

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук
Шкуропатова Александра Валентиновича
на тему: «Алкилирование бензола пропиленом на иерархических
цеолитах со структурой MWW»
по специальности 1.4.4 (02.00.04) – Физическая химия**

Диссертационная работа Шкуропатова А.В. посвящена разработке высокоэффективного катализатора алкилирования бензола пропиленом на основе цеолитов с иерархической структурой MWW. Использование цеолитов, обладающих открытой системой микро- и мезопор с расположенными в них кислотными центрами средней силы, позволяет снять диффузионные ограничения для молекул реагентов и продуктов реакции, и, таким образом, повысить активность катализатора и его селективность по кумолу. В свою очередь разработка методов направленного формирования требуемой пористой структуры и кислотных свойств цеолитных материалов предоставляет обширные перспективы для синтеза катализаторов современных крупнотоннажных гетерогенно-каталитических процессов, протекающих по карбокатионному механизму (каталитический крекинг, алкилирование ароматических углеводородов и спиртов, олигомеризация альфа-олефинов). В связи с вышеизложенным очевидны актуальность и практическое значение диссертационной работы Шкуропатова А.В.

Диссертантом проведены систематические исследования по влиянию условий гидротермального синтеза цеолита (источник кремния, температура, длительность), а также его постсинтетической рекристаллизации (химическая природа и концентрация основания) на параметры пористой структуры и кислотные характеристики получаемого материала. В работе синтезировано и исследовано большое количество образцов, в результате чего установлено, что рекристаллизация свежесинтезированной формы микро- и нанокристаллического цеолита MWW в водных растворах органических оснований (гидроксида тетраметиламмония и тетрапропиламмония) способствует возрастанию объема мезопор в 2,5–3,3 раза. При этом также увеличивается концентрация кислотных центров. Эти два фактора – снятие диффузионных ограничений и формирование

дополнительного количества активных центров – приводят к более высокой активности цеолитов с иерархической структурой по сравнению с исходным цеолитом MWW – конверсия пропилена возрастает на 10–30%. В дальнейшем разработанные цеолиты были использованы для синтеза высокопрочных гранулированных катализаторов алкилирования бензола. Для этого выполнены исследования по определению оптимального типа связующего. Сравнительные каталитические испытания показали, что разработанная система характеризуется более высокой селективностью по кумолу в процессе алкилирования бензола пропиленом при 200°C и 0,1 МПа по сравнению с базовым катализатором алкилирования на основе цеолита BEA, а также характеризуется большей стабильностью каталитических свойств. Стабильность работы катализатора на основе иерархического цеолита MWW также была продемонстрирована в ходе его пилотных испытаний при 180°C и 2,5 МПа в течение 120 ч.

Практическая значимость работы выражается в создании каталитических систем для селективного алкилирования бензола пропиленом. В то же время, полученные закономерности формирования кристаллической и пористой структуры, а также кислотных свойств цеолитов в условиях синтеза, рекристаллизации и термической обработки могут быть использованы при разработке методов приготовления цеолитов иерархической структуры для промышленно востребованных и перспективных процессов кислотного катализа.

Достоверность полученных результатов подтверждается широким спектром использованных физико-химических методов: рентгенофазовый анализ, малоугловая рентгеновская дифракция, термогравиметрический и дифференциальный термический анализы, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, термопрограммированная десорбция аммиака, твердотельный ядерно-магнитный резонанс. Достоверность результатов каталитических испытаний обеспечивалась применением автоматизированной каталитической установки, а также высокоточным хроматографическим и хроматомасс-спектрометрическим анализом.

Основные результаты диссертации изложены в 7 статьях в журналах, индексируемых в базах данных РИНЦ, Scopus и Web of Science. Кроме того,

по результатам работы получены 2 патента РФ на изобретение, что свидетельствует о ее высокой практической значимости.

По диссертационной работе возникли следующие вопросы и замечания.

1. Отсутствует раздел «Выводы из литобзора и постановка задачи исследования».
2. В экспериментальной части не указано, каким образом определяли удельную поверхность микропор, не приведено описание метода малоугловой рентгеновской дифракции, а также не указано, до каких размеров измельчали исходный силикагель. Не приведены диапазоны размеров микро- и мезопор.
3. В диссертационной работе делается акцент на том, что за счет формирования более крупных пор наблюдается увеличение активности в процессе алкилирования бензола пропиленом. Но при этом не приведены литературные, расчетные или экспериментальные данные об области протекания данного процесса алкилирования на исследуемых цеолитах.
4. В положениях, выносимых на защиту, следовало раскрыть эффект увеличения активности в результате формирования дополнительных мезопор и уменьшения размера кристалла.
5. Необходимо отметить краткость изложения материала в разделе «Обсуждение результатов». Например, на стр. 97, когда отмечается проблема высокого энергетического барьера для диффузии кумола через 10-членные ячейки, делается вывод о необходимости создания мезопористости. Затем идет переход к каталитическим свойствам рекристаллизованных образцов. В указанном случае следовало обосновать причину выбора метода рекристаллизации для создания мезопор. Также, в работе не приведены результаты кристаллизации наиболее активного цеолита – нанокристаллического H-MWW.
6. Не представлены характеристики бемита и гидроксида алюминия, которые были использованы в качестве связующего. В научной литературе оба из перечисленных веществ по умолчанию относят к кристаллическим соединениям. Вероятно, в диссертационной работе речь идет гелеобразном бемите (называемом «псевдобемитом» и отличающимся от традиционного бемита количеством структурной

воды), а также о свежесозданном гидроксиде алюминия, либо гидратированном рентгеноаморфном гидроксиде алюминия. Таким образом, использование терминов «бемит» и «гидроксид алюминия», а также отсутствие в работе их характеристик (например, данных РФА и ТГ-ДТГ) создает трудности в восприятии и анализе результатов.

7. В работе отсутствуют значения удельной поверхности в большинстве таблиц с параметрами пористой системы.
8. В автореферате и в подавляющем большинстве случаев в диссертации отсутствуют графики распределения объема пор по диаметрам. Выводы о распределении пор делаются только по форме изотермы адсорбции. Распределение пор по диаметрам было бы более наглядным.
9. Рисунок 12 в автореферате можно было не приводить, так как он не является новой схемой, предложенной автором на основании результатов проделанной работы.
10. По тексту автореферата и диссертации часто встречаются фразы, в которых не приведены конкретные числовые значения. Например, в выводах по работе не приведены параметры синтеза и рекристаллизации, текстурные и кислотные характеристики полученных образцов и их каталитические показатели. Во многих случаях не приведены числовые значения концентрации кислотных центров, а также их распределение по силе (слабым и сильным). Отсутствует сопоставление активности катализаторов в целевой и побочной реакциях с концентрацией данных центров. При этом по тексту автореферата и диссертации слабые и сильные кислотные центры упоминаются.
11. В работе не приведены условия формования катализаторов, а именно давление формования, которое оказывает определяющее влияние на формирование транспортных пор. Проводилась ли оптимизация данного параметра?
12. При расчете концентрации кислотных центров в пересчете на цеолитный компонент (последний столбец таблицы 3.15) не учитывалась кислотность оксида алюминия, приведенная в таблице 3.13.

Перечисленные замечания не снижают общей положительной оценки и значимости результатов диссертационной работы. Автореферат и публикации автора в полной мере соответствуют содержанию диссертации.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 (02.00.04) – «Физическая химия» (по химическим наукам), критериям, определенным пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова», а также оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Шкуропатов Александр Валентинович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 (02.00.04) – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИЛ «Промышленный катализ» Казанского (Приволжского) федерального университета

Бекмухамедов Гияз Эдуардович

«20» июня 2022 г.

Контактные данные:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.15 – Кинетика и катализ

Адрес места работы:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»