

## Отзыв официального оппонента

на диссертацию Гордеева Александра Вячеславовича «Формирование активной поверхности молибденсодержащих катализаторов метатезиса легких олефинов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертация Гордеева А.В. является хорошим примером квалификационной работы, демонстрирующей возможности современных инструментальных методов в исследовании генезиса твердых функциональных материалов и физико-химических закономерностей такового. Особенно приятно, что в роли объектов исследования в работе выступают нанесенные молибденсодержащие катализаторы для одного из перспективных процессов современной нефтехимии – получение пропилена на основе метатезиса этилена и бутенов-2. Этот процесс до сих пор не освоен в отечественной промышленности и «ждет» своей реализации, в том числе на основе разработок российских ученых. В связи с этим **актуальность** диссертации Гордеева А.В. не вызывает сомнений.

Автору работы удалось задать и реализовать четкую линию последовательного изучения физико-химических закономерностей отдельных стадий формирования молибденсодержащих катализаторов, включая природу носителя, условия нанесения, термообработки и т.д. Это, как кажется, явилось следствием того, что при постановке работы на основе анализа литературы были сформулированы четкие требования к состоянию активной поверхности молибденсодержащего катализатора, который должен отличаться сочетанием высокой активности и селективности в реакции метатезиса. Основу этих требований составляет использование алюмоуглеродного носителя с низкими собственной кислотностью и реакционной способностью по отношению к оксидам молибдена, что в конечном результате позволяет исключить переход нанесенного компонента в инактивное состояние за счет взаимодействия с носителем и регулировать дисперсность находящихся на поверхности  $\text{MoO}_x$ -структур до оптимального сочетания их активности в целевой реакции метатезиса и активности в побочных реакциях олигомеризации алкенов. Таким образом, в работе воочию проявляются элементы конструирования катализатора и это сильно отличает эту работу от других, также построенных на обильном применении инструментальных методов исследований.

Наряду с использованием алюмоуглеродного носителя **научную новизну** диссертации Гордеева А.В. определяет использование предварительной азотнокислотной обработки данного носителя, которая влияет на адсорбционное закрепление парамолибдата аммония и позволяет в дальнейшем регулировать состояние нанесенного молибденсодержащего компонента.

**Практическая значимость** работы в явном виде подкрепляется достигнутыми автором показателями процесса метатезиса на разработанном катализаторе, прежде всего, в части увеличения продолжительности стабильной работы катализатора и выхода пропилена.

Результаты представляемой к защите диссертации, были достаточно **апробированы** в виде 4 статей, в том числе 3-х статей в журналах, рекомендованных

ВАК, и двух докладов на научных конференциях.

Диссертация включает качественный литературный обзор, в котором детально рассмотрены возможные условия приготовления нанесенных молибденсодержащих катализаторов и определен круг нерешенных вопросов, часть из которых и вошли в задачи проведенного автором исследования. Кроме литературного обзора и экспериментальной части, в работе присутствуют еще 4 главы, что нетипично для кандидатских диссертаций, но в данном случае оправдано – эти главы включают результаты тщательных и довольно подробных исследований текстурных характеристик катализаторов, их термической обработки, активности и селективности в метатезисе в зависимости от условий осуществления процесса, причин дезактивации катализаторов.

При рассмотрении текста диссертации и автореферата возник ряд вопросов и замечаний, которые, впрочем, не ставят под сомнение основные положения и выводы работы:

1. Вызывает некоторое удивление использование таких определений в отношении катализаторов, как «время жизни в условиях реакции» и «время обработки в условиях каталитического процесса». В каталитических исследованиях предпочтительно оперировать терминами «стабильность» и «продолжительность (время) проведения процесса».

2. В работе отсутствуют прямые данные о содержании молибдена в катализаторах и даже номинальные, которые могли быть оценены по материальному балансу приготовления образцов. Это затрудняет восприятие и сравнение образцов друг с другом. Имеющиеся данные локального химического анализа (по нескольким участками поверхности) можно считать только ориентировочными.

3. Проведенный автором очень краткий термодинамический расчет реакции метатезиса не обсужден и не использован в работе. Непонятно происхождение величины равновесного выхода пропилена 53,6% при 150 °С, тем более, что в случае метатезиса равновесный состав зависит от состава исходной смеси реагентов.

4. Существенная часть работы посвящена изучению кислотных свойств катализаторов методом ТПД аммиака, но не одной кривой термодесорбции не приводится. Не описана методика их обработки с разложением на 5 групп кислотных центров с возрастающей силой и дифференциации их на БКЦ и ЛКЦ.

5. Отсутствует обоснование условий осуществления реакции метатезиса при испытаниях катализаторов на лабораторной проточной установке. А они не типичны – этилен и т-бутен-2 брались в эквимольных количествах с разбавлением азотом. С точки зрения практики обычно используют избыток этилена по отношению к бутенам и стараются подобрать условия, в которых степень превращения бутенов была бы близкой к полной.

6. В описании методики каталитических испытаний практически отсутствуют сведения о расчете основных показателей процесса. На какое сырье (сырьевой компонент) рассчитывался выход побочных жидких продуктов?

**В заключение** можно утвердительно говорить о том, что диссертация Гордеева А.В. является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором на хорошем научном уровне. В работе приведены научные результаты, вносящие существенный вклад в изучение физико-химических закономерностей синтеза и свойств

нанесенных молибденсодержащих катализаторов метатезиса. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Результаты диссертации могут быть использованы в следующих научных организациях и вузах: институтах СО РАН (ИК, ИППУ, ИХТТМ, ИНХ, ИХХТ), институтах РАН (ИОНХ, ИОХ), вузах (МГУ, СПбГУ, НГУ, СФУ, ТГУ).

В целом, диссертация Гордеева А.В. «Формирование активной поверхности молибденсодержащих катализаторов метатезиса лёгких олефинов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая по критериям актуальности, научной новизны и практической значимости отвечает требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ, а ее автор, Гордеев Александр Вячеславович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент

кандидат химических наук, доцент, заместитель директора по научной работе, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук



Лавренов Александр Валентинович

«29» декабря 2014г.

644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54, www.ihcp.ru, lavr@ihcp.ru, тел. (381-2)-67-33-34