

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата химических наук Бок Татьяны Олеговны

на тему: «Влияние механизма кристаллизации цеолита структурного

типа ВЕА на его физико-химические и каталитические свойства в

синтезе кумола»

по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Использование цеолитных катализаторов в процессах нефтеперерабатывающей промышленности, газо- и нефтехимии, а также органического синтеза в значительной мере стимулировала создание новых высокоэффективных каталитических систем на их основе. В настоящее время прогресс в области цеолитных катализаторов для процессов нефтеперерабатывающей промышленности, газо- и нефтехимии, а также органического синтеза в значительной мере определяется созданием новых высокоэффективных каталитических систем на их основе. Однако создание новых высокоэффективных катализаторов для многих процессов нефтепереработки и нефтехимии затруднено из-за отсутствия детальных сведений о механизме синтеза необходимых цеолитных материалов и методов направленного регулирования свойств в ходе синтеза. Цеолит со структурой ВЕА находит широкое применение в качестве катализатора в различных процессах, особое значение среди которых имеет процесс синтеза кумола. Несмотря на большое число работ, посвященных синтезу цеолита со структурой ВЕА, вопросы о механизме формирования его кристаллической структуры в ходе гидротермального синтеза до настоящего времени остаются предметом дискуссии.

В связи с этим данная работа, направленная на исследование механизма синтеза цеолита структурного типа ВЕА и поиск путей

направленного регулирования его физико-химических и каталитических свойств, несомненно является научно и практически важной задачей, актуальность которой не вызывает никаких сомнений.

Тема и содержание оппонируемой диссертационной работы соответствуют специальности 1.4.4. – Физическая химия, а именно следующим ее направлениям:

- теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Изучение строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования;
- установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях;
- макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, растворение и кристаллизация
- физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Целью работы является поиск рациональных путей регулирования физико-химических и каталитических свойств цеолита со структурой BEA на основе фундаментальных исследований механизма его кристаллизации, направленный на создание высокоэффективного катализатора процесса синтеза кумола.

Для достижения поставленной цели автор решал следующие задачи:

1. Исследование механизмов кристаллизации цеолита со структурой BEA, используя комплекс физико-химических методов, сочетающих подходы *in situ* и *ex situ*.
2. Определение влияния механизма кристаллизации на текстурные, морфологические и кислотные свойства цеолита структурного типа BEA.
3. Испытание цеолитов со структурой BEA, полученных разными способами, в процессе алкилирования бензола пропиленом и определение физико-

химических характеристик цеолита, необходимых для создания высокоэффективного катализатора синтеза кумола.

4. Разработка способа синтеза, обеспечивающего высокий выход цеолитов со структурой ВЕА с заданными физико-химическими и каталитическими свойствами.

5. Определение оптимального типа и содержания связующего для приготовления гранулированного катализатора процесса алкилирования бензола пропиленом.

6. Разработка на основе проведенных исследований способа получения высокоэффективного катализатора для процесса алкилирования бензола пропиленом на основе цеолита со структурой ВЕА и определение его эксплуатационных характеристик.

Методология и методы исследования, использованные автором в своей работе, находятся на самом передовом крае мировой науки. Автор использует практически все самые современные физико-химические методы исследования, существующие в мире. Более того, автор эффективно использует для изучения механизма кристаллизации цеолита со структурой ВЕА два подхода: *in situ* и *ex situ*. Мало где применяемый в настоящее время метод *in situ* проводился непосредственно в ходе синтеза методом спектроскопии ЯМР твердого тела на ядрах ^{29}Si , ^{27}Al , ^{13}C и ^{23}Na в ЯМР ячейке автоклавного типа.

Научная новизна

Впервые для исследования механизма синтеза цеолита со структурой ВЕА применен метод спектроскопии ЯМР твердого тела *in situ*. Показано, что метод дает уникальную информацию о динамике атомных ядер, входящих в состав реагентов, продуктов и интермедиатов, непосредственно в ходе гидротермального синтеза и открывает новые возможности для установления молекулярного механизма всех стадий синтеза, включая стадии гелеобразования, зарождения и роста цеолитных кристаллов. Применение

этого метода наряду с традиционным *ex situ* подходом позволило получить детальную информацию о кристаллизации цеолита со структурой ВЕА по жидкофазному и твердофазному механизмам, установить влияние механизма синтеза на физико-химические и каталитические свойства продукта и сделать вывод, что для получения высокоэффективных катализаторов синтеза кумола на основе цеолита со структурой ВЕА предпочтителен твердофазный механизм кристаллизации.

Предложен новый способ парофазной кристаллизации в отсутствие кристаллической затравки, позволяющий получать иерархические цеолиты структурного типа ВЕА с большим вкладом транспортных мезопор, равномерным распределением алюминия по кристаллу и высокой кислотностью. На основании полученных данных разработан высокоэффективный катализатор синтеза кумола на основе иерархического цеолита со структурой ВЕА, гранулированного с гидроксидом алюминия в качестве связующего.

Теоретическая значимость работы обусловлена тем, что полученные экспериментальные данные о механизмах формирования цеолита со структурой ВЕА в ходе гидротермальной и парофазной кристаллизации могут быть использованы для создания научных основ получения цеолита структурного типа ВЕА с необходимыми свойствами.

Практическая значимость полученных результатов обусловлена тем, что в работе предложена методика приготовления высокоэффективного катализатора на основе цеолита со структурой ВЕА, обеспечивающего выход продуктов алкилирования 99,4 мас.% и селективность по кумолу 91,2 мас.% при конверсии пропилена 100 %. Экспериментальные результаты исследований подтверждают возможность использования разработанных катализаторов для промышленного применения.

Достоверность результатов работы обусловлена тщательной подготовкой экспериментов и отработкой методик их проведения, применением комплекса современных физико-химических методов

исследования, а также сравнением полученных результатов с литературными данными.

Основное содержание работы в полной мере изложено в 9 печатных изданиях (общим объёмом 18 печатных листов), из них в 8 статьях в рецензируемых 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) и 1 патенте РФ. Основные результаты работы докладывались на российских и международных научных конференциях: Международные молодежные научные форумы «ЛОМО-НОСОВ» (Россия, Москва, 2016, 2017, 2019, 2020); VII, VIII и IX Всероссийские цеолитные конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Россия, Звенигород, 2015), (Россия, Уфа, 2018), (Россия, Грозный, 2021); XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (Россия, Звенигород, 2018); Юбилейная научная конференция ИНХС РАН - 85 лет (Россия, Москва, 2019); III Школа молодых ученых «Глубокая переработка углеводородного сырья: теоретические и прикладные аспекты» (Россия, Москва, 2019).

Личный вклад автора во всех публикациях и основной части проведенной работы является определяющим.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), заключения, списка использованных в работе сокращений и условных обозначений, а также списка цитируемой литературы. Работа изложена на 169 страницах машинописного текста, содержит 75 рисунков, 42 таблицы. Список цитируемой литературы включает 172 работы.

Я не буду перечислять содержание основных глав диссертационной работы, а остановлюсь сразу на ее достоинствах и недостатках.

Последовательность работы настолько продумана и качественно выстроена, что при ее прочтении возникает только чувство глубокого

удовлетворения от полученных результатов. Если даже при использовании какого-либо физико-химического метода для характеристики синтезированных образцов возникает некоторое противоречие с имеющимися литературными данными, автор тут же с помощью других методов показывает, почему это происходит.

Установлено, что:

- кристаллизация по жидкофазному механизму приводит к образованию поликристаллов, состоящих из плотно сросшихся нанокристаллитов, с неоднородным распределением Al и сравнительно низкой кислотностью;
- кристаллизация по твердофазному механизму способствует более полному включению Al в каркас цеолита, приводит к образованию агрегатов нанокристаллитов с иерархической пористой структурой, равномерным распределением Al и более высокой кислотностью;
- показано, что механизмом кристаллизации цеолита со структурой BEA можно управлять путем изменения порядка смешения реагентов в ходе приготовления реакционной смеси: введение источника кремния на начальных этапах приготовления реакционной смеси приводит к жидкофазному механизму, а на заключительных этапах - к твердофазной кристаллизации;
- установлено, что, варьируя состав затравочных кристаллов при парофазной кристаллизации, можно направленно регулировать текстурные и морфологические свойства цеолитов со структурой BEA: увеличение мольного отношения Si/Al в затравочных кристаллах способствует образованию агрегатов нанокристаллитов с высоким содержанием мезопор, а снижение этого отношения приводит к крупным поликристаллам, состоящим из плотно сросшихся нанокристаллитов;
- предложен новый способ парофазной кристаллизации в отсутствие зародышей, позволяющий получать иерархические цеолиты со структурой BEA с выходом до 90 %.

- показано, что в процессе алкилирования бензола пропиленом наиболее эффективны иерархические цеолиты со структурой BEA с равномерным распределением алюминия по кристаллу и высокой кислотностью;
- изучено влияние типа и содержания связующего на совокупность морфологических, текстурных, кислотных и каталитических свойств гранулированных катализаторов на основе цеолита структурного типа BEA. Найдено, что наилучшие показатели процесса достигнуты для катализатора, гранулированного с использованием гидроксида алюминия, оптимальное содержание которого в катализаторе составляет около 30 мас.%.
- предложен высокоэффективный катализатор синтеза кумола на основе цеолита со структурой BEA, полученного методом парофазной кристаллизации в отсутствие зародышей, обеспечивающий выход продуктов алкилирования 99,4 мас.% и селективность по кумолу 91,2 мас.% при конверсии пропилена 100 %. Такой катализатор был испытан в жидкофазном алкилировании бензола пропиленом в условиях, близких к промышленным

Комплексный подход, широкий спектр физико-химических и каталитических методов исследования, современная приборная база, знание технологий приготовления катализаторов и проведения каталитических процессов, позволили соискателю получить новые экспериментальные данные, обладающие несомненной научной новизной. Изложенные в работе данные надежны и достоверны, сделанные на их основе выводы и заключения обоснованы. Работа представляет собой целостную научную работу, в которой разработаны новые научно обоснованные технологические решения приготовления каталитических систем, внедрение которых внесет значительный вклад в развитие нефтехимической отрасли РФ.

Отдельная благодарность Татьяне Олеговне Бок за прекрасный русский язык. В работе практически отсутствуют грамматические, стилистические ошибки, а также случайные опечатки.

В качестве замечаний по диссертации можно отметить следующее:

Во-первых, практически все мои «придирки» относятся к литературному обзору, но скорее всего это «придирки» не к автору диссертации, а к авторам цитируемой литературы. Единственная фраза, которую, на мой взгляд, следовало бы поправить в литературном обзоре (с.31-32) – *«Одним из решений проблемы загрязнения окружающей среды, вызванного нефтехимической промышленностью, является уменьшение содержания ароматических соединений, в частности бензола, в нефтяных скважинах [79]»*, даже если в указанной ссылке написано именно так.

К результатам, описанным в основном содержании работы у меня тоже практически одно замечание:

В таблице 3.21 и последующем за ней тексте (с.127) указаны мольные соотношения TEAON/SiO₂ в серии ВЕА/ПФК(II)-ТЕАОН(X) равные 0, 0,1, 0,25 и 0,5. Скорее всего, значения 0,25 и 0,5 – это опечатки, т.к. в таблице 3.20 и последующем за ней тексте (с.126) написано, что при синтезе эти же соотношения использовались в интервале значений X = 0 – 0,1.

Указанные замечания абсолютно не снижают значимости диссертационного исследования. Диссертация Т.О. Бок на тему «Влияние механизма кристаллизации цеолита структурного типа ВЕА на его физико-химические и каталитические свойства в синтезе кумола» полностью отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует 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, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Татьяна Олеговна Бок заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

главный научный сотрудник

лаборатории каталитических превращений углеводородов,

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им.

Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Ечевский Геннадий Викторович



16 июня 2023 г.

Контактные данные:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.15 (1.4.14) – Кинетика и катализ

Адрес места работы:

630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5,

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им.

Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,

лаборатория каталитических превращений углеводородов

Тел.: +7(383) 330-87-67; e-mail: egv@catalysis.ru

Подпись сотрудника *Ечевского Геннадия Викторовича*

(достоверно!)

Зав. филиала отдела кадров Г.И. Лолотовкина

16.06.2023