

## ОТЗЫВ

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

Актуальность работы не вызывает сомнений в связи с возрастающим уровнем требований к качеству моторных топлив, которые определяются не только необходимостью обеспечения их высоких эксплуатационных характеристик, но и обязательным условием становится обеспечение экологической безопасности работы двигателей внутреннего сгорания. Бензиновые и дизельные фракции продуктов олигомеризации легких алкенов  $C_2$ – $C_4$  являются ценными компонентами для получения экологически чистых топлив характеризующихся высокими октановыми и цетановыми числами.

Научная новизна работы заключается в развитии представлений и в выявлении закономерностей влияния оксида бора в количестве 5–20 мас.% на кристаллизационные эффекты в системе  $B_2O_3$ – $Al_2O_3$  при температурной обработке (500–700°C). Структуру и морфологию поверхности модифицированных катализаторов, и влияние модификации  $Al_2O_3$  на каталитические параметры  $B_2O_3$ – $Al_2O_3$  систем в реакции олигомеризации бутенов. Показано, влияние содержания оксида бора 5–25 мас.% и температур прокаливания на формирование высокодисперсных система  $B_2O_3$ – $ZrO_2$ , которая состоит из диоксида циркония, преимущественно, тетрагональной модификации с различной долей аморфной фазы. Синтезированные системы  $B_2O_3$ – $ZrO_2$  так же является активным катализатором олигомеризации бутенов.

Показано, что активация этилена на оксидной системе  $NiO/B_2O_3$ – $Al_2O_3$  происходит с участием ионов  $Ni^{2+}$  в октаэдрической координации, находящихся в окружении боратных анионов. Катализаторы с концентрацией  $Ni$  2,86–3,82 мас.%, полученные пропиткой носителей с массовой долей  $B_2O_3$  15–20%, могут обеспечивать высокую степень превращения этилена.

Практическая значимость работы заключается в разработке новых эффективных катализаторов олигомеризации олефинов. А так же определены химический состав и температура прокаливания алюмооборатного катализатора олигомеризации промышленной бутан-бутеновой фракции. Определены химический состав и условия приготовления высокоактивного катализатора олигомеризации этилена на основе системы  $NiO/B_2O_3$ – $Al_2O_3$ .

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения по каждой главе, выводов и списка литературы из 197 наименований. Изложению экспериментального материала предшествует анализ литературы (глава 1), касающийся характеристик процессов олигомеризации легких олефинов, рас-

смотрены представления о возможных механизмах реакций, описаны и рассмотрены свойства ранее изученных каталитических систем на основе «твердой фосфорной кислоты», аморфных алюмосиликатов, цеолитов, ионнообменных смол, анион-модифицированных оксидов металлов, а также никельсодержащие катализаторы. Обсуждены механизмы олигомеризации легких алкенов на кислотнo-основных и содержащих  $\text{Ni}^{2+}$  катализаторах. Следует отметить, что аналитический обзор выполнен на высоком уровне, проделана большая работа по изучению состояния и определению уровня проводимых исследований в этой области на сегодняшний день, сделан хороший критический анализ. На основании глубокого и всестороннего анализа имеющихся литературных данных сформулированы основная цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава содержит методологическую часть: описаны установки и методики проведения опытов по олигомеризации алкенов. Описаны методики синтеза и исследования катализаторов. Большое внимание уделено методикам физико-химического анализа для исследования катализаторов: оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, термический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ, ЯМР-спектроскопия твердого тела с вращением образца под «магическим» углом (ВМУ), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, температурно-программируемая десорбция аммиака (ТПД  $\text{NH}_3$ ), ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения, температурно-программируемое восстановление (ТПВ). Описанные методики анализа позволяют считать полученные результаты полностью достоверными.

В третьей главе представлены экспериментальные данные и их обсуждение по исследованию влияния содержания оксида бора на закономерности формирования, физико-химические и каталитические реакции олигомеризации бутенов свойства боратсодержащих оксидов алюминия и циркония. Рассмотрено влияние количества вводимого на стадии синтеза  $\text{B}_2\text{O}_3$  в оксидные алюмо- и цирконийсодержащие системы температуры прокаливания на: фазовый состав, морфологию, текстурные характеристики, кислотные свойства поверхности, а также каталитическую активность в реакциях олигомеризации алкенов.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния химического состава как системы  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ , так и  $\text{NiO/B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ , а так же способа приготовления на физико-химические свойства и каталитическую активность систем  $\text{NiO/B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  с различным содержанием оксидов бора и никеля в реакции олигомеризации этилена. Автором проделан большой объем работ на высоком научном уровне.

Достоверность выводов не вызывает сомнений, поскольку результаты получены с привлечением современных физико-химических методов анализа, аттестованных методик, а так же современного программного обеспечения. Анализ экспериментальных данных с соответствующей трактовкой полученных закономерностей автором, позволяет предложить механизмы



процессов олигомеризации бутенов протекающих с участием катализаторов  $B_2O_3-Al_2O_3$  и  $B_2O_3-ZrO_2$ , а так же процесса олигомеризации этилена на системах  $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$ , что хорошо согласуется с экспериментом и литературными данными.

Степень обоснованности научных положений и выводов полностью отражены в диссертации. Опубликованные работы и автореферат диссертации полностью отражают ее содержание.

В качестве вопросов и пожеланий хотелось бы отметить следующее:

1. Определялся ли в процессе работы межрегенерационный период (без снижения активности) эксплуатации катализаторов  $B_2O_3-Al_2O_3$  и  $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$ ?

2. Согласно работе, все активные боросодержащие системы рентгеноаморфны, соответственно, при последующей регенерации кислородсодержащим газом возможны локальные перегревы и образование кристаллической фазы со снижением активности и текстурными изменениями катализаторов, проверялся ли этот случай?

3. Степень превращения олефинов за один проход реактора является одним из важных значений для оценки активности и эффективности катализатора. Но, применительно к промышленной реализации процесса высокая степень превращения в условиях теста на опытной установке может оказаться не сильно значимой величиной для определения эффективной каталитической системы, т.к. высокая активность катализатора, подчас, способствует значительному протеканию побочных процессов, например, отложению продуктов уплотнения на поверхность катализатора, что приводит к значительному снижению межрегенерационного периода. Так же, изначально высокая активность катализатора при промышленной реализации процесса из-за значительного внутридиффузионного торможения в грануле катализатора может понизить эффективность катализатора и производительность реактора в целом. Рассматривались ли эти вопросы?

4. Из диссертации и выводов не совсем понятна роль  $Ni^{2+}$  и  $B_2O_3-Al_2O_3$  в процессе олигомеризации этилена: а) на  $Ni^{2+}$  происходит первичная активация этилена с последующим образованием бутена, а дальнейшее распределение по числу атомов углерода в молекуле продуктов зависит в большей степени от свойств (особенно кислотных) носителя  $B_2O_3-Al_2O_3$ , или б) в распределение продуктов реакции учувствуют центры  $Ni^{2+}$  совместно с каталитическими центрами  $B_2O_3-Al_2O_3$ ?

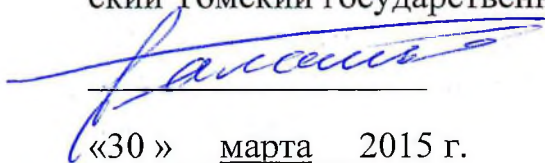
5. Желательно сопоставить по своим каталитическим свойствам и характеру распределения продуктов олигомеризации олефинов, эксплуатационным характеристикам классический катализатор «твердая фосфорная кислота» и разработанные каталитические системы, модифицированные оксидом бора.

Высказанные замечания не снижают ценности диссертации, представляющей собой законченную научно-квалификационную работу, и полностью соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней ВАК РФ. В целом можно отметить, что материал излагается последователь-

но, и поэтому каждый вывод является логическим завершением определенной части работы. Работа по своей актуальности, научной и практической значимости по изучению поверхностных явлений и формирования активных центров на поверхности, изучению связи реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции соответствует паспорту специальности и требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Карпова Т.Р., заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории каталитических исследований, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»



Галанов Сергей Иванович

«30» марта 2015 г.

Адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Тел.: 8(3822)420386

e-mail: galanov@xf.tsu.ru

Подпись Галанова С.И. заверяю

Ученый секретарь ТГУ



Бурова Н.Ю.