

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института  
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского  
отделения Российской академии наук,  
академик РАН



В.Н. Пармон

«18» марта 2015 г.

**ОТЗЫВ ведущей организации  
на диссертационную работу Карповой Татьяны Равильевны  
«Формирование активной поверхности боратсодержащих катализаторов  
олигомеризации легких алкенов», представленной на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия**

В связи с ужесточением экологических требований, предъявляемых к современным моторным топливам, в частности ограничение содержания ароматических углеводородов и серы, а также необходимостью расширения сырьевой базы для их получения, особую актуальность приобретают процессы синтеза компонентов моторных топлив с использованием в качестве сырья легких олефинов. К числу таких процессов относятся процессы олигомеризация алкенов  $C_2$ - $C_4$ . Существующие в настоящее время промышленные технологии олигомеризации пропилена и бутенов на фосфорнокислотных катализаторах (фосфорная кислота на кизельгуре) имеют существенные недостатки, связанные с коротким сроком службы катализатора, невозможностью его регенерации и сложностью утилизации отработанных катализаторов. В связи с этим, работы, направленные на создание новых эффективных катализаторов для процессов олигомеризация алкенов  $C_2$ - $C_4$  в компоненты моторных топлив, являются чрезвычайно актуальными.

Диссертационная работа Карповой Т.Р., цель которой изучение влияния химического состава и условий приготовления оксидных систем  $B_2O_3-Al_2O_3$ ,  $B_2O_3-ZrO_2$ ,  $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$

на их физико-химические свойства и каталитическую активность в процессах олигомеризации бутенов и этилена, является очень важной и своевременной.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов и списка литературы, включающего 197 наименований. Диссертация изложена на 160 страницах печатного текста, включая 47 рисунков и 17 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи работы.

В первой главе, являющейся литературным обзором, рассмотрены общие характеристики процессов олигомеризации легких алкенов, подробно проанализированы механизмы реакций олигомеризации, а также описан ряд каталитических систем, пригодных для олигомеризации легких алкенов. Глубина и тщательность проработки литературного материала во введении и литературном обзоре (суммарно 159 ссылок на работы, в большинстве случаев, из высокорейтинговых журналов), позволили автору четко определить цель работы и наметить основной путь ее достижения.

Во второй главе описаны методики приготовления катализаторов, методы их исследования, методики тестирования каталитических свойств. Здесь следует отметить как широкое и обоснованное применение физико-химических методов исследования – термического анализа, низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ЯМР-спектроскопии твердого тела, ПЭМВР, ТПД аммиака, ИК-спектроскопии, в том числе адсорбированного СО, ЭСДО, ТПВ, так и хорошо подобранные условия тестирования катализаторов в реакциях олигомеризации бутенов и этилена. Пожалуй, недостатком второй главы является недостаточно полное описание метода приготовления образцов (см. замечания ниже), а также отсутствие в конкретных разделах ссылок на специалистов, которые непосредственно изучали образцы физико-химическими методами. Тем не менее, совокупность методик, описанная во второй главе, обеспечивает высокую информативность исследования и достоверность результатов, описанных ниже.

Обсуждение полученных результатов разделено на 2 главы.

В третьей главе рассмотрено влияние содержания  $V_2O_3$  в системах  $V_2O_3-Al_2O_3$  и  $V_2O_3-ZrO_2$  и температуры их формирования на фазовый состав, морфологию, текстурные характеристики, состояние гидроксильного покрова поверхности, кислотность и каталитические свойства в олигомеризации бутенов. В результате на основании полученных данных описаны процессы, проходящие при термической обработке смесей псевдобемита и борной кислоты и смесей диоксида циркония и борной кислоты. Также важным результатом является то, что на основании данных каталитических испытаний показано, что система  $V_2O_3-Al_2O_3$  более активна в олигомеризации бутенов, чем  $V_2O_3-ZrO_2$  и что катализаторы

данного типа могут быть использованы для получения компонентов моторных топлив из бутенов.

В четвертой главе изучены физико-химические свойства бифункциональной системы  $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  различного состава и исследована ее каталитическая активность в олигомеризации этилена. Данная глава состоит из трех разделов. В первом разделе изучен процесс адсорбции катионов никеля на боратсодержащем оксиде алюминия, исследовано состояние никеля в системе  $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученной как адсорбционным методом, так и методом пропитки. Второй раздел посвящен изучению влияния состава системы  $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  и способа ее получения на текстурные и кислотные характеристики системы. В третьем разделе изучены каталитические свойства  $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  в олигомеризации этилена с использованием в качестве сырья смеси этилена с метаном и чистого этилена. В результате показана роль кислотного носителя  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  в формировании наиболее каталитически активных для олигомеризации этилена форм никеля. Показано что адсорбция никеля на боратсодержащем оксиде алюминия протекает по механизму ионного обмена, а в роли центров адсорбции предположительно выступают Бренстедовские кислотные центры. Сделан вывод, что активными центрами в реакции олигомеризации этилена являются ионы  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдрической координации, находящиеся в окружении боратных анионов. Также определен оптимальный состав катализатора  $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  и оптимальные условия для олигомеризации этилена с получением в качестве продуктов моторных топлив.

Таким образом, следует признать, что в работе решены все поставленные задачи, а полученные результаты, без сомнения, будут полезны специалистам, работающим как в области исследования физико-химических свойств каталитических систем, так и в области приготовления катализаторов. Работа выполнена на высоком научном уровне, сама диссертация и автореферат квалифицированно оформлены, однако можно отметить несколько замечаний:

1. Недостаточно подробно описаны методики приготовления катализаторов, например, следовало бы указать скорость добавления раствора аммиака при осаждении, влажность гидроксида алюминия и гидрата диоксида циркония при смешении с растворами ортоборной кислоты, периодичность перемешивания при упаривании и т.д. Следовало указать размеры фракции носителей, используемых при нанесении никеля и для изучения сорбционных свойств.
2. С какой целью проводилось предварительное восстановление образцов в потоке 10 об.%  $\text{H}_2$  – 90 об.%  $\text{Ar}$  при  $500^\circ\text{C}$  в течение 0.5 часа перед ТПД экспериментом (стр. 58-59)?
3. Спектры  $^{27}\text{Al}$  ВМУ ЯМР (стр. 79) следовало нормировать на содержание алюминия в образцах.

4. В таблице 3.6 (стр. 86) следовало привести количество кислотных центров для температурных интервалов 150-300°C и 300-550°C, чтобы можно было видеть распределение кислотных центров по силе.
5. Почему образцы  $B_2O_3-ZrO_2$ , содержащие 15-25 мас.%  $B_2O_3$  рентгеноаморфны (стр. 94), а при увеличении содержания  $B_2O_3$  до 30 мас.% вновь происходит формирование диоксида циркония преимущественно тетрагональной модификации, как и в образцах с 0.5-10 мас.%  $B_2O_3$ ?
6. С чем связано столь значительное (на 22-55%) увеличение удельной поверхности образцов  $B_2O_3-Al_2O_3$  при адсорбционном нанесении Ni (стр. 122-123)? В то же время, при нанесении методом пропитки, удельная поверхность образцов снижается.
7. Также к замечанию по текстурным свойствам. К сожалению, обсуждаются, но не приводятся кривые распределения пор по размерам для образцов  $B_2O_3-Al_2O_3$ , (стр. 83),  $B_2O_3-ZrO_2$  (стр. 100) и  $Ni/B_2O_3-Al_2O_3$  (стр. 122).
8. Оценивалась ли стабильность катализаторов хотя бы в течение нескольких часов работы на одном режиме? В присутствии непредельных углеводородов катализаторы могут очень быстро дезактивироваться.

Высказанные замечания носят рекомендательный характер и не затрагивают основных положений диссертационной работы и выводов из нее.

Результаты диссертационной работы и сделанные выводы рекомендуется использовать в научно-исследовательских и образовательных организациях, занимающихся исследованиями в области гетерогенного катализа, таких как Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва), Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН (Москва), Институт химии и химической технологии СО РАН (Красноярск), Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Основные результаты диссертации опубликованы в виде 4 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и апробированы в виде докладов на российских и международных конференциях.

Автореферат диссертации и список опубликованных научных работ в полной мере отражают основные положения диссертации.

Представленная работа является завершенным научным исследованием, которое по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости результатов соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842), предъявляемым к

диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и Карпова Татьяна Равильевна заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Материалы диссертации и отзыв на диссертацию рассмотрены и одобрены на научном семинаре Отдела технологии каталитических процессов Федерального Государственного бюджетного учреждения науки «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН» (ИК СО РАН) (протокол №3 от 13.03.2015).

Отзыв составлен доктором технических наук, профессором А.С. Носковым и кандидатом химических наук, доцентом О.В. Климовым.

Зам. директора ИК СО РАН,  
доктор технических наук, профессор

Александр Степанович Носков

Старший научный сотрудник ИК СО РАН,  
кандидат химических наук, доцент

Олег Владимирович Климов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5, <http://catalysis.ru>, +7 (383) 330-80-56, e-mail: [bic@catalysis.ru](mailto:bic@catalysis.ru)