

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»

Одно из приоритетных направлений современной химии – разработка новых методов синтеза гетерогенных катализаторов и применение их в катализе для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. Работы в данном помимо очевидной фундаментальной и прикладной значимости также важны и в стратегическом аспекте импортонезависимости России. Катализаторы на основе цеолитов находят широкое применение в важнейших процессах нефтехимии и органического катализа, однако большинство из них производится за рубежом по импортным технологиям. В связи с этим, работа Цаплина Д.Е. «Катализаторы на основе цеолита MTW: синтез и применение для реакции изомеризации ароматических углеводородов» безусловно обладает высокой **актуальностью** на сегодняшний день.

В работе диссертант изучает способы синтеза цеолитов MTW и дальнейшей модификации их структуры для управления свойствами получаемых материалов. Активность синтезируемых цеолитов диссертант исследует в реакции изомеризации ароматических углеводородов, что представляется достаточно интересным выбором. Как правило, в большинстве работ по данной теме используются катализаторы на основе цеолита MFI. В то же время, цеолит MTW также обладает структурой, позволяющей проводить изомеризацию ароматических углеводородов с высокой селективностью по целевым продуктам. Тем не менее, его

применение в данном процессе изучено в существенной степени хуже, чем применение цеолита MFI, что подчёркивает научную значимость диссертационной работы. Положения, выносимые на защиту, в полной мере отражают основное содержание работы, их можно считать обоснованными и аргументированными. Широкий спектр экспериментальных данных, отражающий данные положения, и корректная интерпретация полученных результатов позволяют сделать вывод о **научной новизне и достоверности положений, выносимых на защиту диссертации.**

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа имеет традиционное построение. Она состоит из 6 разделов: введения, обзора литературы по теме исследования, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц и 45 рисунков. Список литературы включает 218 наименований.

Во **введении** диссертант обосновывает актуальность темы исследования диссертационной работы, формулирует цели и задачи, а также практическую значимость результатов исследования.

В **обзоре литературы** приведены методы синтеза цеолита MTW, обсуждены способы получения материалов с иерархической структурой, их применение в процессах изомеризации, трансалкилирования и алкилирования ароматических углеводородов.

Экспериментальная часть включает описание синтеза цеолита MTW гидротермальным и микроволновым методами, условия пост-синтетической модификации цеолита для получения материалов с микро-мезопористой структурой. Приведены методики исследования структуры полученных материалов, а также условия проведения каталитических экспериментов с их участием в реакциях изомеризации *m*-ксилола и этилбензола.

В главе «обсуждение результатов» диссертант описывает структуру и свойства полученных цеолитов, которые в дальнейшем исследует в реакции изомеризации ароматических углеводородов. Особое внимание в работе диссертант уделяет описанию строения всех полученных материалов при помощи физико-химических методов анализа, включая рентгенофазовый анализ, низкотемпературную адсорбцию-десорбцию азота, термопрограммируемую десорбцию аммиака, инфракрасную спектроскопию, растровую электронную микроскопию, рентгеноспектральный флуоресцентный элементный анализ, просвечивающую электронную микроскопию, твердотельную спектроскопию ЯМР на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si , инфракрасную спектроскопию адсорбированного пиридина.

В первой части главы показана возможность получения цеолита ZSM-12, обладающего фазовой чистотой и высокой степенью кристалличности, с применением новых темплатов на основе солей алкилэтаноламинов гидротермальным и микроволновым методами. Подробно описана разница в структуре и свойствах между цеолитами, полученными при помощи традиционных темплатов и при помощи новых темплатов. Далее описывается синтез и проводится исследование строения микро-мезопористых материалов с иерархической структурой. Было показано, что строение таких материалов зависит как от особенностей проведения пост-синтетической обработки цеолита, так и от применяемого для формирования мезопористой структуры темплата. Во второй части обсуждения результатов приводится исследование каталитической активности материалов в превращении алкилароматических соединений. Установлена взаимосвязь между структурой катализаторов, их активностью и составом продуктов превращений. Наиболее эффективный катализатор изомеризации этилбензола в п-ксилол был получен на основе материала MTW/MCM-48, в котором цеолит MTW подвергался щелочной обработке, а мезопористая фаза MCM-48 обладает 3-D системой из мезопор. Селективность образования ксилолов на таком катализаторе

составила 78 % при конверсии этилбензола 50 %, причем на долю п-ксилола приходилось 60 %.

В заключительном разделе автор формулирует основные выводы, **обоснованность** и **достоверность** которых не вызывает сомнений. Заключение и выводы не противоречат современным представлениям об объектах исследования, базируются на полученных экспериментальных данных и вносят научный вклад в общемировые исследования по исследуемой тематике.

Общее содержание работы и все основные выводы в полной мере отражены в автореферате. Материал диссертации изложен в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI), 5 патентах РФ на изобретение и 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Диссертация содержит ряд оригинальных решений и методологических подходов.

По диссертационной работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. Из текста литературного обзора не очевидна логика выбора именно цеолита MTW как основы катализаторов изомеризации ароматических углеводородов;
2. Обращает на себя внимание низкая корреляция между содержанием алюминия в цеолитных образцах и их кислотностью. Возможной причиной является неполное удаление натрия в ходе постсинтетических обработок. Поэтому считаю необходимым привести данные химического анализа образцов на натрий;
3. Из работы не ясна роль льюисовских кислотных центров в реакциях изомеризации. Поскольку цеолитные системы перед каталитическими

экспериментами формируют со связующим – оксидом алюминия, влияние вносимых таким образом льюисовских центров необходимо изучить;

4. Недостаточно внимания уделено изучению дезактивации представленных систем: скорости дезактивации, локализации кокса, влиянии дезактивации на селективность. В то же время для одномерных структур, к которым относится цеолит MTW, этот вопрос имеет первостепенное значение;
5. Работа содержит довольно много грамматических ошибок, опечаток и неудачных выражений.

Отмеченные выше недостатки, носящие, скорее, характер пожеланий, несколько не снижают общего благоприятного впечатления от представленной работы. Она выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, свидетельствует о глубоком понимании автором механизмов формирования структуры цеолитов и их применения в качестве катализаторов, и характеризует его как высококвалифицированного творчески мыслящего специалиста.

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, является завершенной научно-квалификационной работой. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.13 – «Нефтехимия» (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 Цаплин Д.Е. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия».

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,

ведущий научный сотрудник кафедры физической химии,

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

Попов Андрей Геннадиевич

Дата: 26.04.2022 г.

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7(495)939-20-54; рабочий e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.15 – «Кинетика и катализ». Адрес места работы: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

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

Подпись сотрудника Химического факультета ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова» Попова А.Г. удостоверяю:

26.04.2022 г.

