

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу 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»**

Актуальность темы:

Актуальность представленного исследования, направленного на изучение механизма синтеза цеолита структурного типа ВЕА, поиск путей направленного регулирования его физико-химических и каталитических свойств определяется ключевой ролью цеолитных катализаторов в процессах нефтеперерабатывающей промышленности, газо и нефтехимии. К времени начала выполнения предпринятого исследования в литературе не было информации о влиянии механизма кристаллизации цеолита структурного типа ВЕА на его текстурные, морфологические, кислотные и каталитические свойства. В настоящей работе была предпринята успешная как показали полученные результаты попытка ответа на поставленные вопросы.

Содержание и объем работы:

Диссертационная работа «Влияние механизма кристаллизации цеолита структурного типа ВЕА на его физико-химические и каталитические свойства в синтезе кумола» состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), изложения и обсуждения полученных результатов (глава 3), заключения, включающего выводы, списка используемых сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, включающего 172 наименования. Материалы диссертационной работы изложены на 169 страницах, содержат 75 рисунков и 42 таблицы.

Во введении обоснованы актуальность работы, выбор объекта и методов его исследования, поставленные цели и задачи работы, описана научная новизна и практическая значимость работы.

Обзор литературы в главе 1 состоит из двух разделов, один из которых рассматривает свойства цеолитов структурного типа ВЕА, основные подходы к их синтезу и применение в различных процессах. Во втором разделе рассмотрены имеющиеся взгляды на механизмы кристаллизации цеолитов, а также методы исследования этих процессов, включая спектроскопию ЯМР *in situ*.

В главе 2 описаны методики кристаллизации цеолитов со структурой ВЕА, пост-синтетической обработки исследуемых образцов, физико-химических методов исследования получаемых материалов, включая выполнение ЯМР.

В главе 3 представлены и обсуждены результаты выполненных исследований процессов гидротермальной кристаллизации цеолита ВЕА, парофазной кристаллизации цеолита ВЕА, рассмотрено приготовление на основе цеолита ВЕА катализатора для процесса алкилирования бензола и его основные характеристики.

Методы исследования, использованные в работе, обеспечили реализацию двух подходов к изучению механизма рассматриваемых процессов *in situ* и *ex situ*. *In situ* исследования механизма в ходе синтеза методом спектроскопии ЯМР твердого тела на ядрах ^{29}Si , ^{27}Al , ^{13}C и ^{23}Na в специальной ячейке автоклавного типа и изучение структуры, текстуры и морфологии промежуточных продуктов кристаллизации, выделенных на разных этапах синтеза методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофлюоресцентного анализа, термогравиметрии и дифференциального термического анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и др. позволили получить наиболее полную и достоверную информацию о механизме синтеза цеолита со структурой ВЕА.

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

исследования, а также сравнением полученных результатов с литературными данными. Апробация полученных результатов проходила в ходе обсуждения в научном сообществе, при публикации материалов работы в рецензируемых российских и международных периодических изданиях.

Новизна исследований и ценность полученных результатов:

Среди новых и наиболее значимых результатов исследования можно выделить следующие:

1. Установлено, что механизм кристаллизации определяет текстурные, морфологические и кислотные свойства цеолитов структурного типа ВЕА: кристаллизация по жидкофазному механизму приводит к образованию поликристаллов с неоднородным распределением ионов алюминия и относительно низкой кислотностью в то время как кристаллизация по твердофазному механизму приводит к более полному включению ионов алюминия в каркас цеолита, с образованием агрегатов нанокристаллитов с иерархической структурой и более высокой кислотностью.
2. Показано, что механизмом кристаллизации цеолита со структурой ВЕА можно управлять при изменении порядка смешения реагентов: введение источника кремния на начальных этапах синтеза реализует жидкофазный механизм, а на заключительных этапах – твердофазный механизм кристаллизации.
3. Установлено, что в процессе алкилирования бензола пропиленом наиболее эффективны иерархические цеолиты со структурой ВЕА, что положено в основу полученного автором патента.

Теоретическая и практическая значимость работы, определяется полученными экспериментальными данными о механизмах формирования цеолита со структурой ВЕА в процессах гидротермальной и парофазной кристаллизации, которые могут быть использованы для создания научных основ получения цеолита структурного типа ВЕА с заданными свойствами.

Практическая значимость полученных результатов заключается в предложенной и апробированной методике приготовления высокоэффективного катализатора на основе цеолита со структурой ВЕА, обеспечивающего выход продуктов алкилирования 99,4 мас.%, селективность по кумолу 91,2 мас.% при конверсии пропилена 100%.

По работе имеются следующие **замечания и вопросы:**

1. Автор подчас весьма своеобразно соединяет экспериментальные точки на рисунках, хотя в пределах приведенных погрешностей они прекрасно линеализуются (рис.3.5, 3.9, 3.26, 3.41, 3.45, 3.48).
2. Чем обусловлено появление максимума на начальных участках кинетических кривых кристаллизации РС-II, построенных на основе данных ЯМР ^{29}Si in situ (рис.4а), автореферата диссертации?
3. Утверждение о том, что образец ВЕА/ГТК(25), несмотря на более высокую концентрацию кислотных центров, демонстрировал меньшую активность, чем образец ВЕА/ГТК(50) является чрезмерно категоричным (конверсия 81 и 82%). С.80.
4. Автор использует неудачную терминологию, говоря о «переходе мобильных силикатных фрагментов в более конденсированное состояние», с.97.

Указанные вопросы и замечания носят минорный характер и не оказывают влияния на общую **исключительно** высокую оценку диссертационного исследования. Автореферат и опубликованные статьи полно и точно отражают содержание работы, диссертация является **первоклассным** законченным научным исследованием, характеризующимся последовательностью и необходимой ясностью изложения научных результатов.

По материалам диссертационной работы Бок Т.О. опубликованы 8 статей (опубликованы в профильных отечественных и международных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по

специальности 1.4.4 – Физическая химия), получен патент РФ № 2737895 на изобретение «Способ получения нанокристаллического цеолита ВЕА (варианты) и полученный цеолит ВЕА (варианты)». Апробация на профильных российских и международных конференциях подтверждает высокий уровень выполненного исследования.

Проведенные исследования по объему выполненной работы, оригинальности, актуальности, достоверности, научной и практической значимости, **превышают** требования, установленные Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. – Физическая химия (по химическим наукам), а именно следующим ее направлениям «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая 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», а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация 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:

Доктор химических наук, заведующий кафедрой химической кинетики химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Мельников Михаил Яковлевич



01.06.2023

Контактные данные:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена

диссертация: 02.00.15 – кинетика и катализ

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет

Тел.: 8(495)9391814; e-mail: excite@chem.msu.ru

Подпись сотрудника МГУ им. М.В. Ломоносова

М.Я. Мельникова удостоверяю:

Личную п
ЗАВЕРЯ
Нач. от
хими

