

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Артамоновой Валерии Андреевны
на тему: «Синтез и катализитические свойства цеолитов
структурного типа MEL», по специальности

1.4.4—Физическая химия

1. Актуальность работы

Цеолит MEL (ZSM-11) имеет кристаллическую структуру и размеры каналов, близкие к цеолиту структурного типа MFI (ZSM-5), однако такого распространения в катализе, как цеолит MFI не получил. Это связано со сложностью его синтеза, поскольку в процессе образования зародышей цеолита фаза MFI образуется раньше фазы MEL, в результате чего в конечном материале, наряду с цеолитом MEL присутствует фаза цеолита MFI. Успешное применение цеолита MEL в различных катализитических процессах (превращение спиртов C1-C4, алкилирование и трансалкилирование аренов, метилирование бензола метаном, олигомеризация легких олефинов, гидроконверсия н-алканов), в ряде которых он показал преимущество над цеолитом MFI, диктует необходимость разработки эффективного способа получения фазочистого цеолита MEL.

В связи с этим, диссертационная работа Артамоновой В. А., направленная на разработку новых методов получения цеолитов структурного типа MEL высокой фазовой чистоты с физико-химическими параметрами, необходимыми для создания высокоэффективных, селективных и стабильных гетерогенных катализаторов процессов олигомеризации бутиленов и гидроконверсии нефтяных фракций, несомненно является актуальной и важной.

2. Достоверность результатов и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Представленные в диссертации Артамоновой В.А. результаты, научные положения, выводы и обобщения являются достоверными и обоснованными.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием сертифицированных реактивов и материалов, современных средств и методов проведения исследований: рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов (пиридина и 2,6-ди-трет-бутилпиродина); воспроизводимостью экспериментальных данных.

Выводы и рекомендации, сделанные автором, подкреплены фактическими результатами, приведенными в таблицах и рисунках, логично вытекают из полученных результатов.

3. Научная новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций

Автором разработаны новые способы получения фазочистых цеолитов MEL с помощью двухстадийной гидротермальной кристаллизации (ГТК) и парофазной кристаллизации (ПФК). Метод двухстадийной гидротермальной кристаллизации позволяет получать фазочистый цеолит MEL с иерархической (микро-мезо) пористой структурой в виде агрегатов размера 1,5-2 мкм, а также в виде изолированных кристаллов размерами 200-300 нм; одностадийный парофазный способ - кристаллы цеолита MEL размерами 0,1-3 мкм. Выявлен основной параметр состава реакционной смеси, используемой в гидротермальной кристаллизации, который влияет на размер и морфологию кристаллов цеолитов - мольное соотношение OH^-/SiO_2 , с увеличением которого наблюдается уменьшение размера кристаллов. Установлено, что основным параметром, определяющим размер кристаллов в парофазном синтезе, является остаточная влажность прекурсора.

Установлено, что способ кристаллизации и условия синтеза позволяют регулировать распределение кислотных центров по кристаллу цеолита MEL.

Показана высокая активность разработанных катализаторов в процессе олигомеризации бутиленов (цеолит MEL), а также в процессе гидроконверсии н-гексадекана (Pt-содержащий цеолит MEL). Новые катализаторы на основе цеолита MEL по активности в указанных процессах не уступают цеолиту MFI, при этом в олигомеризации цеолит MEL значительно стабильнее цеолита MFI.

4. Практическая значимость полученных автором результатов

Артамоновой В.А. разработан принципиально новый подход к синтезу цеолита MEL с высокой фазовой чистотой и иерархической пористой структурой, который может быть внедрен на промышленных каталитических производствах. Предложенный способ парофазной кристаллизации позволяет получать фазочистые цеолиты MEL высокого качества и обладает рядом существенных технологических преимуществ по сравнению с традиционной гидротермальной технологией: эффективное использование реагентов, минимальный расход дорогостоящего темплата, сокращенное время кристаллизации, а также отсутствие жидких отходов кристаллизации и, как следствие, снижение энергозатрат.

5. Подтверждение опубликования основных результатов диссертационной работы в научных изданиях

Материал диссертации полно представлен в 4 статьях в рецензируемых российских журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности 1.4.4 – «физическая химия» (химические науки), тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Результаты работы защищены одним патентом на изобретения РФ.

6. Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа Артамоновой В.А. полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям. Материал изложен автором логично и грамотно на 128 страницах, работа содержит 78 рисунков, 30 таблиц и список литературы из 123 наименований.

Во **введении** автором обоснована актуальность выбранного направления исследования, определены цель и задачи работы, сформулирована научная новизна и практическая значимость результатов .

В **литературном обзоре** рассмотрена структура цеолита MEL, отмечена сложность идентификация фазочистого цеолита MEL с помощью рентгеновской дифракции, проанализированы известные методы его синтеза гидротермальной и парофазной кристаллизацией с использованием различных темплатов и затравок, влияние условий синтеза на морфологию, текстуру, степень кристалличности получаемых материалов.

Детально проанализировано использование цеолита MEL в различных каталитических процессах: в превращениях спиртов C1-C4, алкилирования толуола изопропиловым спиртом, алкилирования п-ксилола метанолом, алкилирования и диспропорционирования аренов, олигомеризации легких олефинов, гидроконверсии н-алканов.

В **экспериментальной части** (глава 2) приведены объекты и методы, использованные автором. Один из разделов посвящен синтезу цеолитов MEL путем гидротермальной и парофазной кристаллизации. Описаны методики химического и физико-химического исследования образцов цеолитов, и их каталитических испытаний в олигомеризации бутан-бутеновой фракции и гидроконверсии н-гексадекана.

В главе 3 приведены **результаты исследований и их обсуждение**.

При сравнении двух методов синтеза цеолита MEL (включающих одно- и двухстадийную гидротермальную кристаллизацию) автором подтверждены литературные данные о том, что одностадийная гидротермальная кристаллизация не приводит к получению цеолита MEL с высокой фазовой чистотой. Детальное изучение процесса двухстадийной кристаллизации, в

ходе которого было исследовано влияние различных параметров синтеза на получение цеолитов MEL, позволило Артамоновой В.А. разработать новый способ гидротермального синтеза цеолита MEL высокой фазовой чистоты (защищен патентом на изобретение РФ). Большим достоинством разработанного способа является получение материала с иерархической (микро-мезо) пористой структурой, что, в случае использования его в качестве катализатора, позволяет уменьшить диффузионные ограничения, создаваемые микропористым цеолитным каркасом для молекул реагирующих веществ и продуктов реакции, и увеличить стабильность работы катализатора. Кроме того, найдены такие условия синтеза цеолита MEL, которые позволяют регулировать размер образующихся кристаллов: для получения иерархического цеолита MEL в виде агрегатов размерами 1,5-2 мкм требуется соотношение $\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0,06$, а для формирования изолированных нанокристаллов MEL с размерами 200-300 нм – $\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0,2$. Автор выяснила, что размер и морфологию кристаллов в первую очередь определяет соотношение OH^-/SiO_2 в реакционной смеси.

Помимо способа гидротермального синтеза цеолита MEL, основанного на двухстадийной кристаллизации, Артамоновой В.А. разработан одностадийный способ парофазной кристаллизации фазовоочистого цеолита MEL с размерами кристаллов 100-300 нм, что позволяет расширить область получения указанного цеолита. Найдены параметры синтеза: состав пропиточного раствора $(0,03\text{-}0,06)\text{Na}_2\text{O}:1\text{SiO}_2:0,014\text{Al}_2\text{O}_3:(0,03\text{-}0,06)\text{TBAOH}:2,8\text{H}_2\text{O}$, остаточная влажность прекурсора 15-42 %, 150 °C в течение 24-48 ч. Показано, что изменения количество щёлочи, остаточную влажность прекурсора, тип силикагеля и введение низкотемпературной стадии, можно варьировать размеры кристаллов с 3-5 мкм до 0,1-0,3 мкм.

Автор отмечает, что по сравнению с гидротермальной кристаллизацией, парофазная кристаллизация позволяет увеличить выход цеолита MEL на 20 %, увеличить загрузку кристаллизатора в 3 раза, снизить

расход дорогостоящего темплата в 3 раза, и уменьшить время кристаллизации с 48 ч до 24 ч.

Интересно, что способ и параметры кристаллизации позволяют направленно регулировать тип кислотных центров цеолитов MEL, их количество и распределение по кристаллу цеолита. Согласно данным, полученным методом ИК-спектроскопии молекул-зондов, для трёх изученных образцов MEL (образцы ГТК-5 и ГТК-7 – синтезированы гидротермальным способом с размером кристаллов 0,2-0,3 и 1,5-2 мкм, и образец ПФК-11 - синтезирован парофазным способом, с размером кристаллов 0,1-0,3 мкм) концентрация БКЦ практически одинаковая, в то время как концентрация БКЦ на внешней поверхности отличается: она максимальна на образце ГТК-7 (7,2 мкмоль/г), и минимальна – на образце ГТК-5 (3,8 мкмоль/г). Различие, как полагает автор, обусловлено более высокой концентрацией алюминия в приповерхностном слое образца ГТК-7. Изменение метода синтеза цеолита (переход с гидротермальной кристаллизации на парофазную) влияет на количество и природу кислотных центров: концентрация кислотных центров на образце ПФК-11 существенно выше, чем на образцах ГТК-5 и ГТК-7 за счет появления значительного количества льюисовских кислотных центров. Высказано предположение, что высокая концентрация ЛКЦ обусловлена наличием внушереточного алюминия.

Синтезированные образцы фазочистого цеолита MEL испытаны в качестве катализаторов в процессах олигомеризации бутан-бутеновой фракции (ББФ) и гидроконверсии н-гексадекана.

Установлено, что в процессе олигомеризации ББФ более эффективны нанокристаллические цеолиты MEL, синтезированные парофазным способом. Катализатор ПФК-11 показал высокую начальную конверсию (98%). После стадии ускоренной дезактивации падение конверсии на нем составило 6 %, а содержание кокса 17%. Экспериментально показано, что на традиционно используемом в данном процессе цеолите MFI после стадии

ускоренной дезактивации падение конверсии составило 16 %, а содержание кокса – 21%. При сравнении состава продуктов олигомеризации видно, что на цеолите MFI более интенсивно идут реакции крекинга образовавшихся олигомеров, продукты которых тоже дают олигомеры. Количество последних на цеолите MFI достигает 76%, на образце ПФК-11 – несколько ниже, 68%.

В процессе гидроконверсии н-гексадекана самую высокую активность проявляет модифицированный Pt цеолит ПФК-11 (Pt-ПФК-1), конверсия н-гексадекана на нем достигает 98%, что выше, чем на образце Pt-MFI (74 %). Основной процесс, протекающий на обоих образцах – крекинг, селективность по продуктам крекинга составляет 98% на цеолите Pt-ПФК-1 и 82% на цеолите Pt-MFI.

В заключительном разделе автором сформулированы основные результаты и выводы.

Общее содержание работы и все основные выводы в полной мере отражены в автореферате, который выдержан по форме и объему, аккуратно оформлен.

7. Замечания по диссертационной работе и автореферату диссертации

По написанной работе принципиальных замечаний нет, хотя при прочтении возник ряд вопросов:

- 1) Что происходит с шариками силикагеля при парофазной кристаллизации: сохраняют они форму или превращаются в порошок? Если получали готовые образцы цеолита MEL в виде шариков, то в каком виде использовали их в катализическом эксперименте?
- 2) Почему при проведении теста на ускоренную дезактивацию: а) подачу метана осуществляли (стр.61-62) не одновременно с подачей сырья; б) в ходе опыта несколько раз меняли расход метана; в) не указано, проводилась ли подача метана под тем же давлением или

уже при атмосферном давлении; г) чем обусловлен выбор температуры 550 °С для второго этапа.

- 3) При проведении каталитических экспериментов был ли рассчитан массовый или мольный баланс? В работе не уточнено, как рассчитывали массовую селективность - с учетом коксообразования или нет?
- 4) На с.68 приведено выражение «коррозионное действие гидроксид-ионов». Что подразумевается под этим – процесс десилирирования, аморфизация или другое?
- 5) На рис. 3.6 (стр. 71) приведены изотермы адсорбции нескольких образцов, полученных методом гидротермальной кристаллизации. По-видимому, на рис. 3.6б допущена ошибка: приведена изотерма образца ГТК-5, а обсуждается явно образец ГТК-4.
- 6) На с.75 написано: «Как видно из данных таблиц 3.3 и 3.2, образцы ГТК-7 и ГТК-8 обладают теми же характеристиками пористой структуры, что и их аналоги ГТК-4 и ГТК-5...». Насколько корректно сравнивать фазочистые образцы (ГТК-7, ГТК-5) с образцами, представляющими собой смесь цеолитов MEL и MFI (ГТК-8, ГТК-4)?
- 7) В разделе 3.2.1. «Олигомеризация бутан-бутиленовой фракции» автор утверждает «Льюисовские кислотные центры в выбранных условиях каталитических испытаний в реакциях процесса олигомеризации не участвуют». Как это установили?
- 8) В схеме 3.32 превращения бутенов на цеолитных катализаторах указаны маршруты их превращения, в том числе крекинг олигомеров C₁₂₊. Подвергаются ли крекингу в изученных условиях исходное сырье и димеры бутенов?
- 9) При обсуждении результатов олигомеризации бутан-бутиленовой фракции автор не обсуждает селективность катализаторов, ссылаясь на то, что в условиях высокой конверсии это некорректно. На мой

взгляд, состав полученного продукта все-таки надо было привести. Это дало бы возможность понять интенсивность вторичных и побочных процессов, протекающих на каждом из образцов катализаторов, оценить как количество фракций димеров и тримеров бутенов, так и олигомеров более легких олефинов, в том числе фракцию С₃-С₇ и т.д.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования Артамоновой В.А.

В целом, диссертация Артамоновой В.А. «Синтез и каталитические свойства цеолитов структурного типа MEL» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном уровне.

Работа соответствует специальности 1.4.4. «Физическая химия» (химические науки), а именно следующим ее направлениям: «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»; «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции»; «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Заключение

Диссертация 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» (по химическим наукам), а также критериям, определенным 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 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:

доктор химических наук, доцент,
в.н.с. лаборатории приготовления катализаторов
Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
Григорьева Нелля Геннадьевна

Г Дата подписания

15.11.2025 г.

Контактные данные:

тел.: 7-

Специальность, по которой официальным оппонентом
зашита диссертация:

02.00.15 - Кинетика и катализ

Адрес места работы:

450075, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141,

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского
федерального исследовательского центра Российской академии наук

Тел. +7 (347) 284-27-50

e-mail: ink@anrb.ru

Подпись Григорьевой Н.Г. заверяю,

Ученый секретарь

ИНК УФИЦ РАН, к.х.н.

Кинзябаева З.С.

