной работе Гордеева А.В., базируется на согласованности теоретических представлений и экспериментальных результатов, полученных с использованием различных методов исследования: метод растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом элементного состава поверхности, термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ, методы температурно-программированного восстановления Н₂ и температурно-программированной десорбции аммиака, а также метод низкотемпературной адсорбции азота. Основные положения и выводы диссертационной работы теоретически и экспериментально обоснованы и не вызывают сомнений.

Основные результаты диссертации опубликованы в 6 печатных работах, в том числе, 4 статьях, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 2-х материалах международных конференций. Опубликованные работы и автореферат соответствуют содержанию диссертации.

В целом, диссертационная работа Гордеева А.В., безусловно, отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Замечания по диссертации:

1. С целью более надежного отнесения природы кислотных центров, образующихся на поверхности оксида алюминия при нанесении Мо-содержащих фаз, следовало бы использовать метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО.
2. В главе 6 при интерпретации результатов изучения образцов молибденсодержащих катализаторов, приготовленных на основе алюмоуглеродного носителя, после обработки в условиях реакции метатезиса автор предполагает образование фазы оксикарида молибдена, роль которой состоит в стабилизации Мо-содержащих фаз на поверхности алюмоуглеродного носителя. Остается неясным: почему после реакции на поверхности образца $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, приготовленного при $\text{pH}=8$, размер частиц активных фаз увеличивается с образованием агломератов с размерами до 20 мкм, а для образца, полученного при $\text{pH}=2$, остается практически неизменным, а наблюдается единичные частицы до 2 мкм?

Сделанные замечания носят частный характер и не влияют на общую оценку работы.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования при разработке отечественной технологии получения пропилена каталитическим метатезисом этилена и бутена-2 на предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности РФ, таких как ООО «Томскнефтехим» (г. Томск), ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» (г. Омск), ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» (г. Ангарск), ОАО Самарский нефтеперерабатывающий завод (г. Самара) и др.

С точки зрения использования фундаментальных результатов, полученных в работе, работа может быть рекомендована для использования в Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина (г. Москва), Институте нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН (г. Москва), Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск),

Институте проблем переработки углеводородов СО РАН (г. Омск), Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Институте нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа) и др.

Диссертационная работа Гордеева А.В. соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи установления закономерностей формирования активной поверхности нанесенных молибденсодержащих катализаторов (влияния способа приготовления, рН раствора, предварительной обработки носителя раствором HNO_3) для процесса метатезиса этилена и бутена-2 в пропилен, имеющей существенное значение для развития фундаментальных и прикладных аспектов физической химии в области закономерностей формирования межфазных границ с заданными свойствами, а ее автор - Гордеев Александр Вячеславович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Работа заслушана и обсуждена на семинаре лаборатории «Химия природного органического сырья» ИХХТ СО РАН (протокол № 17 от 23.12.2014 г.).

Председатель семинара

Доктор химических наук, профессор, заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук



Борис Николаевич Кузнецов

Адрес: 660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24

Тел.: +7(391) 205-19-50, www.icct.ru, e-mail: bnk@icct.ru

“24” декабря 2014 г.