

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию **Куватовой Резеды Зигатовны** «КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА MOR», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Куватовой Р.З. посвящена разработке методов синтеза эффективных катализаторов на основе синтетических цеолитов, предназначенных для использования в различных нефтехимических процессах: гидроизомеризации парафинов, изомеризации ксилолов, алкилирования и диспропорционирования ароматических углеводородов, синтеза метилацетата и т.д. Проведение гидроизомеризации ароматических фракций бензина, позволяет получать экологически более чистое автомобильное топливо и повысить октановое число бензина. В связи с этим данная диссертационная работа является весьма важной и актуальной.

Целью работы являлось изучение процесса синтеза гранулированных морденитов с иерархической пористой структурой, а также исследование их физико-химических и каталитических свойств.

Научная новизна состоит следующем:

- установлено, что процесс гидротермальной кристаллизации в системе, состоящей из морденита, метакаолина, «белой» сажи в водных растворах силиката натрия осуществляется через несколько стадий: растворения метакаолина и «белой» сажи с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия, дальнейшего их превращения в силикаалюмогидрогель и кристаллизацию на кристаллах морденита, содержащихся в исходных гранулах;

- определены условия постсинтетических обработок морденита с целью регулирования силикатного модуля и пористой структуры;

- обнаружено, что использование при кристаллизации порошкообразного морденита коллоидной затравки - силикаалюмогидрогеля позволяет получать однородные и мелкие кристаллы морденита высокой степени кристалличности и фазовой чистоты, а также снизить температуру кристаллизации на 40°C.

Практическая значимость работы заключается в разработке нового эффективного катализатора на основе морденита в H-форме, промотированного

0,3% масс. Pt для процесса гидроизомеризации смеси бензола с *n*-гептаном в метилциклопентан и изо-гептаны.

Диссертация изложена на 111 страницах машинописного текста, включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы (86 наименований), 28 рисунков и 19 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, описана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** представлен литературный обзор, в котором обобщены сведения о закономерностях синтеза, физико-химических и каталитических свойствах морденитсодержащих материалов, сформулированы цель и задачи исследования.

Во **второй главе** описаны методики синтеза и исследования физико-химических и каталитических свойств пористых морденитсодержащих материалов. Автором использовались, как стандартные методы химического анализа (весовой, алкалиметрический, комплексонометрический), так современные физико-химические методы (пламенная фотометрия, РФА, РСА, ЯМР, СЭМ). Для изучения пористой структуры синтезированных образцов применяли метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

В **третьей главе** приведены результаты изучения закономерностей формирования высокодисперсных и гранулированных морденитов высокой степени кристалличности и фазовой чистоты с различной пористой структурой.

При кристаллизации цеолита типа морденита добавляли коллоидную затравку-щелочной силикаалюмогидрогель. В результате проведенных исследований определены условия синтеза высокодисперсного (≤ 6 мкм) морденита высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, близкой к 100%.

Изучение кинетики массообмена между жидкой и твердой фазами при кристаллизации цеолита NaMORmmt обнаружено, что процесс кристаллизации в растворе силиката натрия гранул, содержащих 60% масс. морденита, 30% масс. метакаолина и 10% масс. «белой» сажи, осуществляется через стадии растворения метакаолина и «белой» сажи с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия, дальнейшего их превращения в силикаалюмогидрогель и

кристаллизацию последнего по механизму ориентированного наращивания на кристаллах морденита, содержащихся в исходных гранулах.

При исследовании пористой структуры образца NaMORmmm установлено, что в условиях формирования гранул образуется иерархическая пористая структура с объемом мезо- и макропор 0,20 и 0,18 см³/г, соответственно.

В четвертой главе приведены результаты изучения влияния постсинтетических обработок цеолита MORmmm на физико-химические и каталитические свойства каталитических систем.

Исследован метод деалюминирования цеолита MORmmm в NH₄-форме путем его обработки водными растворами лимонной кислоты различной концентрации. Обнаружено, что при обработке раствором лимонной кислоты происходит заметное деалюминирование образца цеолита и при использовании 0,9Н кислоты степень деалюминирования достигает 22,8%, при этом степень кристалличности цеолита NH₄MORmmm снижается до 85%. При деалюминировании образца цеолита, полученного после термопаровой обработки (ТПО) – образец NMORm-US, раствором лимонной кислоты степень кристалличности не изменяется.

При изучении пористой структуры полученных образцов показано, что при кислотной обработке объем микропор уменьшается и формируются мезопоры, а после ТПО также появляются макропоры.

По данным ТПД установлено, что при кислотной обработке образцов наблюдается некоторое снижение концентрации «слабых» и «сильных» кислотных центров, а в результате ТПО концентрация «сильных» кислотных центров уменьшается почти в 1,5 раза.

В главе 4 описаны также результаты исследований каталитических превращений смеси бензол/*n*-гептан на различных морденитсодержащих катализаторах. Показано, что на всех исследованных катализаторах в интервале температур 280-300°C при давлении, равном 1,5 МПа и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ наблюдается полное превращение бензола в циклогексан. Наибольшей степенью превращения *n*-гептана обладает образец NMORm-US, содержащий 0,3% Pt (Кат-4).

При оценке стабильности каталитических свойств образца катализатора Кат-4 установлено, что в течение всего периода испытания (50 ч) значения степени конверсии и выхода целевых продуктов остаются на постоянном уровне.

По тексту автореферата можно сделать следующие замечания:

1. Глава 2, п.2.4.9. Из текста диссертации непонятно: приведенная методика определения кислотных свойств образцов цеолитных катализаторов методом термопрограммированной десорбции аммиака разработана диссертантом или известна из литературы?
2. Глава 3, п.3.1. табл.3.1. При изучении влияния продолжительности кристаллизации показано, что после 28ч получают образцы с максимальной адсорбционной емкостью, а после 32 ч – емкость резко (в 4 раза) падает. Какова причина этого? Насколько масштабируются результаты, полученные на лабораторной установке и в промышленных аппаратах?
3. Глава 4, п.4.2. Почему для деалюминирования образцов цеолитов используют растворы лимонной кислоты, а не более доступные и дешевые минеральные кислоты?
4. Какой вклад в каталитическую активность образца 0,3Pt HMORm-US вносит морденит, а какой- платина?
5. Диссертантом не определялась такая важная характеристика катализаторов, как механическая прочность гранул.

Замечания по оформлению диссертации: в табл. 2.1 отсутствует значение содержания SiO₂ в «белой» саже марки БС-100, а также характеристики ее дисперсионного состава; глава 2, п.2.4.1. При использовании стандартных методов определения химического состава образцов и растворов нет необходимости приводить подробное описание методик; глава 3, в табл. 3.3 не указана доля анальцима в образце №4.

Однако высказанные выше замечания носят непринципиальный характер и не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне с использованием целого ряда современных физико-химических методов анализа. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Актуальность работы, а также ее научная новизна и практическая значимость не вызывают сомнений. Результаты работы неоднократно докладывались на престижных российских и международных конференциях. Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

Представленная диссертационная работа является законченной научно-квалификационной работой и соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (п.3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; п.11. Физико-химические основы процессов химической технологии).

Таким образом, диссертационная работа **Куватовой Резеды Зигатовны** полностью отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года), а ее автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Милютин Виталий Витальевич,

доктор химических наук, по специальности 02.00.14 – радиохимия, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; <http://www.phyche.ac.ru/>,

E-mail: vmilyutin@mail.ru, тел.: +7(495)335-9288

Я, Милютин Виталий Витальевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«06» ноября 2018 г.

(подпись)

Подпись Милютина Виталия Витальевича

Ученый секретарь ИФХЭ РАН,
кандидат химических наук



И.Г. Варшавская