

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Карповой Татьяны Равильевны «Формирование активной поверхности боратсодержащих катализаторов олигомеризации легких алкенов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Олигомеризация легких алкенов представляет собой перспективный способ получения высокооктановых компонентов моторных топлив, не содержащих серы и ароматических углеводородов, что становится особенно актуальным с учетом тенденции к ужесточению экологических требований, предъявляемых к современным моторным топливам. В качестве сырья для олигомеризации могут быть использованы легкие олефины, полученные в процессах пиролиза и крекинга нефтяного сырья, а также при переработке природного газа по технологиям процесса Фишера-Тропша и окислительного пиролиза.

В настоящее время олигомеризация алкенов C_2-C_4 в основном проводится на твердых кислотных катализаторах, таких как «твердая фосфорная кислота», катионообменные смолы и цеолиты, а в случае этилена также на катализаторах, содержащих переходные металлы, например никель. Однако эти каталитические системы обладают рядом недостатков. Так фосфорнокислотные катализаторы олигомеризации имеют небольшой срок службы и не могут быть регенерированы. Для систем на основе цеолитов характерна высокая скорость дезактивации, а использование ионообменных смол ограничено их низкой термической стабильностью. Поэтому одной из главных задач совершенствования процесса олигомеризации алкенов является разработка катализаторов, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью действия.

Благодаря активности в кислотно-контролируемых реакциях, а также простоте получения, низкой стоимости и термической стабильности системы на основе боратсодержащих оксидов алюминия и циркония можно рассматривать в качестве перспективных катализаторов олигомеризации легких алкенов. В связи с этим **актуальность** диссертационной работы Карповой Т.Р., посвященной изучению 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, не вызывает сомнения.

Структура работы: Основные положения диссертационной работы изложены на 160 страницах текста, включая 47 рисунков и 17 таблиц. Работа

состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 197 наименований.

Во введении обоснованы актуальность, новизна и практическая значимость диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследования.

В первой главе представлен обзор литературной информации по теме диссертационной работы. Рассмотрены закономерности и возможные механизмы реакций олигомеризации легких алкенов, для которых предназначены исследуемые катализаторы. Представлены сведения о механизме реакций олигомеризации олифинов и о свойствах таких каталитических систем, как «твердая фосфорная кислота», цеолиты, аморфные алюмосиликаты, ионнообменные смолы, анион-модифицированные оксиды металлов, а также никельсодержащие катализаторы. На основании представленных данных автор делает заключение о перспективности использования боратсодержащих оксидов алюминия и циркония в качестве катализаторов олигомеризации бутенов, а также о появлении активности в реакции олигомеризации этилена при введении соединений никеля в боратсодержащие катализаторы.

Во второй главе представлена экспериментальная часть диссертационной работы. Приводятся методики синтеза образцов катализаторов $B_2O_3-Al_2O_3$, $B_2O_3-ZrO_2$, $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$. Описаны физико-химические методы исследования, использованные в работе. Приведено подробное описание методики каталитических испытаний полученных образцов в процессах олигомеризации бутенов и этилена.

Представленная в данной главе информация позволяет сделать заключение, что использованные диссертантом экспериментальные методы, оборудование и методики обработки экспериментальных данных обеспечивают достоверность полученных результатов.

В третьей главе рассматривается влияние содержания оксида бора на закономерности формирования, физико-химические свойства боратсодержащих оксидов алюминия и циркония, а также их каталитическую активность в реакциях олигомеризации бутенов.

Показано, что борная кислота вступает в химическое взаимодействие с гидроксидами алюминия или циркония в ходе термической обработки их смесей при $500-700^\circ C$, в результате чего происходит затруднение кристаллизации соответствующих оксидов. Установлено, что, варьируя содержание оксида бора и температуру получения образцов можно регулировать фазовый состав, текстурные и кислотные свойства боратсодержащих оксидов алюминия и циркония.

Изучение каталитических свойств полученных боратсодержащих материалов показало, что максимальной активностью в процессе олигомеризации бутенов обладает система $V_2O_3-Al_2O_3$, содержащая 20 мас.% V_2O_3 и сформированная при $550^\circ C$. Степень превращения бутенов на данном катализаторе достигает 94,3–96,6% при температуре процесса $200^\circ C$, при этом содержание в составе жидких продуктов олигомеризации углеводородов C_5-C_8 составляет 45,3 мас.%, а углеводородов C_9-C_{16} – 54,7 мас.%.

Обнаружив возможность использования боратсодержащего оксида алюминия в качестве катализатора олигомеризации бутенов, автор изучил бифункциональную систему $NiO/V_2O_3-Al_2O_3$ как катализатор олигомеризации этилена. Результаты этих исследований представлены в главе 4. Показано, что в зависимости от химического состава системы $NiO/V_2O_3-Al_2O_3$ никель в ней может находиться в виде алюмоникелевых соединений (шпинель), высокодисперсной фазы NiO нестехиометрического состава, химически связанной с поверхностью носителя, и хорошо окристаллизованного оксида никеля. Установлено, что активность никельалюмоборатных катализаторов в процессе олигомеризации этилена связана с формированием на их поверхности катионов Ni^{2+} октаэдрической конфигурации, находящихся в окружении боратных анионов. Катализаторы, содержащие 2,9–3,8 мас.% Ni и 15–20 мас.% V_2O_3 , обеспечивают практически полную степень превращения этилена при давлении 4–7 МПа, а выход жидких продуктов олигомеризации достигает 90 мас.%.

Научная новизна и практическое значение результатов исследования. В работе впервые показана возможность использования боратсодержащих оксидов алюминия и циркония в качестве катализаторов олигомеризации алкенов.

Установлено, что активация этилена на оксидной системе $NiO/V_2O_3-Al_2O_3$ происходит с участием октаэдрических ионов Ni^{2+} , находящихся в окружении боратных анионов.

Определены химический состав и температура прокаливания алюмоборатного катализатора для эффективной олигомеризации промышленной бутан-бутеновой фракции.

Определены химический состав и условия приготовления высокоактивного катализатора олигомеризации этилена на основе системы $NiO/V_2O_3-Al_2O_3$.

Цель и задачи, поставленные в работе, достигнуты полностью.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных теоретических представлений и экспериментальных методов

при получении и интерпретации полученных данных, а также применением современных физико-химических методов исследования. Сделанные в работе выводы правильно отражают полученные результаты и надежно обоснованы экспериментальными данными.

Автореферат полностью соответствует материалу диссертации.

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций. Результаты работы неоднократно докладывались на российских и международных научных конференциях.

Общие замечания по диссертационной работе:

1. В работе не приводятся данные о стабильности исследуемых катализаторов.

2. Углеводородные фракции, получаемые в процессах превращения этилена и бутенов на предложенных в работе каталитических системах предполагается использовать в качестве компонентов моторных топлив. Однако автором проанализирован лишь групповой и фракционный состав продуктов олигомеризации, а оценка их химмотологических характеристик не приводится.

3. По результатам исследования процесса сорбции катионных предшественников никеля на образцах боратсодержащего оксида алюминия автором делается вывод об ионообменном механизме сорбции. При этом не приводятся прямых доказательств протекания ионного обмена, таких, как, например влияние рН пропиточного раствора.

4. Не совсем удачно выполнены подписи кривых на рисунках, иллюстрирующих зависимости состояния никеля в катализаторах от их состава (ИК СО, ЭСДО). Автор указывает только содержание никеля в образцах, хотя при этом меняется и содержание оксида бора.

5. В работе установлено, что нанесение никеля приводит к росту удельной поверхности образцов по сравнению с исходными алюмооборатными носителями, однако, объяснений этого факта не приводится.

6. При анализе результатов испытаний никельсодержащих образцов в процессе олигомеризации этилена упоминается, что состав продуктов соответствует распределению Шульца-Флори, однако в работе не представлено никаких данных, подтверждающих этот факт.

7. Имеются недостатки при оформлении диссертации, например, в содержании в названии пункта 3.2 указаны катализаторы олигомеризации на

основе боратсодержащего оксида алюминия, вместо катализаторов олигомеризации на основе боратсодержащего диоксида циркония.

Заключение.

В целом, диссертация Карповой Т.Р. является законченной научно-квалификационной работой, которая содержит решение задачи определения влияния химического состава и условий приготовления боратсодержащих катализаторов на основе оксидов алюминия и циркония на их физико-химические свойства, состояние активной поверхности и активность в процессах олигомеризации бутенов и этилена, имеющей существенное значение для физической химии. По актуальности, научной новизне, достоверности результатов и выводов диссертационная работа полностью отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Карпова Татьяна Равильевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент

доктор химических наук, доцент, временно исполняющий обязанности директора, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук


«19» марта 2015 г.

Чесноков Николай Васильевич

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

Тел.: (391)205-19-50

e-mail: cnv@icct.ru