

ВІДГУК

на дисертаційну роботу **Пертко Олександри Петрівни**
“Модифікування зовнішньої поверхні цеолітів як фактор впливу на дезактивацію основного катализатора та селективність у перетвореннях вуглеводнів”, що подана на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.13 – нафтохімія та вуглемініст.

Актуальність теми дисертації. На даний час у різних сферах промисловості превалює використання катализаторів кислотного типу, зокрема цеолітних, які за своїми властивостями (наявністю кислотних центрів, мікропористій структурі) склонні до утворення великої кількості коксу, що призводить до дезактивації катализаторів і вимагає їх частої регенерації. Особливо це стосується однієї з промислово важливих реакцій – реакції крекінгу. Запобіжником утворення коксу може слугувати вилучення із масиву активних центрів катализатора тих, які розташовані на зовнішній поверхні кристалітів. Водночас відомий позитивний вплив такого модифікування на активність та селективність катализаторів низки карбоній-іонних реакцій, але ці способи потребують подальшого вдосконалення, а перелік реакцій, де їх можна застосувати – розширення. Зокрема – за рахунок реакцій, що відбуваються на основних цеолітах, адже сьогодні на часі питання розробки нових, екологічних процесів, націлених на захист навколошнього середовища, і запорукою цього є застосування до участі у промислових процесах твердих основ. Однією з перспективних реакцій на основних цеолітах є цікава як з практичного, так і з теоретичного погляду, і водночас недостатньо вивчена, реакція алкілювання толуолу метанолом у бічний ланцюг з утворенням стиролу та/або етилбензолу.

Отже, встановлення впливу модифікування зовнішньої поверхні як основних, так і кислотних цеолітних катализаторів на їх активність та селективність у перетворенні вуглеводнів і стабільність роботи у часі, чому присвячена дисертаційна робота О.П. Пертко, є актуальним завданням.

Дисертаційну роботу виконано згідно з планами науково-дослідних робіт Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України за темами 2.1.10.21-12 «Вивчення впливу дезактивації зовнішньої поверхні цеолітних катализаторів на алкілювання толуолу метанолом» (№ держреєстрації 0112U002655) та 2.1.10.21-08 «Дослідження впливу знекислотнення зовнішньої поверхні цеолітних кристалів на селективність карбоній-іонних перетворень вуглеводнів» (№ держреєстрації 0108U000220).

Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків та списку літератури із 171 джерел. Робота викладена на 216 сторінках друкованого тексту, містить 15 таблиць і 58 рисунків.

Загальні дані про структуру роботи.

У *вступі* лаконічно та обґрунтовано викладено актуальність дисертації, сформульовано мету і задачі дослідження, показано наукову новизну та

практичне значення одержаних результатів, висвітлено зв'язок дисертаційної роботи з науково-дослідними темами ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України.

Перший розділ присвячено огляду літератури, що стосується перебігу метилування толуолу на основних кatalізаторах, зокрема впливу умов ведення реакції, стану сполук на різних етапах перетворення суміші толуолу з метанолом і активних центрів, на яких вони відбуваються, дезактивації кatalізаторів цієї реакції тощо. Проаналізовано також фактори, що впливають на селективність цеолітних кatalізаторів кислотного і основного типів, і розглянуто способи їх модифікування.

У другому розділі описано синтез кatalізаторів, методи дослідження фізико-хімічних і каталітичних властивостей синтезованих зразків, методи дослідження коксу, утвореного на кatalізаторах у процесі роботи.

Третій розділ містить результати дослідження фізико-хімічних характеристик синтезованих зразків: параметри пористої структури цеолітної основи кatalізаторів за даними низькотемпературної ад(де)сорбції азоту; ГЧ-спектральні характеристики основних кatalізаторів, одержані, зокрема, із використанням молекул-зондів бензолу і піридину; спектри ЯМР ^{23}Na , ^{133}Cs і ^{27}Al зразків цеоліту FAU після іонного обміну і імпрегнування цезієм; результати елементного аналізу зразків кatalізаторів із модифікованою зовнішньою поверхнею методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії.

За одержаними даними, цеоліти FAU та MFI після модифікування різними способами загалом зберігають мікропористість і цілісність кристалічної структури, а співвідношення Si/Al у приповерхневих шарах кристалітів кatalізаторів зростає. Показано достатню повноту іонного обміну на катіони цезію і входження його у вигляді добре диспергованої гостьової сполуки у пори цеоліту FAU під час синтезу кatalізаторів метилування толуолу, відсутність на них кислотних центрів Бренстеда і наявність лише льюїсової складової кислотності.

За співвідношенням кислотних і основних властивостей серії модельних зразків кatalізаторів метилування толуолу встановлено більш значущий вплив нанесеної сполуки на величину ефективного заряду на каркасних атомах кисню (силу відповідних основних центрів) порівняно із впливом природи обмінних катіонів.

У четвертому розділі наведено результати дослідень впливу способу модифікування і складу кatalізатора алкілування толуолу метанолом у бічний ланцюг на його кислотну та основну функції, а отже, на його селективність, розглянуто залежність розподілу продуктів від умов проведення реакції.

Із представлених результатів видно, що, через перебіг декількох паралельних реакцій, реакція алкілування толуолу метанолом у метильну групу вимагає надзвичайно тонкого регулювання не тільки сили активних центрів, як кислотних, так і основних, але й співвідношення кількості центрів обох типів.

Показано визначальну роль додатково внесених сполук цезію у формуванні основної функції каталізатора і другорядну роль у цьому природи обмінних катіонів, яка, перш за все, впливає на кислотну складову активності. Водночас встановлено, що селективність алкілування толуолу у метильну групу не визначається повністю основною силою каркасних атомів кисню, а великою мірою зумовлюється іонообмінним модифікуванням цеоліту елементами низької електронегативності.

Із застосуванням методів, що дають змогу виявити первинні продукти реакції, експериментально показано утворення етилбензолу на початковому етапі шляхом прямої дегідроконденсації толуолу з метанолом. На підставі закономірності зміни розподілу продуктів реакції в міру розвитку процесу від найнижчих до максимально можливих ступенів конверсії на основному каталізаторі з високою селективністю алкілування толуолу у бічний ланцюг запропоновано провідну роль метанолу як алкілуючого агента у конверсії толуолу в бічний ланцюг. Запропоновано механізм перебігу дегідроконденсації толуолу з метанолом на цеолітних каталізаторах сильної основності.

У п'ятому розділі розглянуто перебіг реакцій метилування толуолу в бічний ланцюг, диспропорціонування толуолу і крекінгу пентену-1 на каталізаторах із модифікованою зовнішньою поверхнею кристалітів і вплив умов модифікування на селективність відповідних перетворень вуглеводнів.

Показано, що внаслідок модифікування зовнішньої поверхні кристалітів основного цеоліту FAU (тип X) такими деалюмінуючими агентами, як гексафтор силікат амонію та тетрахлорид кремнію, в алкілуванні толуолу метанолом майже повністю пригнічується вихід ксилолів. Це пояснено зниженням концентрації компенсуючих катіонів – кислотних центрів Льюїса, які на основних цеолітах є активними центрами для алкілування толуолу в кільце. $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ знайдено ефективнішим модифікатором порівняно із SiCl_4 .

Для каталізаторів диспропорціонування толуолу на основі Н-форми цеоліту MFI, модифікованих $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ з використанням тампонуючих агентів, досліджено вплив природи (гексан, декан, тетрадекан) і кількості останніх на *пара*-селективність реакції. Встановлено найбільшу ефективність у підвищенні селективності за *пара*-ксилолом тампонування внутрішньокристалічного об'єму цеоліту *n*-деканом, застосованим у кількості близько 20 % мас.

Вивчено роль зовнішньоповерхневих активних центрів у дезактивації каталізаторів крекінгу на прикладі конверсію пентену-1 на кислотних цеолітах FAU (тип Y) з активною і пасивною зовнішньою поверхнею кристалітів. Виявлено позитивний вплив модифікування зовнішньої поверхні цеоліту HY деалюмінуючим агентом (SiCl_4) на стійкість до дезактивації основного масиву його сильних активних центрів, розташованих всередині мікропор, під час перетворення на них олефінів, що сприяє підвищенню продуктивності роботи модифікованого каталізатора в реакції крекінгу.

Методом дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК) досліджено також регенерацію зразків дезактивованих каталізаторів різного структурного типу (FAU, MFI, MOR). Показано, що на особливості

випалювання коксу та відновлення активності каталізатора після регенерації суттєво впливає фактор доступності пористої структури цеолітної основи. Проте для досить різних структурних типів – FAU і MFI – знайдено близьким граничний вміст коксу, по досягненню якого відбувається повне відновлення активності каталізатора.

Шостий розділ присвячено дослідженню дезактивації основних каталізаторів алкілювання толуолу метанолом з активною і з позбавленою активних центрів зовнішньою поверхнею, відмінний перебіг якої пояснено за допомогою методів низькотемпературної ад(де)сорбції азоту і ДПМК різним співвідношенням інтенсивностей коксоутворення на зовнішній поверхні та всередині кристалітів. Показано, що модифікування гексафторсилікатом амонію сприяє збереженню робочої поверхні каталізатора в процесі роботи.

Дериватографічний аналіз відпрацьованих зразків виявив на каталізаторі з активною зовнішньою поверхнею як легкого, так і важкого різновиду коксу; на каталізаторі з модифікованою зовнішньою поверхнею кокс був представлений лише легкою формою. Одержані дані доводять ключову роль вуглецевих відкладень у дезактивації каталізаторів алкілювання толуолу метанолом в бічний ланцюг, навіть якщо вони не містять кислотних центрів Бренстеда, тоді як у літературі саме з ними пов'язують причину утворення коксу на таких каталізаторах.

Запропоновано механізм, за яким формування коксу в метилуванні толуолу на основному каталізаторі, що не містить БКЦ, відбувається шляхом послідовного нарощування алкільного ланцюга алкілароматичних сполук за реакцією дегідроконденсації зі спиртом з наступною циклізацією і дегідруванням циклу. Механізм підтверджено аналізом екстракту коксу за допомогою ЯМР ^1H та ГЧ-спектроскопії і газової хроматографії.

Достовірність результатів роботи. Автором представлено великий і цінний обсяг експериментального матеріалу, який було отримано з використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження: газова хроматографія, низькотемпературна ад(де)сорбція азоту, дискретно-послідовне мікроокиснення коксу (ДПМК), дериватографія (термогравіметричний і диференційно-термічний аналіз), рентгенівська флуоресцентна спектроскопія (РФС), спектроскопія ЯМР, ГЧ-спектроскопія та адсорбція молекул-зондів з ГЧ-спектроскопічним контролем.

Наукова новизна дисертаційної роботи. Дисеранткою виявлено провідну роль гостивих сполук елементів низької електронегативності у формуванні властивостей каталізатора метилування толуолу до стиролу та етилбензолу і показано, що, незважаючи на це, переважний вплив на селективність каталізатора за цільовими продуктами мають ці елементи,

введені іонообмінно. У роботі вперше запропоновано і підтверджено експериментально провідну роль метанолу як алкілуючого агента у цій реакції.

У дисертації вперше показано пригнічення утворення ксилолів і зниження зовнішньоповерхневого коксоутворення у метилуванні толуолу на основному цеоліті FAU з позбавленою активних центрів зовнішньою поверхнею. Встановлено позитивний вплив дезактивації зовнішньої поверхні на час стабільної роботи каталізаторів у цій реакції та у реакції крекінгу на кислотному цеоліті FAU. Дисертацією вперше запропоновано механізм виникнення коксу в метилуванні толуолу на основному каталізаторі, що не містить кислотних центрів Бренстеда.

Практичне значення одержаних результатів роботи. В роботі запропоновано способи модифікування цеолітних каталізаторів крекінгу і диспропорціонування толуолу, які ведуть, відповідно, до подовження ефективної роботи каталізатора і підвищення *пара*-селективності реакції.

Розроблено захищений патентом України на корисну модель спосіб одержання цеолітного каталізатора метилування толуолу в бічний ланцюг. Результати роботи у цій частині дисертації можуть розглядатись як теоретичне підґрунтя для синтезу високоефективних і стабільних каталізаторів даного процесу, а механізм дезактивації такого каталізатора може бути корисним для удосконалення існуючих промислових процесів на основних цеолітних каталізаторах.

До дисертаційної роботи можна зробити такі зауваження:

1. У тексті дисертаційної роботи не вказано, що було взято за міру каталітичної активності та ефективності каталізаторів.
2. У роботі використовуються такі поняття, як «легкий», «важкий», «зовнішньоповерхневий», «ароматичний» кокс. Треба було б дати точні визначення цих понять.
3. Чим можна пояснити температурну залежність селективності за сумою стиролу та етилбензолу для зразка CsX, яка, на відміну від інших каталізаторів, має екстремальний характер (рис. 4.1, в, с. 93)?
4. На рис. 5.1, в, г (с. 116) наведено температурні залежності виходу стиролу Y_{st} і мольного співвідношення стирол/етилбензол R , на яких для каталізатора KXm-2/Cs спостерігається максимум виходу стиролу в області температур реакції 450-475°C, тоді як максимум R припадає лише на 475°C, що, очевидно, означає вищий відносний вміст етилбензолу при нижчій із цих температур. Чим це можна пояснити?
5. Не зайвим було би привести в дисертації алгоритм розрахунку величин енергії активації горіння коксу на каталізаторах, які наведені у таблиці 6.3 (с. 148).
6. У роботі вивчали дезактивацію двох каталізаторів метилування толуолу. На рисунку 6.8 (с. 151) представлено дані ЯМР та ІЧ-спектроскопії, а

також хроматограма коксу, екстрагованого із відпрацьованого зразка. Втім, із тексту не зрозуміло, якому саме зразку каталізатора належать ці дані.

7. Продуктами реакції алкілювання толуолу метанолом у бічний ланцюг є стирол та етилбензол. Бажано було б у роботі дати рекомендації щодо розділення цих продуктів у разі промислового застосування реакції.
8. У тексті дисертації треба було б навести таблицю скорочень.

Дисертаційна робота та автореферат *оформлені належним чином та відповідають вимогам державних стандартів і МОН України*. Матеріал дисертації викладено чітко і ясно, написано грамотно, ілюстрації виконано на належному рівні. Застосована в роботі наукова термінологія є загальновизнаною, стиль викладення результатів експериментальних і теоретичних досліджень, нових наукових положень і висновків забезпечує доступність їх сприйняття та використання. Неточності та деякі невдалі вирази зустрічаються рідко (наприклад: цеолітні «мікрокристали», а не «кристаліти», с. 70, 85, 115 та ін.; «росту кристалів», а не «зростання кристалів», с. 130; «можливість крекуватись», с. 130; «у пробі каталізату», с. 136), також є пропуски розділових знаків у тексті (наприклад, «відповідно» не виділено комами, с. 26, 71, 103, 122, 140 та ін.), вони переважно типові для комп’ютерного редактування тексту.

У цілому ж, текст дисертації свідчить про високий теоретичний, експериментальний та науковий рівень автора дисертаційної роботи. Зазначені зауваження не відіграють принципового значення при загальній позитивній оцінці роботи.

Автореферат, 6 надрукованих статей у фахових наукових журналах, в тому числі 3 індексується наукометричною базою SCOPUS, та тези 9 доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях відображують основний зміст дисертаційної роботи.

Заключна оцінка дисертаційної роботи. На основі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота “Модифікування зовнішньої поверхні цеолітів як фактор впливу на дезактивацію основного каталізатора та селективність у перетвореннях вуглеводнів” являє собою завершене наукове дослідження, за актуальністю обраної теми, обсягом експериментального матеріалу, глибиною його осмислення та обговорення, теоретичним і практичним значенням отриманих результатів, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, якістю оформлення повністю відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМУ № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами), внесеними згідно з Постановою КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р., № 567 від 27.07.2016 р., № 943 від 20.11.2019 р. та № 607 від 15.07.2020 р. щодо кандидатських дисертацій, а дисерант – **Пертко**

Олександра Петрівна – заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія.

Офіційний опонент - професор кафедри фізичної хімії
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка МОН України,
доктор хімічних наук, професор

O.B. Іщенко

18 вересня 2020 року

