

## **ОТЗЫВ официального оппонента**

**на диссертацию на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук Бок Татьяны Олеговны**

**на тему: «Влияние механизма кристаллизации цеолита структурного типа**

**BEA на его физико-химические и каталитические свойства в синтезе**

**кумола», по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»**

### **Актуальность темы диссертации**

Цеолитные материалы играют ключевую роль в процессах нефте- и газохимии, а также нефтеперерабатывающей промышленности и органического синтеза. Разработка новых высокоэффективных катализаторов, в т.ч. цеолитсодержащих, является одной из главных задач современной химической промышленности. При этом, для разработки цеолитных материалов с заданными свойствами необходимы сведения о механизмах их синтеза. К сожалению, данные об этих закономерностях и методах управления физико-химическими и каталитическими свойствами практически отсутствуют. Все это в полной мере обуславливает актуальность данной работы, направленной на исследование механизма синтеза цеолита структурного типа BEA и поиск путей направленного регулирования его физико-химических и каталитических свойств.

Цеолит со структурой BEA является одним из самых востребованных цеолитных материалов, обладает развитой системой пор с размерами 0,76\*0,64 нм и 0,55\*0,55 нм, высокой термической устойчивостью и значительной кислотностью. Благодаря широкому диапазону кислотных и текстурных свойств он находит широкое применение в различных процессах, в том числе в процессе синтеза кумола. Несмотря на большое число работ, посвященных синтезу цеолита структуры BEA, вопросы о механизме формирования его кристаллической структуры в ходе гидротермального синтеза до настоящего времени остаются предметом дискуссии. В научной литературе рассматриваются два основных альтернативных механизма: жидкофазный и твердофазный. При этом нет информации о влиянии механизма кристаллизации

цеолита на его текстурные, морфологические, кислотные и каталитические свойства. Знание механизма кристаллизации цеолита типа ВЕА позволит значительно расширить и упростить возможности синтеза цеолитных материалов с заданными свойствами.

### **Содержание и объем работы**

Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка используемой литературы из 172 наименований. Работа изложена на 169 страницах, содержит 42 таблицы и 75 рисунков.

**Во введении** приведено обоснование актуальности диссертационной работы, а также сформулированы цель и основные задачи исследования для ее достижения, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология работы, положения, выносимые на защиту, степень достоверности, информация об апробации результатов исследования и личный вклад соискателя.

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

**Первая глава** содержит литературный обзор, состоящий из двух разделов. В первом разделе рассмотрены свойства цеолитов структурного типа ВЕА, основные синтетические подходы для получения цеолитов со структурой ВЕА, а также применение цеолитов структурного типа ВЕА в различных процессах. Во втором разделе рассмотрены основные точки зрения на механизмы кристаллизации цеолитов и различные методы их исследования, в том числе применение спектроскопии ЯМР *in situ* для изучения синтеза цеолитов.

**Вторая глава** описывает методики гидротермальной и парофазной кристаллизации цеолитов со структурой ВЕА, методики пост-синтетической обработки, методики физико-химического и каталитического исследования

полученных материалов, а также методика проведения ЯМР *in situ* экспериментов.

Для исследования физико-химических характеристик катализаторов автор применял современные методы анализа. Для изучения механизма кристаллизации цеолита со структурой ВЕА применяли 2 подхода: *in situ* и *ex situ*. Исследования *in situ* проводили непосредственно в ходе синтеза методом спектроскопии ЯМР твердого тела на ядрах  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{23}\text{Na}$  в ЯМР ячейке автоклавного типа. *Ex situ* подход включал изучение структуры, текстуры и морфологии промежуточных продуктов кристаллизации, выделенных на разных этапах синтеза, комплексом физико-химических методов: рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии (ИКС), рентгенофлуоресцентного анализа (РФС), термогравиметрии и дифференциального термического анализа (ТГ-ДТА), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) и низкотемпературной адсорбции азота.

Физико-химические свойства продуктов кристаллизации изучали методами РФА, РФС, ИКС, ТГ-ДТА, СЭМ, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота, а также методами термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД  $\text{NH}_3$ ), ИКС адсорбированных молекул – зондов (пиридина, 2,6-дитретбутил-4-метилпиридина), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ртутной порометрии.

Каталитические свойства цеолитов со структурой ВЕА исследовали в процессе алкилирования бензола пропиленом на каталитической установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора.

**Третья глава** посвящена представлению и обсуждению результатов исследований.

Таким образом, диссертантом проведен значительный объем экспериментальных исследований по изучению механизмов кристаллизации цеолита типа ВЕА. Полученные материалы охарактеризованы широким набором физико-химических методов. Проведён большой объём каталитических

исследований по изучению влияния структуры-состава цеолита на селективность и активность процесса.

Диссертация отражает последовательное описание достижения поставленной цели и решения сформулированных научных задач, логичным завершением которого является разработка способа синтеза иерархических цеолитов типа ВЕА и высокоэффективного катализатора синтеза кумола на его основе.

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Обоснованность научных положений и рекомендаций, представленных в работе, определяется достаточным объемом надежного экспериментального материала, полученного автором, его глубоким анализом с опорой на опубликованные результаты исследований, проведением оценки корректности полученных выводов и зависимостей. 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. Результаты работы выносились на открытое обсуждение в научном сообществе и опубликованы в рецензируемых российских и международных периодических изданиях.

Результаты диссертации прошли апробацию на 10 научных российских и международных конференциях, опубликованы в 8 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и в 1 патенте РФ.

### **Научная новизна исследования.**

Диссертационная работа отвечает требованиям научной новизны, которая сформулирована следующими положениями:

1. 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 заключить, что для получения высокоэффективных катализаторов синтеза кумола на основе цеолита со структурой ВЕА предпочтителен твердофазный механизм кристаллизации.

2. 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. Полученный цеолит проявил высокую каталитическую активность и стабильность в процессе алкилирования бензола пропиленом. Найден оптимальный тип и содержание связующего компонента для приготовления гранулированного катализатора. На основании полученных данных разработан высокоэффективный катализатор синтеза кумола на основе иерархического цеолита со структурой ВЕА, гранулированного с гидроксидом алюминия в качестве связующего.

#### **Практическая значимость и ценность.**

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 %.

**Личный вклад соискателя.** Личный вклад автора заключался в сборе, систематизации и анализе научной литературы по тематике диссертационной работы, планировании и проведении синтетических исследований, изучении механизмов синтеза цеолита со структурой ВЕА, исследовании физико-химических и каталитических свойств конечных продуктов. Автором обобщены полученные результаты исследований, сформулированы выводы и подготовлены публикации по теме работы, проведена апробация результатов на российских и международных конференциях. В статьях, написанных с соавторами, вклад соискателя был определяющим.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 8 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и в 1 патенте РФ. Публикации автора отражают содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы.

#### **Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям**

Диссертация Бок Т.О. представляет собой законченную научно-квалификационную работу. В работе поставлена и успешно решена задача поиска рациональных путей регулирования физико-химических и каталитических свойств цеолита со структурой ВЕА на основе фундаментальных исследований механизма его кристаллизации, направленный на создание высокоэффективного катализатора процесса синтеза кумола. Материал диссертации по целям, задачам, методам и подходам, научной новизне и содержанию соответствует специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

В диссертационной работе использованы современные физико-химические методы исследования катализаторов, аналитическое оборудование и оборудование для проведения каталитических экспериментов. Результаты диссертации прошли апробацию на научных конференциях, и представлены в научных статьях в профильных журналах.

Изложение и оформление материалов исследования соответствует действующим стандартам и нормативной документации. Автореферат по структуре и содержанию дает полное представление о результатах, полученных в диссертационной работе.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие вопросы:

- 1) Чем обусловлено различие в положении и ширине сигналов в спектрах  $^{23}\text{Na}$  ЯМР ВМУ РС-I и РС-II?
- 2) При описании различия механизма кристаллизации из РС-I и РС-II используется термин «гидрогель». Есть ли отличие от «геля»?
- 3) Автор широко использует данные о кислотности, полученные методами ТПД  $\text{NH}_3$  и ИКС адсорбированных молекул-зондов. Возникает вопрос, почему не приводится сравнение концентрации кислотных центров, полученных различными методами? Как соотносятся наблюдаемые величины?
- 4) Каким образом проводилось исследование размеров кристаллов по данными СЭМ? По скольким снимкам/частицам проводилось определение? Каков характер распределения и средний размер частиц?
- 5) На снимках ПЭМ образцов ВЕА/ГТК(I) и ВЕА/ГТК(II) можно наблюдать различную ориентацию кристаллических решеток. Может ли это быть связано с различным соотношением полиморфов А и В?
- 6) Автор часто использует термин «иерархическая» относительно пористой структуры материалов, но кривые распределение пор по размеру не представлены. Каковы размеры мезопор полученных материалов? Как они могут быть связаны с меж частичными полостями? Оценивались ли размеры полостей методами микроскопии?
- 7) Почему при оценке равномерности распределения алюминия по кристаллу цеолита использовались данные по содержанию Al? Будет ли оценка более объективная, если использовать соотношение Si/Al? Какая область подвергалась анализу при исследовании частиц методом ПЭМ-ЭДС?

8) Можно ли оценить/разделить вклад кислотности и пористой структуры цеолита в повышение каталитической активности? Какой фактор является определяющим?

9) В части синтеза, напрашивается уточнение, как учитывалась доля потерь при прокаливании связующих, при приготовлении формованного цеолита? Какой концентрации использовались азотная кислота при гранулировании? Какое количество азотной кислоты применялось, указанный диапазон 5-10 % мас. слишком широкий для практического применения?

Отмеченные замечания не затрагивают принципиальных результатов и не влияют на общую высокую оценку рецензируемой работы.

### **Заключение**

Диссертационная работа Бок Татьяны Олеговны на тему: «Влияние механизма кристаллизации цеолита структурного типа ВЕА на его физико-химические и каталитические свойства в синтезе кумола» представляет собой законченную 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 цеолитных материалов. Работа содержит новые технологические решения, внедрение которых внесет существенный вклад в развитие нефтехимической и отрасли.

Диссертация 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 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

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

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук, доцент,  
руководитель Центра НИОКР «Катализаторы»,  
ООО "Газпромнефть - Промышленные Инновации",

Пимерзин Алексей Андреевич



«09» июня 2023 г.

Контактные данные:

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация: 02.00.13 – Нефтехимия

Адрес места работы:

197350, г. Санкт-Петербург, дорога в Каменку, д. 74, литера А,

ООО "Газпромнефть - Промышленные Инновации",

Центр НИОКР «Катализаторы»

Тел.: +7(812) 449-49-07 (доб. (061) 27330); e-mail: [Pimerzin.AA@gazprom-neft.ru](mailto:Pimerzin.AA@gazprom-neft.ru)

Подпись Пимерзина А.А. заверяю,

Руководитель по персоналу и организационному  
развитию ООО «Газпромнефть -  
Промышленные Инновации»



Голдырева Ю.Э.