

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Пертко Олександри Петрівни  
**«Модифікування зовнішньої поверхні цеолітів як фактор впливу на дезактивацію  
основного катализатора та селективність у перетвореннях вуглеводнів»,**  
подану до захисту на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук  
зі спеціальності 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія

### *Актуальність теми дисертаційної роботи*

Широке використання твердих кислотно-основних катализаторів у нафтопереробці та процесах тонкого органічного синтезу обумовлює підвищений інтерес до створення нових термічно стабільних матеріалів із варіабельною кислотністю чи основністю. Реакція метилування толуолу в бічний ланцюг є однією з небагатьох, що здійснюються на основних цеолітних катализаторах. Вона привертає увагу дослідників з огляду на недостатньо повне дослідження особливостей її перебігу: розподілу продуктів, маршрутів їх утворення, будови активного центру, а також факторів впливу на кислотно-основні характеристики катализаторів, способів підвищення їх ефективності, визначення причин та шляхів дезактивації тощо.

В силу вищесказаного, дослідження в області створення нових високоефективних твердих основних катализаторів з високою каталітичною активністю є актуальними.

### *Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків, рекомендацій*

Дисертація виконана на належному науковому рівні, із використанням ряду сучасних фізико-хімічних методів, зокрема газова хроматографія, низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту, дискретно-послідовне мікроокиснення коксу (ДПМК), дериваторграфія (термогравіметричний і диференційно-термічний аналіз), рентгенівська флуоресцентна спектроскопія (РФС), спектроскопія ЯМР, ІЧ-спектроскопія та адсорбція молекул-зондів з ІЧ-спектроскопічним контролем.

Одержані в роботі наукові результати інтерпретовані з врахуванням сучасних положень гетерогенного катализу. Викладені в роботі заключення, висновки та рекомендації є в достатній мірі обґрунтованими.

*Наукова новизна дисертаційної роботи* полягає у встановлені впливу гостевих сполук елементів низької електронегативності на основність катализатора метилування толуолу в бічний ланцюга та селективність за цільовими продуктами.

В роботі вперше запропоновано гіпотезу про визначальну роль метанолу, а не формальдегіду як алкілюючого агента в реакції алкілювання толуолу з первинним утворенням етилбензолу, котра була підтверджена експериментально за малих часів контакту реагентів з катализатором, що містить сильні основні центри.

Виявлено негативну роль зовнішньоповерхневої активності кислотних і основних цеолітів FAU та MFI в ряді реакцій перетворення вуглеводнів. Вперше показано, що модифікування деалюмініючими агентами, яке позбавляє каталізатори активних центрів зовнішньої поверхні, пригнічує утворення ксилолів у метилуванні толуолу в бічний ланцюг і приводить до зниження зовнішньоповерхневого коксоутворення та подовження стабільної роботи каталізаторів у цій реакції та у реакції крекінгу.

Вперше запропоновано механізм виникнення коксу на основному каталізаторі без участі реакцій, що відбуваються на БКЦ. Встановлено, що ключовим моментом механізму є активація атома вуглецю метильної групи алкілароматичних сполук, що відкриває можливість послідовного нарощування алкільного ланцюга шляхом дегідроконденсації з метанолом з подальшими циклізацією і дегідруванням циклу.

#### *Практичне значення одержаних результатів*

Запропоновано спосіб модифікування цеолітних каталізаторів перетворення вуглеводнів для подовження їх ефективної роботи в реакції крекінгу і підвищення *пара*-селективності диспропорціонування толуолу.

Результати роботи можуть стати теоретичним підґрунтам для розробки нових шляхів синтезу високоефективних і стабільних каталізаторів алкіловання толуолу метанолом з метою одержання стиролу, що в перспективі може стати основою для створення відповідного одностадійного промислового процесу. Встановлений у роботі механізм дезактивації такого каталізатора може стати корисним для удосконалення існуючих промислових процесів на основних цеолітних каталізаторах.

*Повнота викладення матеріалів дисертації в публікаціях і особистий внесок у них автора.*

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 6 статей у фахових журналах України, одержано патент України. Результати роботи були представлені на ряді вітчизняних на міжнародних конференцій. О.П. Пертко особисто виконала основну частину експериментальної роботи, здійснила обробку та аналіз одержаних результатів.

#### *Загальні дані про структуру роботи.*

Дисертація викладена на 216 стор, включаючи 11 додатків, список використаних джерел містить 171 найменування. Дисертаційна робота складається з вступу, огляду літератури, методичної частини, чотирьох експериментальних розділів і висновків.

У **вступі** викладено актуальність теми, зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України, мету та задачі дослідження, наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, окреслено особистий внесок здобувача, приведено відомості щодо апробацію роботи та публікації за темою дисертаційної роботи.

**Перший розділ** дисертації присвячено огляду літератури за темою дисертаційної роботи. В огляді розглянуто сучасні уявлення про перебіг реакції метилування толуолу і активні центри, на яких відбувається перетворення суміші толуолу з метанолом. Проаналізовано фактори, що впливають на селективність каталізаторів, і способи їх модифікування. На підставі аналізу літератури зроблено висновок про те, що вивчення потребують питання впливу зовнішньоповерхневої активності на ефективність перетворення вуглеводнів в реакціях крекінгу, диспропорціонування і метилування толуолу в бічний ланцюг. Для реакції метилування толуолу в бічний ланцюг, що проходить на основних каталізаторах, даний аспект зовсім не досліджувався, як причини втрати каталізаторами активності у цій реакції.

**Другий розділ** описує об'єкти та методи дослідження, містить деталізацію методик одержання зразків та їх фізико-хімічної характеризації, а також каталітичних випробувань.

**Третій розділ** дисертації присвячено вивченю фізико-хімічних характеристик синтезованих каталізаторів, зокрема, адсорбційних, кислотних та основних. Встановлено, що цезій-вмісні зразки, одержані методом твердофазного іонного обміну втрачають значну частку мікропор. Показано, що гексафтор силікат амонію виявився деалюмінюючим агентом, більш щадним до пористої структури каталізатора метилування толуолу порівняно із тетрахлоридом кремнію.

Базуючись на одержаних даних, каталізатори були розташовані у такий ряд в міру зростання сили основних центрів:  $MgX < CsX < MgX/Cs < CsX/Cs$ , що засвідчує більш значущий вплив нанесеної сполуки на основність атомів кисню каркасу порівняно із впливом обмінних катіонів.

**Четвертий розділ** присвячено дослідженю особливостей формування активних центрів каталізаторів алкілювання толуолу метанолом у бічний ланцюг і розподілу продуктів взаємодії толуолу з метанолом залежно від способу модифікування і умов проведення реакції.

Відмічається, що на кислотних центрах (як Льюїса, так і Бренстеда) суміш толуолу з метанолом перетворюється ксилолі, а на парах льюїсова кислота (катіон) – основа ( $O^{2-}$ ) – в стирол та етилбензол, через проміжну стадію дегідрування метанолу до формальдегіду. Відомо, що підвищення основності каталізатора сприяє перебігу реакції у напрямку алкілювання толуолу у бічний ланцюг.

З'ясовано, що активність іонообмінних каталізаторів зі зменшенням електронегативності катіона проходить через максимум на зразку  $RbX$ . У зворотному до активності порядку змінюється селективність за продуктами алкілювання у бічний ланцюг. Останній показник є досить високим як для каталізатора  $CsX$ , так і для зразків  $NaX$  та  $KX$ , сила основних центрів яких, виходячи з її антибатної залежності від електронегативності

обмінного катіона кatalізатора, є порівняно слабкою. На підставі цього робиться висновок, що на іонообмінних формах селективність прямо не корелює з основною силою цеолітної ґратки, додатковим фактором впливу може бути кислотність кatalізаторів.

Відмічається, що додаткове нанесення цезію імпрегнуванням веде до значного зростання селективності алкіловання у бічний ланцюг на зразках з лужними обмінними катіонами (за виключенням  $\text{Na}^+$ ) і до зниження активності зразка  $\text{MgX/Cs}$ , який продовжує селективно алкіловувати толуол у кільце. Одержані результати, на підтвердження даних ІЧ-спектроскопії адсорбованого бензолу, за якими послідовність зростання основної сили каркасних атомів кисню в модельній серії зразків є такою:  $\text{MgX} < \text{CsX} < \text{MgX/Cs} < \text{CsX/Cs}$ , показують визначальну роль додатково внесених сполук цезію у формуванні основної функції кatalізатора, тоді як вплив на неї природи обмінних катіонів є другорядним.

Зроблено висновок про те, що іонообмінне модифікування цеоліту елементами низької електронегативності є визначальним для підвищення селективності алкіловання толуолу в бічний ланцюг. Саме тому кatalізатор  $\text{CsX}$  є селективнішим за  $\text{MgX/Cs}$ .

Для моделювання розвитку процесів від найнижчих ступенів конверсії результати одержували також алкілованням за умов, коли встигають відбутись усі можливі перетворення на кatalізаторах з високою селективністю алкіловання толуолу у бічний ланцюг –  $\text{CsX/Cs}$  і  $\text{SSCsX/Cs}$ . На підставі одержаних результатів зроблено висновок про те, що на зразку  $\text{CsX/Cs}$  за малих часів контакту (вакуум) етилбензол утворюється у співмірних зі стиролом кількостях, а отже етилбензол є таким же первинним продуктом перетворення суміші толуолу та метанолу на основному кatalізаторі, як і стирол.

Запропоновано механізм перебігу дегідроконденсації толуолу з метанолом на цеолітних кatalізаторах сильної основності. Відмічено утворення ще одного первинного продукту – бензолу, який, імовірно, є результатом конверсії толуолу на основному цеолітному кatalізаторі.

**У п'ятому розділі** досліджено вплив умов модифікування зовнішньої поверхні цеолітних мікрокристалів на перетворення вуглеводнів у реакції метилування толуолу в бічний ланцюг, а також реакціях диспропорціонування толуолу і крекінгу пентену-1.

Показано, що обробка цеоліту  $\text{NaX}$  гідроксидом калію не сприяла селективному метилуванню толуолу в бічний ланцюг на одержаному в результаті десиліювання зразку  $\text{KNaXm}'$ . Показано, що застосування  $\text{SiCl}_4$  не вплинуло позитивно на цільову реакцію, очевидно, через помітне зниження пористих характеристик зразка, отже гексафтор силікат амонію виявився ефективнішим порівняно із тетрахлоридом кремнію модифікатором зовнішньої поверхні мікрокристалів цеоліту FAU.

Встановлено, що одержані результати демонструють більшу ефективність *n*-декану у тампонуванні внутрішньокристалічного об'єму цеоліту. Відмічається також позитивний

вплив модифікування зовнішньої поверхні цеоліту НУ деалюмініуючим агентом на стійкість до дезактивації основного масиву його сильних активних центрів під час перетворення на них олефінів і на продуктивність його роботи в реакції крекінгу.

**Шостий розділ** присвячено дослідженню процесів, що ведуть до дезактивації основних каталізаторів алкілювання толуолу метанолом з активною ( $\text{CsX/Cs}$ ) і з позбавленою активних центрів ( $\text{CsXm/Cs}$ ) зовнішньою поверхнею.

На підставі проведених досліджень зроблено висновок про те, що накопичення коксу зовні мікрокристалів і блокування ним входів до цеолітних порожнин веде до швидшої дезактивації каталізатора  $\text{CsX/Cs}$  порівняно зі зразком  $\text{CsXm/Cs}$ , на якому всередині цеолітних пор коксові молекули поступово ізоляють окремі активні центри. Кількісний розподіл коксу в межах цеолітної структури досліджено методом ДПМК, в якому кокс випадається поданими на зразок дискретно-послідовними дозами кисню. Підтверджено висновки адсорбційних і каталітических досліджень про більш інтенсивне як загальне, так і зовнішньоповерхневе відкладання коксу на зразку з немодифікованою поверхнею під час його роботи.

Проведено дериватографічний аналіз відпрацьованих каталізаторів, який дозволив розділити коксові компоненти на легкий (або прекурсори) і важкий кокс. Визначено величини енергії активації горіння. На підставі аналізу результатів зроблено висновок що, навіть за відсутності БКЦ у складі таких каталізаторів, ключову роль у їх дезактивації відіграють саме вуглецеві відкладення.

Відмічено, що активність зовнішньоповерхневих центрів відіграє вирішальну негативну роль у цьому процесі, сприяючи утворенню на каталізаторі важкого коксу, який блокує входи до внутрішнього простору мікрокристалів з розташованим там основним масивом активних центрів. Дезактивація зовнішньої поверхні застосуванням деалюмініючого агента запобігає процесу втрати активності основного каталізатора метилування толуолу.

У **додатках** наведено опис експериментальних установок і порядок роботи на них, рекомендації щодо одержання каталізаторів алкілювання толуолу метанолом твердофазним іонним обміном, розрахунки калібрувальних коефіцієнтів для визначення виходу продуктів, список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дослідження.

При розгляді роботи виникає **ряд зауважень:**

1. В дисертаційній роботі серед фізико-хімічних методів дослідження цеолітних каталізаторів відсутній метод рентгенофазового аналізу, відповідно в роботі відсутній контроль за цілісністю кристалічної структури цеолітів. Разом з тим, в процесі приготування зразків каталізаторів застосовуються різноманітні процедури, іноді із

досить жорсткими умовами (наприклад іонний обмін в водних розчинах при 150 °C). Приймаючи до уваги недостатньо високу гідролітичну стабільність цеолітів NaX, та той факт, що дана температура є суттєво вищою за температуру синтезу цеоліту NaX (90–100 °C) не можна виключити часткове руйнування цеолітної структури, чи її перекристалізацію в іншу фазу.

2. В роботі відсутня інформація про те, яким чином визначали вміст рубідію чи цезію в зразках цеолітних катализаторів після проведення іонного обміну чи просочування.
3. Дисертант відмічає, що «збільшення температури спричиняє зниження виходу цільових продуктів, в основному через інтенсифікацію побічного перетворення толуолу до бензолу». Не зрозуміло, за яким механізмом утворюється бензол із толуолу при відсутності в продуктах реакції ксилолів та відсутності в катализаторах сильних кислотних центрів, необхідних для реакції крекінгу.
4. Положення про те, що «інтенсифікація метилування ароматичного кільця внаслідок лужної обробки цеоліту, на нашу думку, відбувається за рахунок генерування нових сильних поверхневих ЛКЦ» є, на мій погляд, недостатньо обґрунтованим. Що це за нові центри, і чому вони сильніші ніж ті, що були в зразках до лужної обробки? Як це доведено?
5. Незрозумілою є фраза про те що, «найвищу ефективність у тампонуванні внутрішньокристалічного об'єму цеоліту продемонстрував н-декан, що пояснено найбільшою серед випробуваних вуглеводнів відповідністю довжини його молекули параметрам пористої структури цеоліту MFI». Про яку відповідність йде мова?
6. Ідея про те, що «оскільки одним з основних продуктів метилування толуолу в бічний ланцюг є етилбензол, і він утворюється у цій реакції у значних кількостях, закономірно вважати саме подальше перетворення етилбензолу джерелом формування коксовых відкладень на основних катализаторах, які не містять БКЦ» видається недостатньо обґрунтованою, приймаючи до уваги очікувану вищу реакційну здатність стиролу.

Автореферат дисертації як і опубліковані за темою дисертації статті досить повно передають зміст дисертаційної роботи.

Загалом, дисертаційна робота добре оформлена, написана гарною українською мовою, викладення матеріалу зроблено чітко і ясно, практично відсутні стилістичні і граматичні помилки.

Зазначені недоліки та зауваження не мають принципового значення, оцінюючи роботу в цілому, можна констатувати, що дисертаційна робота О.П. Пертко **«Модифікування зовнішньої поверхні цеолітів як фактор впливу на дезактивацію основного катализатора та селективність у перетвореннях вуглеводнів»**, є завершеним науковим дослідженням,

характеризується актуальністю, має значне теоретичне і практичне значення. За об'ємом експериментальних досліджень, вагомістю результатів, оригінальними експериментальними підходами а також рівнем обговорення наукових результатів робота повністю відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12 та 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. до кандидатських дисертацій, а її автор, Пертко Олександра Петрівна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук зі спеціальності 02.00.13 – нафтохімія та вуглемісті.

Старший науковий співробітник  
відділу пористих речовин та матеріалів  
Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського  
НАН України  
кандидат хімічних наук

О.В. Швець

