

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук

Цаплина Дмитрия Евгеньевича на тему:

**«Катализаторы на основе цеолита MTW: синтез и применение для
реакции изомеризации ароматических углеводородов»**

по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия»

Диссертационная работа Цаплина Д.Е. посвящена разработке цеолитных катализаторов реакций изомеризации и трансалкилирования алкилбензолов, а именно методов синтеза цеолитов со структурным типом MTW, методов их пост-синтетической модификации, а также и выявлению взаимосвязей между структурными свойствами полученных материалов и их каталитической активностью в процессах изомеризации м-ксилола и этилбензола, приводящих к получению п-ксилола, являющегося сырьем для получения терефталевой кислоты – полупродукта для производства одного из наиболее распространенных пластиков (полиэтилентерефталата, ПЭТ). Мировое производство ПЭТ составляет около 30 млн. т. в год. Потребность в нем имеет тенденцию к росту, что обусловлено, во-первых, биологической инертностью и инертностью к окружающей среде; во-вторых, возможностью вторичной переработки и использования в качестве сырья; и, наконец, наиболее высокой экологичностью, с точки зрения углеродного следа, из всех используемых в качестве тары для пищевых продуктов материалов. Однако содержание ксилолов в бензол-толуол-ксилольной нефтяной фракции не превышает 10 %, из которых п-ксилол составляет до 20%. Соотношение изомеров может быть изменено в пользу наиболее ценного п-ксилола с использованием запатентованного американской компанией Honeywell процесса UOP-Isomar или в результате реакций трансалкилирования ксилолов, толуола и триметилбензолов. Все эти превращения протекают при катализе цеолитами. В связи с этим, разработка методов синтеза новых цеолитных катализаторов со структурой MTW для реакций изомеризации и

трансалкилирования алкилбензолов, является *важной практической задачей*.

К сожалению, используемые в настоящее время, на ряде российских предприятий нефтехимической промышленности катализаторы на основе цеолитов со структурой MFI, запатентованы американской фирмой Honeywell, и, следовательно, попадают под санкционные ограничения. Для обеспечения технологической безопасности отечественной промышленности, а, следовательно, экономической безопасности страны, необходима разработка отечественных катализаторов для обсуждаемых нефтехимических процессов. Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что тема диссертационной работы Цаплина Д.Е., безусловно, является *актуальной*. Цель и задачи, сформулированные автором диссертационной работы, находятся в русле *передовых* направлений развития нефтехимии.

Рецензируемая диссертационная работа построена классическим образом и состоит из шести разделов: введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы, включающего 218 ссылки. Диссертация изложена на 134 страницах печатного текста и включает 45 рисунков и 11 таблиц.

Во введении дана постановка проблемы, определена цель, сформулированы задачи исследования, приведена краткая характеристика работы.

В главе «Литературный обзор» проведен глубокий анализ литературы по рассматриваемой проблеме. Список содержит работы, опубликованные начиная от начала 80-х годов прошлого века до настоящего времени, как в отечественных, так и в ведущих международных изданиях. Рассмотрены методы синтеза цеолитов со структурой MTW, методы получения иерархических цеолитов, различные подходы к формированию мезопор в цеолитах. Обсуждается применение цеолитных катализаторов в нефтехимических процессах, более подробно рассмотрены процессы изомеризации ксилолов. В заключение литературного обзора делается вывод

о перспективности цеолитных катализаторов на основе цеолита ZSM-12 в процессах изомеризации м-ксилола и этилбензола. В качестве замечания по литературному обзору можно отметить недостаточную степень обобщения литературных данных и чрезмерную детализацию отдельных примеров. Особенно это относится к разделу 2.5. «Применение в катализе» (стр.32-36), в котором перечислено большое количество примеров использования различных цеолитов и металлосодержащих катализаторов на их основе в различных реакциях нефтехимического синтеза без должного структурирования и анализа материала.

В следующей главе «Экспериментальная часть» приведены методики синтеза темплатов на основе алкилэтаноламинов, цеолитов ZSM-12 с использованием приготовленных темплатов, их пост-синтетической обработки, а также приготовления микро-мезопористых материалов с иерархической структурой; описаны методики физических исследований полученных материалов, каталитических экспериментов на установке проточного типа «УЛКАТ» с неподвижным слоем катализатора; приведены характеристики использованных реактивов и материалов. К недостатку этого раздела можно отнести отсутствие методики получения экструдированных катализаторов с указанием использованной аппаратуры и геометрических параметров полученных гранул.

Глава работы «Обсуждение результатов» является основной в данной диссертационной работе, она включает в себя результаты физико-химических исследований методами: РФА, РФЛА, низкотемпературной адсорбции азота, ТПД аммиака, ИК и ЯМР (на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si) спектроскопии, ПЭМ, РЭМ и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, приготовленных автором цеолитов со структурой MTW на основе новых темплатов (полученные: традиционным гидротермальным методом; с использованием микроволнового излучения, с применением пост-синтетической обработки), а также иерархических цеолитных микро-мезопористых композитных катализаторов со структурами ZSM-12/(HMS,

SBA-15, SBA-16, MCM-41, MCM-48) (получены: в ходе постсинтетической обработки цеолита ZSM-12; нанесением Pt на ZSM-12/MESO). Рассматриваются результаты испытаний цеолитов в качестве активных компонентов катализаторов процессе изомеризации м-ксилола, а микро-мезопористых композитов в гидропревращениях этилбензола.

В заключении суммируются результаты работы, подчеркивается перспективность и практическая значимость диссертационного исследования.

Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских съездах, симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 4 статьи, в том числе в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных диссертационным советом МГУ по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия», 5 патентов РФ на изобретение и 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Представленная работа характеризуется безусловной *новизной*, поскольку автором впервые на основе новых темплатов (солей алкилэтаноламмония) проведены синтезы и систематическое исследование цеолитов ZSM-12. Показано, что методика получения цеолита ZSM-12 с использованием микроволнового излучения позволяет в 10 раз снизить время кристаллизации по сравнению с традиционным методом гидротермального синтеза. Обнаружено, что в процессе изомеризации м-ксилола на катализаторах на основе цеолита ZSM-12 наибольшая селективность по п-ксилолу достигается благодаря большей длине кристаллов цеолита, а постсинтетическая обработка цеолита позволяет увеличить активность катализаторов. Синтез микро-мезопористых иерархических материалов со структурами ZSM-12/(HMS, SBA-15, SBA-16, MCM-41, MCM-48) также выполнен впервые. Установлено, что при изомеризации этилбензола на катализаторах с иерархической структурой на основе цеолита ZSM-12,

например, MTW/MCM-48, выход ксилолов выше, чем на традиционном цеолите MTW.

Положения, выносимые на защиту, в полной мере отражают основное содержание работы, следовательно, их можно признать ***аргументированными и обоснованными***. Следует отметить большой объем экспериментальных результатов, на основе которых базируются данные положения, мощные физическо-химические методы исследования катализаторов, хорошую технику измерения каталитических характеристик исследуемых процессов, а также корректную интерпретацию полученных результатов и сопоставление с самыми современными литературными данными, что обеспечивают ***надежность и достоверность*** научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Диссертация написана лаконичным научным языком. *Отметим, что текст диссертации содержит заметное количество стилистических и орфографических ошибок, а также несогласованных предложений.* Автореферат написан хорошим научным языком и отражает основное содержание диссертационной работы.

Диссертация Цаплина Д.Е., несомненно, представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи разработки новых методов синтеза цеолитов структурного типа MTW (микро- и микро-мезопористых) с применением в качестве темплатов четвертичных солей на основе алкилэтаноламинов, а также выявления взаимосвязи структурных свойств указанных цеолитов с активностью катализаторов на их основе в реакциях изомеризации м-ксилола и гидропревращений этилбензола. Решение этой задачи является важным для современного развития нефтехимической отрасли страны. Практическое значение работы подтверждает тот факт, что полученные в работе результаты легли в основу разработки технологии получения цеолита MTW на ЗАО «Нижегородские сорбенты».

В дополнение к вышеизложенным замечаниям, у оппонента имеются следующие вопросы и замечания относительно содержания и оформления работы.

1. Для надежной оценки перспектив практического применения разработанных цеолитных катализаторов в нефтехимии в работе не хватает сравнения, хотя бы по литературным данным, результатов их каталитических испытаний с результатами, получаемыми на промышленных катализаторах, например, на катализаторах изомеризации ксилолов компании Honeywell (UOP) на основе цеолитов ZSM-5.

2. Стр. 44, в разделе «Синтез образцов цеолита ZSM-12» имеется разъяснение: «Название образцов – ZSM-12-[OSDA], где OSDA – темплаты, примененные в процессе синтеза». Однако в таблице 3 «Синтезированные образцы цеолитов», стр. 54 и в дальнейшем тексте подобная номенклатура не используется, а образцы называются: MTW-OSDA.

3. В тексте диссертации встречается ряд аббревиатур, не являющихся общепринятыми, которым не дается расшифровка. Например, стр.51 – LHSV; стр. 86 – CTAB, стр. 88 – MESO и др.

3. Рисунок 26, стр. 65 – ИК спектры даются без указания на них обсуждаемых линий, причем масштаб наиболее обсуждаемой области 800-500 см^{-1} не позволяет обнаружить указанные в тексте различия.

4. Стр. 67, рисунок 27, на спектрах наблюдаются интенсивные полосы при 1445 см^{-1} , характерные для слабых льюисовских центров. Однако в тексте они не обсуждаются.

5. Стр. 83-84, рисунок 36 – обозначения на рисунке (А,Б,В) не соответствуют подписи к рисунку (А,В,С); а в тексте содержащем описание к рисункам Б и В (или В и С) и рассматривающем ЯМР спектры на ядрах ^{29}Si и спектры кросс-поляризации ^1H - ^{29}Si нет указаний какие именно спектры обсуждается, что затрудняет интерпретацию и понимание материала.

Диссертация «Катализаторы на основе цеолита MTW: синтез и применение для реакции изомеризации ароматических углеводородов» Цаплина Дмитрия Евгеньевича отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.13 – «нефтехимия» (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 приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Цаплин Дмитрий Евгеньевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент, профессор РАН,
директор ИХХТ СО РАН,

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

Таран Оксана Павловна

Дата: 03 мая 2022 г.

Контактные данные:

тел.: +7(391) 205-19-50, e-mail: taran.op@icct.krasn.ru

тел.: +7(391) 205-19-50, e-mail: taran.op@icct.krasn.ru

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

Адрес места работы: 660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, д.
50, стр. 24; Институт химии и химической технологии СО РАН

Директор ИХХТ СО РАН
д.х.н., доц., профессор РАН



/Таран О.П.