

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Бок Татьяны Олеговны**
«Влияние механизма кристаллизации цеолита структурного типа ВЕА на его
физико-химические и каталитические свойства в синтезе кумола»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Актуальность темы работы. В настоящее время роль цеолитных катализаторов в процессах нефтепереработки и органического синтеза стала определяющей. Прогресс в создании новых каталитических систем на основе цеолитов разных классов сдерживается тем обстоятельством, что данные о механизме синтеза этих материалов и закономерностях формирования и направленного регулирования физико-химических и каталитических свойств часто носят фрагментарный характер. Цеолит со структурой типа ВЕА – один из наиболее востребованных цеолитных катализаторов, обладающий развитой системой пор определенного размера, значительной кислотностью и высокой термической устойчивостью. Механизм формирования его кристаллической структуры остается предметом научной дискуссии. Работа Бок Т.О. посвящена поиску путей направленного регулирования физико-химических и каталитических свойств цеолитного катализатора со структурой ВЕА на основе фундаментальных исследований механизма его кристаллизации в гидротермальных условиях и при парофазной кристаллизации. Для характеристики активности и селективности полученных образцов катализатора в работе выбрана реакция алкилирования бензола, которая лежит в основе соответствующего промышленного процесса синтеза кумола. Очевидно, что работа является актуальной и ориентированной на решение важной научно-технической проблемы.

Для достижения поставленной цели автор сформулировала шесть задач исследования (стр. 4), четыре положения, выносимых на защиту (стр. 6), и успешно реализовала их в рамках своей работы. Были использованы современные методы синтеза и исследования состава, структуры, морфологии и каталитических свойств полученных образцов катализаторов. Следует особо отметить *in situ* исследование гидротермальной кристаллизации образцов цеолитов РС-I и РС-II с использованием метода ЯМР по нескольким ядрам (^{29}Si , ^{27}Al , ^{13}C) и сравнение подходов *in situ* и *ex situ* при изучении процессов кристаллизации.

Основные результаты работы можно кратко представить следующим образом:

1) Установлено, каким образом механизм кристаллизации определяет формирование текстурных, морфологических и кислотных свойств цеолитов структурного типа ВЕА – как при жидкофазном, так и при твердофазном механизме.

2) Показано, как можно управлять процессом формирования кристаллической структуры цеолитов типа ВЕА при варьировании порядка смешения реагентов в ходе приготовления реакционной смеси.

3) Предложен новый способ парофазной кристаллизации цеолитов типа ВЕА в отсутствие зародышей, позволяющий получать материал с выходом до 90%. Установлено, каким образом можно реализовать высокое содержание мезопор в цеолитах. Показано, что для реакции алкилирования эффективны иерархические цеолиты ВЕА с равномерным распределением алюминия и высокой кислотностью.

4) Изучено влияние типа и количества связующего на формирование морфологических, текстурных, кислотных и каталитических свойств гранулированных катализаторов на основе цеолитов со структурой ВЕА. Найдено оптимальное содержание связующего при формировании гранул катализатора. Предложен эффективный катализатор синтеза кумола, полученный методом парофазной кристаллизации в отсутствие зародышей.

5) Установлены условия синтеза эффективных цеолитных катализаторов с иерархической системой пор, разработан новый катализатор для промышленной реакции алкилирования бензола пропиленом, получена опытная партия катализатора и проведены ее пилотные испытания на реакции алкилирования.

Важной и ценной частью работы следует считать сопоставление альтернативных способов получения цеолита ВЕА и результаты испытания катализатора, полученного на основе иерархического цеолита ВЕА, гранулированного с гидроксидом алюминия (разделы 3, 4 автореферата). Была продемонстрирована стабильная работа катализатора в течение 30 часов с высокой конверсией по пропилену (~100%) и селективностью по продукту (91,2%).

Замечания и вопросы по автореферату

1) Был проведен значительный объем экспериментальной работы по исследованию как гидротермальной кристаллизации (ГТК(I, II)), так и парофазной кристаллизации (ПФК) цеолита ВЕА. Предложены соответствующие механизмы кристаллизации. Сделан обоснованный выбор в пользу метода ПФК. Будут ли востребованы в дальнейшем очень интересные результаты, полученные при исследовании гидротермальной кристаллизации, и образцы катализаторов по методу ГТК, с практической точки зрения? Не окажутся ли катализаторы, полученные по методу ГТК (II), более стабильными при длительной работе (недели, месяцы), чем катализаторы, полученные по методу ПФК (II)?

2) Раздел 4 по приготовлению и испытанию катализатора на основе полученного цеолита ВЕА в реакции алкилирования бензола представлен в автореферате очень кратко. Результаты испытаний, очевидно, убедительны, но нет информации, на реакторе какого объема, при каких соотношениях, расходах реагентов и режимах проводили эти испытания.

Высказанные замечания не снижают положительной оценки диссертационной работы, выполненной на высоком научном и методическом уровне.

Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает. Грамотная постановка и интерпретация результатов кинетических экспериментов свидетельствует о хорошей базовой подготовке соискателя ученой степени. Результаты работы в достаточной степени представлены в 8 статьях в рецензируемых изданиях, входящих в международные базы данных WoS, Scopus, PSCI и доложены на профильных конференциях, получен 1 патент РФ на изобретение.

В заключении можно сделать вывод, что по своей актуальности, постановке задачи, новизне, объёму выполненных исследований, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Бок Т.О. соответствует требованиям к кандидатским диссертациям. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки) и критериям, определенным п.п. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», а её автор – **Бок Татьяна Олеговна** – заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по указанной специальности.

Главный научный сотрудник Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» Санкт-Петербургского горного университета,
доктор технических наук

ФШ

Шариков Феликс Юрьевич

« 13 » июня _____ 2023 г.

Sharikov_FYu@pers.spmi.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»
Почтовый адрес: 199106, г. Санкт-Петербург, линия 21-я В.О., дом 2.

Официальный сайт в сети Интернет: www.spmi.ru
e-mail: rectorat@spmi.ru Телефон: +7 (812) 328-82-00 Факс: (812) 327-73-59

Подпись Шарикова Феликса Юрьевича заверяю



Управление
производства и
информационно-менеджерского
оборота
Санкт-Петербургская
13 ИЮН 2023