

ОТЗЫВ

Официального оппонента доктора химических наук Л.М. Кустова на диссертационную работу Артамоновой Валерии Андреевны «Синтез и каталитические свойства цеолитов структурного типа MEL», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Актуальность темы

Химия цеолитов продолжает оставаться актуальным направлением исследований и разработок в связи с широким спектром применения цеолитов различных структурных типов в катализе, процессах разделения и др. Разработка новых методов синтеза цеолитов особенно важна для создания отечественной базы их производства и дальнейшего применения в процессах переработки нефти, газа и возобновляемого сырья. Цеолит типа MEL не производится в промышленном масштабе, но может оказаться перспективным в ряде процессов нефтехимии.

Целью диссертационной работы является синтез цеолитов структурного типа MEL с малым размером кристаллов, что может обеспечить направленное регулирование их физико-химических и каталитических свойств в процессах олигомеризации бутиленов и гидроконверсии нефтяных фракций.

Научная новизна исследования и полученных результатов

В работе разработаны новые методы синтеза цеолита типа MEL: гидротермальный способ и парофазный способ синтеза мелкодисперсного цеолита MEL с высокой фазовой чистотой с микронными и субмикронными размерами кристаллов. Найдены оптимальные условия синтеза, в том числе мольные соотношения компонентов реакционной смеси, количество стадий, длительность кристаллизации и температура, позволяющие направленно регулировать текстуру и морфологию цеолита MEL. Впервые проведено сравнение этих двух методов и выявлены их достоинства и недостатки.

Цеолиты MEL изучены в процессе олигомеризации бутан-бутиленовой фракции в каталитической установке проточного типа, найдены оптимальные условия процесса и оптимальная композиция катализатора.

Изучены закономерности в каталитических свойствах модифицированных платиной цеолитов MEL в процессе гидроконверсии н-гексадекана в каталитической установке проточного типа. Установлено, что активность катализаторы на основе цеолита MEL не уступает активности цеолита MFI при более высокой стабильности цеолита MEL в процессе олигомеризации бутиленов в сравнении с цеолитом MFI.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы связана, прежде всего, с разработкой новых методов синтеза цеолита MEL, оптимизацией условий процессов его получения, которые позволяют контролировать размер кристаллов и кислотные свойства получаемых цеолитов. Кроме того, на основе цеолита MEL разработаны эффективные катализаторы олигомеризации бутиленов и гидроконверсии н-гексадекана, не уступающие по своей активности промышленным катализаторам на базе цеолита MFI.

Содержание диссертационной работы

Во введении дается краткая оценка современного состояния исследований в области решаемой научной проблемы, обоснование необходимости проведения исследований по теме диссертационной работы. Обоснованы актуальность и новизна темы, ее практическая ценность, указаны области применения результатов работы, перечислены основные цели и задачи исследования.

В первой главе (обзор научной литературы) проведен анализ состояния решаемой проблемы на сегодняшний день, даны сведения о методах синтеза, структуре, кислотных и каталитических свойствах и возможных областях применения цеолита MEL, указаны направления решения поставленных в работе задач.

Во второй главе работы описываются методики приготовления различных

образцов цеолита MEL методами гидротермальной и парофазной кристаллизации, методы их физико-химического исследования (рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, ИК-спектроскопия адсорбированных молекул-зондов (пиридина и 2,6-ди-трет-бутилпиродина).

В третьей главе обсуждаются состав и строение полученных цеолитов. Важным результатом работы является выявление отличий, в том числе преимуществ того или иного используемого метода синтеза при контроле кристалличности получаемых образцов. Так установлено, что проведение гидротермального синтеза в одну стадию приводит к смеси двух цеолитов (MEL, MFI), тогда как двухстадийная кристаллизация позволяет получать чистую фазу цеолита MEL, а также уменьшению размеров кристаллитов. Показано, что метод парофазной кристаллизации имеет значительные технологические преимущества в сравнении с методом гидротермального синтеза. Особую ценность имеют данные, полученные при исследовании каталитической активности цеолитов MEL и их сравнение с цеолитом MFI. Установлено, что по активности в обеих реакциях эти цеолиты сопоставимы, однако, имеются и отличия, например, в продуктах олигомеризации на цеолитах MEL преобладают первичные продукты олигомеризации - димеры C8, тогда как на коммерческом образце цеолита наблюдается более широкое распределение продуктов.

В заключительной части работы сформулированы основные выводы и приведен обширный список литературы (123 источника).

Степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, использованием современных химических и физико-химических методов для установления структуры и свойств цеолита MEL (методы рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентного анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов (пиридина и 2,6-ди-трет-

бутилпиридина)), а также публикациями в рецензируемых журналах и обсуждением на международных и российских научных конференциях.

Замечания и рекомендации по работе:

1. Автор ставит одной из целей своей работы разработку катализаторов для процесса гидроконверсии нефтяных фракций. Однако, н-гексадекан, используемый в исследовании, - лишь приблизительная модель состава нефтяных фракций. Лучше в формулировке цели указать «для процесса гидроконверсии углеводородов нормального строения на примере н-гексадекана».
2. Наличие дополнительных полос в ИК-спектре адсорбированных оснований не может «говорить о наличии шестикоординированного внеращёточного алюминия», хотя не исключает его наличия.
3. В автореферате следовало бы указать объемную скорость сырья для процесса гидрокрекинга н-гексадекана.
4. Желательно было бы исследовать электронное состояние и дисперсность платины в изучаемых катализаторах, например, по ИК спектрам адсорбированного CO.
5. В распределениях продуктов гидрокрекинга присутствуют продукты C3-C13. Означает ли это отсутствие продуктов C1-C2 и C14-C15?
6. Имеются мелкие замечания технического характера: 1) Не следует использовать выражения типа «Исследования по влиянию...», более приемлем вариант «Исследования влияния...». 2) На с. 24 дана ссылка на Рис. 1.20, хотя, видимо, имеется в виду Рис. 1.13. Также на с. 45 вместо Рис. 1.28 дана ссылка на Рис. 1.35, а на с. 72 вместо рис. 3.7 дана ссылка на рис. 3.6. В тексте нет ссылки на рис. 3.27. На с. 93 табл. 23.13 по ошибке названа табл. 4.13.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не умаляют общего положительного впечатления от рассматриваемой диссертационной работы, как о законченной работе, выполненной на современном научно-техническом уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные положения диссертационной работы отражены в опубликованных работах. Непосредственно по теме диссертационной работы опубликованы 5 работ, в том числе в высокорейтинговых изданиях, индексируемых в международных базах данных.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание диссертационной работы и достигнутые результаты.

Диссертационная работа Артамоновой Валерии Андреевны «Синтез и каталитические свойства цеолитов структурного типа MEL», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия, представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой получены сведения с использованием современных теоретических и экспериментальных методов исследования цеолитов.

Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

Работа соответствует специальности 1.4.4 «Физическая химия» (химические науки), а именно следующим ее направлениям: макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация; связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции; физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Считаю, что диссертационная работа Артамоновой Валерии Андреевны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4. – Физическая химия, а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова,

диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

Таким образом, соискатель Артамонова Валерия Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Официальный оппонент

Кустов Леонид Модестович

Доктор химических наук, профессор,

Специальность 02.00.15 – Кинетика и катализ

Заведующий лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов №14 ИОХ РАН

Л.М. Кустов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук».

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47 Тел.: +7 499 137-29-44, Факс: +7 499 135-53-28

Электронная почта: lmk@ioc.ac.ru, secretary@ioc.ac.ru

28 октября 2023 г.

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись зав. Лаб., проф. д.х.н., Кустова Л.М. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И.К. Коршевец