

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание учёной степени
кандидата химических наук Артамоновой Валерии Андреевны
на тему: «Синтез и каталитические свойства цеолитов
структурного типа MEL»,
по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Актуальность темы диссертации

В работе рассматриваются особенности синтеза цеолита MEL. Указанный цеолит относится, как и цеолит MFI, к структурному семейству пентасилов. Цеолиты имеют близкие молекулярно-ситовые свойства и отличаются формой каналов. При этом оба цеолита могут быть использованы в качестве компонентов катализаторов в различных процессах нефтепереработки и нефтехимии. В некоторых процессах отмечается превосходство цеолита MEL над MFI в качестве катализатора, например, в процессах пиролиза тяжёлых остатков нефти, конверсии метанола в лёгкие олефины и бензин, дегидратации глицерина до акролеина. Таким образом, цеолит MEL может стать альтернативой цеолиту MFI в каталитических превращениях или составить основу для катализаторов новых процессов. Важно отметить, что в работе продемонстрированы особенности синтеза фазовочистых цеолитов MEL, необходимых для производства высокоэффективных катализаторов значимых процессов нефтепереработки и нефтехимии. Актуальность данной работы не вызывает сомнений.

Содержание и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, а также списка цитируемой литературы. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 78 рисунков, 30 таблиц. Список цитируемой литературы включает в себя 123 работы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель исследования, обозначены решаемые задачи, обсуждены научная новизна и практическая значимость получаемых результатов. Целью исследования является разработка новых методов синтеза фазовочистых цеолитов MEL с малым размером кристаллов, обеспечивающих направленное регулирование их физико-

химических и каталитических свойств в процессах олигомеризации бутиленов и гидроконверсии нефтяных фракций.

Первая глава содержит литературный обзор, в котором описаны особенности кристаллической структуры цеолита типа MEL, методы синтеза указанного цеолита и типичные каталитические свойства получаемых образцов. Особое внимание уделено способам получения образцов цеолита с различным размером кристаллов и применению цеолита типа MEL в качестве катализаторов процессов гидроконверсии n-алканов и олигомеризации олефинов.

Во второй главе представлено подробное описание методик гидротермальной и парофазной кристаллизации цеолитов MEL и их пост-синтетической обработки, методики физико-химического и каталитического исследования полученных катализаторов. Следует отметить, что при исследовании образцов использовано большое количество современного оборудования.

В третьей главе представлены и обсуждены полученные при выполнении работы результаты. Глава включает в себя два подраздела, в которых описаны особенности синтеза цеолитов MEL методами гидротермальной и парофазной кристаллизации и их каталитические свойства в реакциях олигомеризации бутан-бутиленовой фракции и гидроконверсии n-гексадекана. Полученные результаты охарактеризованы большим количеством современных инструментальных физико-химических методов исследования. Физико-химические свойства полученных цеолитов изучали методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбции азота, а также методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов (пиридина и 2,6-ди-трет-бутилпиридина). Диссертация отражает последовательное описание решения задач и достижения поставленной цели.

Степень обоснованности положений, выносимых на защиту, научных выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна

Обоснованность выносимых на защиту положений и сформулированных в диссертации научных выводов определяется исчерпывающим объёмом

экспериментального материала, полученного автором, а также глубоким анализом материала с учётом данных, представленных в ранее опубликованных в научных публикациях. Достоверность результатов работы обусловлена тщательной подготовкой и выполнением экспериментов, применением комплекса современных физико-химических методов исследования, а также сравнением полученных результатов с литературными данными. Результаты работы выносились на открытое обсуждение в научном сообществе и опубликованы в рецензируемых российских и международных периодических изданиях.

Разработаны новые способы получения фазовочистых цеолитов MEL, основанные на двухстадийной гидротермальной кристаллизации и на парофазной кристаллизации в отсутствие свободной воды. Определены способы для регулирования размера кристаллов цеолита. Установлена зависимость кислотных свойств цеолита MEL от условий его приготовления. Достоверность и новизна полученных результатов не вызывает сомнений.

Практическая значимости и ценность

В работе предложен принципиально новый подход к кристаллизации цеолита MEL, который может быть внедрен на промышленном производстве. Способы кристаллизации, описанные в диссертации, позволяют получать фазовочистые цеолиты MEL высокого качества при эффективном использовании реагентов, в том числе минимальном расходе дорогостоящего темплата, сокращенном времени кристаллизации, а также отсутствии жидких отходов кристаллизации.

Публикации

Основное содержание работы в полной мере изложено в 5 печатных изданиях, в том числе в 4 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ, а также 1 патенте РФ. Основные результаты работы докладывались на российских и международных научных конференциях в рамках устных и стендовых сессий.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. В работе представлено два способа кристаллизации цеолита MEL: гидротермальный и парофазный. Автором отмечается, что парофазный метод синтеза имеет ряд преимуществ: более высокий выход продукта и

пониженный расход дорогостоящих реагентов. Указанные заключения подтверждены экспериментальными данными. При этом отмечается, что при синтезе цеолита MEL методом парофазной кристаллизации (ПФК-11) регистрируется повышенная в 2-3 раза концентрация кислотных центров Льюиса по сравнению с образцами, синтезированными гидротермальным методом (ГТК-5, ГТК-7). Также для образца ПФК-11 наблюдается повышенные значения $V_{\text{мезо}}$ и меньшие $V_{\text{микро}}$ и $S_{\text{микро}}$. Не могут ли указанные отличия для образцов ГТК-5, ГТК-7 и ПФК-11 указывать на образование значительного количества побочного продукта в случае синтеза цеолита MEL методом парофазной кристаллизации?

2. Причиной различия в скорости дезактивации образцов автором отмечена различная концентрация кислотных центров Бренстеда на поверхности цеолита. При этом не описано возможное влияние кислотных центров Льюиса на скорость дезактивации катализатора.
3. При описании Pt-содержащих катализаторов отсутствуют данные о дисперсности, состоянии, локализации частиц металла при нанесении на носитель. Отсутствует также информация о возможном влиянии свойств носителя на указанные характеристики и как следствие взаимосвязь состояния металла и каталитической активности.
4. При приготовлении образцов цеолита MEL методом парафазной кристаллизации (образцы ПФК-11, 12, 13) использованы промышленные образцы силикагеля. При этом указано, что основные отличия в свойствах заключаются в различной «реакционной способности». Из текста диссертации не ясно по каким параметрами оценивали реакционную способность силикагеля, а также что может быть причиной указанного различия.
5. При описании каталитических свойств автором часто используется понятие «эффективность катализатора». При этом в выводах не приводятся данные по активности и селективности катализатора.
6. При описании процесса дезактивации катализатора определяется изменение (падение) конверсии, а также значение выхода кокса. Для моделирования дезактивации используется ускоренная дезактивация при

повышенной температуре. Из текста диссертации не ясно как быстро происходит дезактивация катализатора. Также неоднозначно описано значение выхода кокса: «на сырьё» или «содержание кокса на катализаторе».

Важно отметить, что указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования и в основном имеют дискуссионный характер.

Заключение

Диссертационная работа Артамоновой Валерии Андреевны на тему: «Синтез и каталитические свойства цеолитов структурного типа MEL» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне.

В диссертации получены важные практические результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение важной задачи в области изучения закономерностей процессов синтеза новых цеолитных материалов. Работа содержит новые данные, внедрение которых внесет существенный вклад в развитие нефтепереработки и нефтехимии в Российской Федерации.

Диссертация Артамоновой Валерии Андреевны на тему: «Синтез и каталитические свойства цеолитов структурного типа MEL» отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4 – «Физическая химия», в том числе в работе определены термодинамические характеристики процессов на поверхности, установлены закономерности адсорбции на границе раздела фаз и формирование активных центров на таких поверхностях, а также показана связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания реакции. Диссертация соответствует критериям, определенным в пп.2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова», а также оформлена согласно требованиям «Положения о совете по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова».

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

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук, Заведующий отделом каталитических процессов Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал)

Потапенко Олег Валерьевич



«15» ноября 2023 г.

К

тс

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
05.17.07 - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Адрес места работы:

644040, г.Омск, ул. Нефтезаводская, д.54,

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

Тел.: +7-381-2-67-33-32, potap@ihcp.ru

Подпись Потапенко О.В. заверяю,

Учёный секретарь ЦНХТ ИК СО РАН, к.х.н.

— А.В. Сырьева

