

Проректор Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения высшего  
образования «Московский государственный  
университет имени М.В. Ломоносова»

*А.А.Федягин*

«26 11 2022 г.

## Отзыв

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на диссертационную работу Алтынкова Евгения Олеговича «Цеолитсодержащие катализаторы превращения углеводородов С<sub>4</sub> в этилен и пропилен с регулируемой активностью в реакциях переноса водорода», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

В современном мире эффективность нефтепереработки и нефтехимии определяется как общим объемом процессов вторичной переработки нефти, которые позволяют получать различные полезные продукты, так и разработкой и внедрением новых технологий, позволяющих улучшать существующие и создавать новые процессы. В полной мере это относится к производству пропилена и этилена, более 60% производимого объема которых используется в получении полимеров, также они находят широкое применение в оргсинтезе и нефтехимии. В последние годы объемы производства по имеющимся технологиям не удовлетворяют постоянно растущий спрос на их потребление. Альтернативным существующим способам синтеза олефинов состава С<sub>2</sub>-С<sub>3</sub> является новая перспективная технология каталитического крекинга углеводородов С<sub>4</sub>, источником которых могут быть продукты каткрекинга, пиролиза, а также возобновляемое сырье. Применение в этом процессе катализаторов на основе цеолитов, твердых экологически безопасных материалов, имеет целый ряд преимуществ, одним из которых является возможность их модифицирования с целью изменения пористых и кислотных характеристик для направленного регулирования их каталитических свойств с целью повышения эффективности работы. Поэтому диссертационная работа Алтынкова Е.О., посвященная разработке цеолитсодержащих катализаторов превращения углеводородов С<sub>4</sub> в этилен и пропилен с регулируемой активностью в реакциях переноса водорода, несомненно, является *актуальным* и крайне востребованным исследованием.

Получено ИХХТ СО РАН  
23 ноября 2022  
Вход. № 2878-23-08749

Данная работа выполнена в Центре новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

На **новизну** и оригинальность работы Е.О. Алтынковича указывает то, что им впервые установлено влияние модификации ZSM-5 щелочью и соединениями фосфора на активность в реакциях переноса водорода, оптимизирован состав катализатора конверсии бутан-бутиленовой фракции и определены каталитические условия, позволившие достичь выхода пропилена и этилена 38,4 % мас, установлено, что термопаровая обработка фосфорсодержащего пентасила не влияет на его текстурные характеристики.

**Практическая значимость** работы заключается в том, что на основе модифицированного ZSM-5 автором разработаны катализаторы, которые эффективны в процессах крекинга углеводородов состава C<sub>4</sub> с целью увеличения выхода этилена и пропилена, а также перспективны как добавки к катализаторам крекинга при получении толуол-ксилольной фракции.

Полученные в диссертации результаты представляют интерес для исследователей, работающих в области химической технологии топлива и гетерогенного катализа и могут быть использованы в практических исследованиях в академических институтах, таких как ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, МГУ имени М.В. Ломоносова, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН и др.

Диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК и включает список сокращений и условных обозначений, введение, четыре главы, посвященные обзору литературы, описанию экспериментальных методов, исследованию физико-химических свойств модифицированных цеолитов и катализаторов, изучению превращения низкомолекулярных спиртов, изобутана и бутан-бутиленовой фракции, а также заключение, выводы, благодарности и список цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 137 страниц, она содержит 40 рисунков и 27 таблиц (в диссертации и автореферате указано 23). Список литературы содержит 159 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, описана степень разработанности проблемы, сформулированы цели и задачи диссертации, определены научная новизна и практическая значимость проблемы, описаны использованные методы исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, указан личный вклад диссертанта в работу, оценена достоверность результатов, указаны апробация работы и публикации.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных. Она содержит 5 разделов, в которых последовательно рассматриваются промышленные процессы получения низших олефинов и ароматических углеводородов, строение и свойства

цеолитов структурных типов MFI, FER, MOR и FAU(Y), механизм крекинга бутан-бутиленовой фракции и превращения алканов при использовании одноатомных спиртов, способы модификации цеолита MFI с целью изменения текстурных и кислотных свойств десилилированием, а также обработкой соединениями фосфора, щелочными и щелочноземельными металлами, железом, хромом, соединениями редкоземельных элементов, цинком, галлием и серебром. В заключении к 1 главе суммированы основные выводы из анализа литературных данных. Полнота обзора литературы свидетельствует о широком кругозоре аспиранта в данной области знаний.

Вторая глава посвящена методической части работы, в которой приведены способы модификации активного компонента катализатора гидроксидом натрия и гидрофосфатом аммония и приготовления гранулированных катализаторов на их основе с использованием связующего различного состава. Описаны методики исследования физико-химических свойств ZSM-5, модифицированных фосфором и десилилированием, а также методики проведения катализических экспериментов и анализа продуктов реакции.

Третья и четвертая главы посвящены описанию и обсуждению полученных в диссертационной работе результатов.

В третьей главе представлены результаты физико-химических исследований. В качестве исходных образцов автором были взяты MFI с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  30, 80 и 300. На базе образца с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  30 были получены модифицированные фосфором ZSM-5 с содержанием модификатора близким к 3, 4, 7 и 8 % мас., и три образца, отличающиеся по степени воздействия щелочью, которую варьировали изменением мольного отношения количества раствора гидроксида натрия к  $\text{SiO}_2$  в цеолите. Кроме того, для MFI с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  80 и 300 были приготовлены 2 образца с содержанием фосфора 4 % мас. Изучение текстурных и кислотных свойств полученных образцов показало, что с увеличением количества фосфора линейно уменьшаются общий объем пор и объем микропор за счет блокировки их соединениями фосфора, уменьшается количество слабых кислотных центров (КЦ), при этом сильные КЦ практически отсутствуют во всех образцах. К интересным результатам, полученным в работе, можно отнести обнаруженный факт возникновения мезопор размером 0.2-0.3 нм в ZSM-5 с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  80 при обработке водяным паром при 760 °C, и то, что фосфор-содержащий образец оказался более устойчив к высокотемпературной парообработке, которая практически не оказала влияние на его текстурные характеристики. При исследовании влияния щелочной обработки было установлено, что увеличение мольного отношения  $\text{NaOH}:\text{SiO}_2$  при десилилировании приводит к снижению  $\text{Si}/\text{Al}$  в образцах, увеличению общего объема пор и объема мезопор и росту количества кислотных центров за счет увеличения концентрации в них алюминия.

Четвертая глава посвящена результатам катализитических исследований, которые были выполнены на гранулированных с оксидом алюминия и бентонитовой глиной катализаторах, в которых содержание цеолита составляло 50 % мас. при превращениях одноатомных спиртов состава C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, изобутана и бутан-бутиленовой фракции. Впервые автором была изучена активность полученных катализаторов в реакциях переноса водорода при превращении 3-метилбутанола-1, выбранном в качестве модельного процесса для крекинга бутан-бутиленовой фракции. Было установлено, что при превращении алифатических спиртов увеличение степени обработки щелочью цеолитного компонента катализатора приводит к росту активности в реакциях переноса водорода и увеличению выхода ароматических углеводородов и кокса, тогда как модификация фосфором способствует подавлению реакций переноса водорода и увеличению выхода олефинов.

Несомненной заслугой автора являются результаты, полученные при изучении крекинга промышленной бутан-бутиленовой фракции. Было установлено, что модификация фосфором цеолитного компонента катализатора способствует повышению стабильности его работы, максимальный выход пропилена и этилена был достигнут на ZSM-5 с SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 80 с содержанием фосфора 4 мас.%. Важным достижением диссертанта также стала оптимизация компонентного состава катализатора, максимальный выход олефинов состава C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> при крекинге бутан-бутиленовой фракции достигается при использовании матрицы, состоящей из оксида алюминия и бентонитовой глины.

Приведенное выше краткое изложение полученных Алтынковичем Е.О. результатов ясно показывает, что объем работы полностью соответствует требуемому для подтверждения квалификации соискателя степени кандидата химических наук.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

1. В литературном обзоре приведено описание цеолитов структурных типов MFI, MOR, FER, FAU. Чем обусловлен выбор именно их? Если тем, какие в дальнейшем используются в работе, то FAU автором не изучен, зато исследован МТГ. Если тем, на каких цеолитах изучали крекинг C<sub>4</sub> на основании литературных данных, то почему отсутствуют BEA, MWW?
2. При описании спектров необходимо приводить ссылки, на основании каких работ сделано отнесение полос.
3. Анализировали ли содержание фосфора в образцах после термопаровой обработки? По литературным данным (N. Xue //Journal of Catalysis 248 (2007) 20–28) при содержании фосфора больше 1 мас.% такая обработка приводит к существенным потерям фосфора. Каков состав катализаторов после катализа? Можно ли в таком случае регенерировать катализаторы?

4. В работе представлены данные по физико-химическим исследованиям цеолитного компонента катализатора ZSM-5. Однако в катализе были изучены катализаторы со связующим с содержанием цеолита 50 мас.%. Поскольку хорошо известно, что матрица оказывает влияние на текстурные и кислотные свойства цеолитного компонента, то корректно было бы исследовать физико-химические свойства катализаторов.
5. Рис.29. Почему выход олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> на катализаторе Zalk-30-185 не изменился по сравнению с Zalk-30-82, хотя количество и сила сильных кислотных центров на нем уменьшилась, и КПВ возрос в 2 раза?
6. В табл. 19 следовало указать, что выход воды получен расчетом из стехиометрического уравнения, а не экспериментально.

Приведенные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую высокую оценку работы. Стиль, язык и форма изложения в целом не вызывают нареканий, хотя в тексте присутствуют грамматические и пунктуационные ошибки. Поставленные в диссертации задачи решены автором в полном объеме на современном экспериментальном и теоретическом уровне. **Достоверность** полученных **результатов** и **обоснованность** сделанных **выводов** обеспечиваются грамотным применением современных физико-химических методов исследования и согласованностью данных, полученных с их помощью. По результатам работы опубликовано 14 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах и 3 в сборниках статей, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Они неоднократно представлялись на конференциях (8 тезисов докладов). Способ крекинга бутан-бутиленовой фракции на фосфорсодержащем цеолитном катализаторе защищен патентом РФ, что свидетельствует о **новизне и практической значимости работы**.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации и основные выводы работы.

Таким образом, диссертационная работа Алтынковича Евгения Олеговича «Цеолитсодержащие катализаторы превращения углеводородов C<sub>4</sub> в этилен и пропилен с регулируемой активностью в реакциях переноса водорода» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой решена научная задача по установлению влияния модификации цеолитного компонента катализатора гидрофосфатом аммония и гидроксидом натрия на активность в реакциях переноса водорода и разработке эффективного катализатора крекинга бутан-бутиленовой фракции, обеспечивающего высокий выход этилена и пропилена, имеющей существенное значение для химической технологии топлива и высокоэнергетических веществ. По объему проведенных исследований, их актуальности, научной новизне, практической значимости полученных данных она соответствует критериям, определенным требованиями пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых

степеней» (в действующей редакции), утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», а именно следующим пунктам областей исследований: 3. Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья; 4. Подготовка продуктов переработки нефти и газа к нефтехимическому синтезу. Автор работы Алтынкович Евгений Олегович достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ».

Отзыв подготовили:

Ведущий научный сотрудник лаборатории адсорбции и катализа  
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,  
кандидат химических наук (02.00.15 - Кинетика и катализ)  
oaponomareva@phys.chem.msu.ru, тел. 8(495)9392054

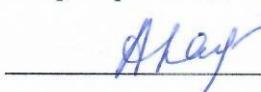
 Ольга Александровна Пономарева

Главный научный сотрудник, зав. лабораторией адсорбции и катализа  
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,  
доктор химических наук (02.00.15 - Кинетика и катализ)  
iivanova@phys.chem.msu.ru, тел 8(495)9393570

 Ирина Игоревна Иванова

Отзыв заслушан и утвержден на заседании лаборатории адсорбции и катализа кафедры физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, протокол заседания № 9 от 15 ноября 2022 г.

Секретарь заседания

 Анна Дмитриевна Казенина

Зав. кафедрой физической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,  
доктор химических наук,

 Алексей Анатольевич Горюнов

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

Зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по научной работе,  
доктор химических наук

 Мария Эмильевна Зверева