ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Алтынковича Евгения Олеговича** «Цеолитсодержащие катализаторы превращения углеводородов C_4 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.

Диссертационная работа Алтынковича Е.О. посвящена решению важной и актуальной научно-практической задачи – исследованию новых цеолитных катализаторов крекинга для получения этилена и пропилена из углеводородов C_4. Этилен и пропилен являются востребованным базовым нефтехимическим продуктом, используемым в качестве сырья для производства полипропилена, окиси пропилена и других ценных продуктов. Это и обуславливает актуальность задачи, решению которой посвящена диссертация.

Диссертационная работа изложена на 137 страницах и включает введение, литературный обзор, описание экспериментальной части, обсуждение полученных результатов, выводы, список сокращений и список литературы, состоящий из 159 наименований. В работе содержится 23 таблицы и 40 рисунков.

Во введении автором обоснована актуальность работы, сформулированы цель работы, решаемые задачи, степень новизны, теоретическая и практическая значимость. Актуальность работы обусловлена необходимостью поиска новых высокоактивных и высокоселективных катализаторов крекинга углеводородов C_4. Традиционными катализаторами глубокого крекинга углеводородов в олефины являются катализаторе на основе цеолита ZSM-5, однако, без модификации подобные материалы обладают неудовлетворительной селективностью по легким олефинам и низкой активностью в отношении превращения насыщенных углеводородов C_4. Автором предложены подходы к модификации цеолитов ZSM-5 с различным модулем для регулирования их активности и селективности в целевой реакции.

Получено ИХХТ СО РАН
25 ноября 2022
Вход. № 287-8 23-08/52

В обзоре литературы, который содержится в работе, рассмотрены основные процессы получения сырья для нефтехимии – легких олефинов и ароматических углеводородов. Подробно описаны катализаторы глубокого крекинга, обсуждены их достоинства и недостатки. Отдельное внимание уделено вероятным механизмам превращения углеводородов C_4 на катализаторах на основе цеолита ZSM-5. Обсуждается взаимосвязь типа «физико-химические свойства – активность» для подобных катализаторов. Заключительная часть литературного обзора посвящена известным способам модификации цеолитов ZSM-5 и влиянию модификации на текстурные и кислотные характеристики катализаторов, а также на их активность и селективность. Подводя итог литературному обзору, автор указывает на наиболее перспективные подходы к созданию катализаторов глубокого крекинга с заданными свойствами.

В экспериментальной части описаны материалы, применяемые в работе, приведены методики приготовления катализаторов, подробно изложены методики проведения экспериментов и анализа продуктов реакции. Присутствует описание физико-химических методов анализа продуктов, а также катализаторов реакции. Использование современных методов анализа – газовой хроматографии, хроматомасс-спектрометрии, низкотемпературной десорбции азота, а также твердотельной спектроскопии ядерного магнитного резонанса подтверждает достоверность полученных автором результатов.

В разделе «Обсуждение результатов» приведены экспериментальные данные по структуре и свойствам синтезированных модифицированных материалов. Представлены результаты изучения каталитической активности этих материалов в реакции крекинга модельных соединений – спиртов C_2-C_5. Исследовано влияние типа и состава катализатора, массовой скорости подачи сырья на протекание реакции. Для наиболее активных катализаторов исследованы закономерности крекинга реального сырья – бутан-бутиленовой фракции и изобутана.

Выводы содержат наиболее важные результаты, полученные в работе.

Для решения поставленных задач автор проводил модификацию катализаторов на основе цеолитов ZSM-5 с различным модулем. Образцы цеолитов подвергались щелочной обработке для удаления части кремния из решетки цеолита. Кроме того, цеолиты обрабатывались соединениями фосфора для введения его в состав цеолита. Установлена структура всех катализаторов, определены их текстурные и кислотные характеристики. Установлено, что модифицирование цеолита ZSM-5 соединениями фосфора приводит к уменьшению общей кислотности цеолита. При этом концентрация сильных кислотных центров снижается в большей степени. Также наблюдается линейное уменьшение удельной площади поверхности, общего объема пор и объема микропор при повышении содержания фосфора в цеолите, вследствие блокировки пор соединениями фосфора.

Изучение влияния щелочной обработки цеолита ZSM-5 на физико-химические свойства показало, что повышение отношения NaOH : SiO_2 от 0 до 1,85 приводит к линейному росту общей кислотности. А при отношении NaOH : SiO_2 = 1,85 наблюдается частичный переход сильных кислотных центров в слабые. Также наблюдается существенное увеличение площади поверхности (от 416 до 596 $м^2/г$) и объема микропор (от 0,154 до 0,211 $см^3/г$). Данные ^{29}Si ЯМР MAS анализа указывают на удаление атомов кремния из решетки и увеличение доли сохранившихся связей Si–O–Al (3Si 1Al, 2Si 2Al).

Результаты изучения активности полученных катализаторов в крекинге 3-метилбутанола-1 показали, что модифицирование цеолита соединениями фосфора препятствует протеканию реакций переноса водорода, что приводит к повышению выхода олефинов от 4,7 до 32,2 %. При превращении 3-метилбутанола-1 на катализаторах на основе цеолитов, обработанных щелочью, отмечен рост активности в реакциях переноса водорода. Наблюдается увеличение коэффициента переноса водорода от 15,7 до 60,8 и выхода ароматических углеводородов от 23,2 до 28,2 %.

Проведено изучение превращения бутан-бутиленовой фракции на катализаторах с матрицами различного состава. Вовлечение аморфного алюмосиликата приводит у росту конверсии бутиленов и выхода кокса.

Использование бентонитовой глины способствует увеличению селективности по этилену и пропилену. Установлено, что активность и селективность катализатора на основе матрицы из оксида алюминия занимает промежуточное положение.

К наиболее интересным и важным результатам, полученным в диссертационной работе, можно отнести следующие.

1. Показано, что при модифицировании цеолита соединениями фосфора происходит снижение коэффициента переноса водорода от 15,7 до 1,4 при увеличении содержания фосфора в цеолите от 0 до 8,0 % мас, а также к повышению выхода олефинов от 4,7 до 32,2% при превращении 3-метилбутанола-1. Щелочная обработка цеолита приводит к росту коэффициента переноса водорода от 15,7 до 60,8 при увеличении мольного отношения NaOH : SiO_2 от 0 до 1,85, а также к повышению выхода ароматических углеводородов от 23,2 до 28,2 % при превращении 3-метилбутанола-1.
2. Показано, для получения максимального выхода легких олефинов необходимо соблюдать баланс между модулем и количеством вводимого фосфора в цеолит. При использовании катализатора на основе цеолита ZSM-5 с модулем 80 и 120, содержащего 4% фосфора, и имеющего оксид алюминия и бентонитовую глину в качестве матрицы, был получен выход этилена и пропилена 38,4% мас. при температуре 590 °С и МСПС=2,5 $ч^{-1}$.
3. Катализатор на основе цеолита ZSM-5 с модулем 30, модифицированного фосфором (содержание 4,1%), может быть использован в течении не менее 5 часов без существенной потери активности.

Практическая ценность полученных результатов заключается в синтезе новых высокоселективных катализаторов глубокого крекинга углеводородов C_4, внедрение которых позволит существенно повысить возможности для производства этилена и пропилена.

По содержанию диссертационной работы и автореферат можно высказать ряд замечаний:

1. Свойства и каталитическая активность фосфор-модифицированного цеолита ZSM-5 широко изучены; более того, подобные цеолиты являются компонентом коммерческих катализаторов крекинга с повышенным выходом легких олефинов. В чем отличительная черта результатов, полученных в настоящей работе?
2. В работе изучены закономерности крекинга спиртов C_2-C_5 в присутствии модифицированных цеолитов. Бутанол-1 является модельным соединением для in situ генерации бутиленов, а с какой целью изучался крекинг других спиртов?
3. Изучение крекинга спиртов проводилось при температуре 450 °C. Известно, что скорость различных реакций крекинга имеет различную температурную зависимость, а целевым интервалом температур для крекинга углеводородов C_4 является 540-590 °C. Чем обусловлен выбор температуры 450 °C для крекинга спиртов?
4. В работе не приведены кислотные и текстурные свойства цеолитов типа MOR, FER, ZSM-23, хотя эти свойства во многом определяют их активность в крекинге.
5. Данные на многих рисунках (к примеру, рис. 30) аппроксимированы полиномами различных степеней, что приводит к наличию на трендах «ложных» локальных экстремумов, которые вряд ли имеют физический смысл.
6. Учитывая большую разницу в конверсии для различных катализаторов, правильнее было бы обсудить не выход олефинов, а селективность их образования.

Тем не менее, приведенные замечания не являются принципиальными и не умаляют ценности работы. Считаю, что по объёму выполненного эксперимента, его современному характеру и высокому научному уровню диссертация Алтынковича Е.О. отвечает всем требованиям, установленным к работам подобного рода. Диссертация «Цеолитсодержащие катализаторы превращения углеводородов C_4 в этилен и пропилен с регулируемой

активностью в реакциях переноса водорода» Алтынковича Е.О. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей важное значение для развития новых процессов каталитического крекинга. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ (по химическим наукам) и критериям, определенным п.9 Положения о присуждении ученых степеней. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Таким образом, соискатель Алтынкович Евгений Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент:

Заведующий сектором №6 «Химии и технологии каталитического крекинга» Лаборатории химии нефти и нефтехимического синтеза №2.

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, кандидат химических наук (02.00.13 – Нефтехимия).

22.11.2022

Дементьев Константин Игоревич

119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 29
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
E-mail: kdementev@ips.ac.ru
Тел.: +7 (495) 6475927 (доб. 001)

Подпись Дементьева К.И. удостоверяю.
И.о. ученого секретаря ИНХС РАН, к.х.н. И.С. Калашникова