

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук, Лавренова Александра Валентиновича о диссертационной работе Борецкой Августины Вадимовны на тему: «Модифицированный алюмооксидный носитель палладиевого катализатора селективного гидрирования ненасыщенных углеводородов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

1. Актуальность темы исследований

Производства олефинов относятся к одним из наиболее крупнотоннажных процессов химической промышленности. При получении олефинов в ходе пиролиза или каталитического крекинга в качестве побочных продуктов образуются ацетиленовые и диеновые углеводороды, которые необходимо удалять для обеспечения стабильности и полимеризационной чистоты товарных олефинов.

Диссертационная работа Борецкой А.В. посвящена актуальной задаче совершенствования алюмопалладиевых катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов. Несмотря на то, что подобные катализаторы используются в промышленности уже более 50 лет, до сих пор остаются неясными вопросы регулирования активности и селективности палладиевых контактов за счет изменения свойств используемого в качестве носителя оксида алюминия. При этом особый интерес вызывают исследования, к числу которых относится и работа Борецкой А.В., посвященные установлению влияния фазового состояния алюмооксидных носителей как на их текстурные и кислотные свойства, так и на характеристики нанесенного на них активного палладиевого компонента.

2. Новизна исследования и полученных результатов

Научная новизна диссертационной работы Борецкой А.В. заключается в том, что, основываясь на различной реакционной способности аморфного и кристаллического оксидов алюминия в условиях гидротермальной обработки, автор предложил способ определения содержания аморфной составляющей в составе фазовонеоднородного Al_2O_3 . Кроме того, в работе показано влияние аморфной фазы на текстурные и кислотные характеристики алюмооксидных носителей, а также дисперсность и зарядовое состояние нанесенного активного компонента - палладия.

Автором установлено, что модифицирование алюмооксидного носителя щелочными и кислотными добавками не приводит к изменению его фазового состава. Однако кислотное модифицирование носителя позволяет увеличивать количество сильных кислотных центров на поверхности носителя и таким образом способствует формированию высокодисперсных, электроннодефицитных частиц палладия, обеспечивающих селективность катализатора в реакции гидрирования бутадиена-1,3 в бутен-1.

Проведенные Борецкой А.В. исследования показывают, что однофазный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно получить путем гидротермальной обработки фазовонеоднородного оксида алюминия с последующим прокаливанием. На основе данного однофазного носителя синтезирован высокодисперсный алюмопалладиевый катализатор с узким распределением частиц металла по размеру.

3. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность полученных в работе результатов обеспечена использованием современных теоретических представлений и экспериментальных методов, в том числе физико-химических. По материалам диссертационной работы опубликовано 14 работ, из них 4 статьи

в рецензируемых журналах, 10 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций.

Степень обоснованности научных положений и выводов диссертации не вызывают сомнений. Опубликованные работы и автореферат диссертации в полной мере отражают ее содержание.

4. Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа изложена на 129 страницах, состоит из введения, 3-х глав, включающих обзор литературы, методики исследований и обсуждение результатов, заключения и списка использованной литературы.

Во введении диссертации обоснована актуальность исследований, сформулированы цель и задачи работы, раскрыты ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен литературный обзор, посвященный рассмотрению существующих промышленных способов получения алюмооксидных носителей, а также данных о влиянии их свойств на состояние и дисперсность нанесенного палладия и, следовательно, на каталитическую активность в реакциях гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов. Рассмотрены механизм и кинетика реакции гидрирования бутадиена-1,3. На основании данных литературного обзора можно убедиться, что задачи, поставленные автором в диссертационной работе, актуальны и требуют решения.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, методикам синтеза алюмооксидных носителей и катализаторов на их основе, методов физико-химических исследований и каталитических испытаний полученных образцов.

В третьей главе представлены результаты исследований влияния способа модифицирования (высокотемпературная, гидротермальная или

химическая обработки) исходного гидроксида алюминия на фазовый состав, текстурные и кислотные свойства получаемого оксида алюминия.

Показано, что в результате термообработки исходного гидроксида алюминия при 550°C формируется фазово неоднородный продукт, состоящий из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и аморфного оксида алюминия. Предложены способы кристаллизации аморфного оксида алюминия с получением однофазного носителя.

Оценка влияния химического модифицирования гидроксида алюминия свидетельствует, что изменения фазового состава образующегося оксида алюминия не происходит, однако, меняются сила и количество кислотных центров на поверхности носителя.

Сравнение данных физико-химических и каталитических исследований позволило установить, что катализаторы с размером частиц нанесенного палладия менее 7 нм обладают высокой селективностью образования бутена-1. Катализаторы с оптимальным размером частиц активного компонента формируются за счет стабилизации частиц палладия на сильных кислотных центрах носителя, образующихся либо в результате кислотного модифицирования исходного гидроксида алюминия, либо в ходе гидротермальной обработки фазово неоднородного оксида алюминия.

5. Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. С чем связано появление второго максимума при 3,6 нм на дифференциальной кривой распределения dV/dD для образца, полученного после гидротермальной обработки оксида алюминия в течение 2,5 часов ?

2. Почему для катализаторов, содержащих высокодисперсные частицы палладия (КТ(ГТО), КТ(Ас), КТ(F)), наблюдается резкое увеличение селективности образования бутанов с ростом температуры реакции выше 65 °C ?

3. В работе не приводятся данные по изменению степени превращения бутadiена и селективности образования основных продуктов на исследованных катализаторах в зависимости от длительности эксперимента. Какова стабильность катализаторов ?

4. В тексте диссертации имеются некоторые технические огрехи. Так, например, на стр. 104 автор делит катализаторы по размеру нанесенных частиц палладия на две группы: I группа – образцы с крупными частицами Pd, II – все остальные. Но при описании каталитических зависимостей на стр. 105 автор ошибочно указывает «вторую группу» катализаторов, в то время как речь идет о катализаторах первой группы.

6. Заключение

Отмеченные замечания не затрагивают принципиальных положений работы и не влияют на ее общую положительную оценку. Поставленная цель достигнута, а задачи исследования выполнены. Полученные автором данные о способах регулирования текстурных и кислотных свойств оксидов алюминия за счет применения различных методов модифицирования, а также их роли в формировании активного палладиевого компонента, а соответственно, и в обеспечении каталитических свойств этих систем, можно рассматривать как заметный вклад в теорию и практику гетерогенного катализа на нанесенных металлических катализаторах. Представленная диссертационная работа «Модифицированный алюмооксидный носитель палладиевого катализатора селективного гидрирования ненасыщенных углеводородов» является завершенной научно-квалификационной работой, которая по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости результатов соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Борецкая Августина Вадимовна

заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия, 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), доцент, директор Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал)

Лавренов
Александр
Валентинович

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал)

Адрес: 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54.

Телефон: (8-381)-267-33-32

E-mail: lavr@ihcp.ru

17.02.2020.

Подпись А.В. Лавренова заверяю
Ученый секретарь ЦНХТ ИК СО РАН
кандидат химических наук



Н.Н. Леонтьева