

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

1. Актуальность работы

Алкилированием бензола пропиленом в промышленности получают кумол, необходимый для производства поликарбонатов, фенольных и эпоксидных смол, капролактама, дифенилпропана и других ценных продуктов. Большинство современных технологий процесса алкилирования используют в качестве катализаторов цеолиты. В России производство отечественных цеолитных катализаторов алкилирования отсутствует, предприятия используют импортные катализаторы, доступ к которым в условиях санкций становится невозможен или весьма проблематичен.

Все это в полной мере определяет актуальность и научную ценность диссертационной работы Шкуропатова А.В., целью которой являлась разработка высокоэффективного катализатора процесса алкилирования бензола пропиленом на основе иерархического цеолита со структурой MWW.

2. Достоверность результатов и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Представленные в диссертации Шкуропатова А.В. результаты, научные положения, выводы и обобщения являются достоверными и обоснованными.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием сертифицированных реактивов и материалов, современных средств и методов проведения исследований: рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА), рентгенофазового анализа (РФА),

малоугловой рентгеновской дифракции (МУРД), низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД), хроматомасс-спектрометрии, газохроматографического анализа; воспроизводимостью экспериментальных данных.

Выводы и рекомендации, сделанные автором, подкреплены фактическими результатами, приведенными в таблицах и рисунках, логично вытекают из полученных результатов.

3. Научная новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций

Шкуропатовым А.В. предложены новые способы синтеза материалов для получения катализаторов алкилирования бензола пропиленом: а) нанокристаллического микропористого цеолита MWW (MCM-22) в виде изолированных плоских кристаллов толщиной не более 50 нм с размером не более 1 мкм, с развитой внешней поверхностью и с высокой доступностью кислотных центров; б) иерархических цеолитов MWW с различным содержанием микро- и мезопор, отличающихся кислотными свойствами. Способ получения нанокристаллического цеолита MWW основан на гидротермальной обработке силикагеля в водном растворе гидроксида натрия, алюмината натрия и гексаметиленimina. Иерархические цеолиты MWW получены гидротермальной рекристаллизацией микропористого цеолита-прекурсора MWW в растворе гидроксида тетраалкиламмония и бромида гексадецилтриметиламмония. Определены условия рекристаллизации (тип прекурсора, концентрация основания, соотношение цеолит:раствор) и реагенты (основания), позволяющие сохранять кристаллическую структуру MWW, направленно изменять соотношение микро- и мезопор, регулировать кислотные свойства иерархических образцов MWW. Показано, что для получения иерархических цеолитов с высоким вкладом микро- и мезопор необходимо использовать в непрокалённую форму

микрокристаллического MWW, а в качестве основания - гидрооксид тетрапропиламмония.

Выявлено, что уменьшение размера кристалла, а также создание вторичной системы мезопор приводит к увеличению каталитической активности цеолита MWW в процессе алкилирования бензола пропиленом.

Установлено, что новые катализаторы на основе иерархического цеолита MWW проявляют высокую каталитическую активность в процессе получения кумола.

4. Практическая значимость полученных автором результатов

Ценность диссертационной работы Шкуропатова А.В. для практики заключается в том, что полученные им результаты могут служить основой для создания научных основ приготовления новых цеолитсодержащих катализаторов с иерархической пористой структурой и новых вариантов процесса алкилирования ароматических соединений.

Автором разработан новый высокоэффективный катализатор процесса алкилирования бензола пропиленом на основе иерархического цеолита со структурой MWW, обеспечивающий получение кумола с селективностью 91% при конверсии пропилена 99% и суммарный выход изопропилбензолов 96%

Следует отметить, что материалы диссертационной работы представляют интерес для специалистов, работающих в области гетерогенного катализа, и могут быть использованы в практике исследований следующих научных организаций: Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Томский государственный университет и др.

5. Подтверждение опубликования основных результатов диссертационной работы в научных изданиях

Материал диссертации полно представлен в 7 статьях в рецензируемых российских журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и RSCI, тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Результаты работы защищены двумя патентами на изобретения РФ.

6. Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа Шкуропатова А.В. полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям. Материал изложен автором логично и грамотно на 124 страницах, работа содержит 55 рисунков, 30 таблиц и список литературы из 172 наименований.

Во **введении** автором обоснована актуальность выбранного направления исследования, сформулированы цель и задачи работы, описана научная новизна и практическая значимость.

В **литературном обзоре** проведен анализ известных промышленных процессов получения кумола, детально рассмотрено алкилирование бензола пропиленом на цеолитных катализаторах, условия реакции и их влияние на показатели процесса. Описана структура и свойства цеолита MWW, в том числе морфология и кислотные свойства. Приведены способы получения цеолита MWW с микропористой структурой, а затем – с иерархической структурой и свойства полученных материалов.

В **экспериментальной части** указаны использованные автором реагенты и катализаторы. Описаны методы синтеза цеолита MWW и пост-синтетических обработок. Приведены физико-химические методы, использованные в работе для изучения полученных материалов, и методика каталитических испытаний и анализа продуктов реакции.

Глава «**Обсуждение результатов**» состоит из 3 разделов. Первый посвящен синтезу и изучению свойств цеолитов MWW, отличающихся размерами и морфологией кристаллов.

Автором получены два типа цеолитов MWW, отличающиеся по размеру и морфологии кристаллов: микрокристаллический (М-MWW) и нанокристаллический (Н-MWW). Кристаллы цеолита М-MWW представляли собой агрегаты в виде объемного тора с экваториальным диаметром 8-10 мкм. Оптимизируя известную методику, автор синтезировал 10 фазово-чистых образцов Н-MWW, кристаллы которых отличались мольным соотношением Si/Al, объемом пор, морфологией. В качестве основы для дальнейших исследований выбран полученный с высоким выходом 93% образец MWW-12, характеризующийся отношением $\text{Si/Al}=12,7$, имеющий микро- и мезопоры. объемом пор 0.32 см³/г, состоящий из тонких кристаллов эллиптической формы с размерами поперечников эллипса не более 1,5 мкм.

Во втором разделе приводятся результаты синтеза иерархических цеолитов MWW и их физико-химические свойства.

Синтез иерархических цеолитов MWW осуществляли, используя метод рекристаллизации исходных микропористых образцов. Выполнен большой объем экспериментальной работы с получением множества образцов с иерархической структурой и интересных результатов. Так, автор выяснил, что в ходе рекристаллизации прокаленной формы цеолита MWW образуется больше фазы MCM-41, в то время как рекристаллизация свежесинтезированной формы приводит к меньшему разрушению цеолитной структуры и образованию мезопор с большим удельным объёмом и широким распределением по размерам.

При изучении влияния природы основания (NaOH, тетраметиламмоний гидроксид - ТМАОН и тетрапропиламмоний гидроксид - ТПАОН) на свойства иерархических образцов показано, что наиболее деструктивное действие на цеолит оказывает NaOH, который приводит к частичному разрушению цеолита и образованию фазы MCM-4, а также существенному снижению концентрации кислотных центров. ТПАОН и ТМАОН способствуют образованию щелевидных пор, что может быть

связано с частичным расслаиванием цеолитных кристаллов. Кроме того, при этом сохраняются кислотные свойства образцов.

Установлено влияние концентрации основания в модифицирующей смеси на физико-химические свойства рекристаллизованных образцов. Повышение концентрации ТПАОН с 3 до 12 ммоль/г_{цеолит} приводит к росту аморфной мезопористой фазы и увеличению объема мезопор; снижению концентрации кислотных центров. Наноразмерные образцы теряют свою кислотность при более низкой концентрации основания, чем микроразмерные.

В третьем разделе обсуждаются результаты, полученные при алкилировании бензола пропиленом на исходных и рекристаллизованных цеолитах MWW. Показано, что на образце H-MWW за счёт более доступных каталитически активных центров конверсия пропилена выше по сравнению с образцом M-MWW, в тоже время селективность по изопропилбензолу ниже, чем на образце M-MWW.

Установлено, что использование в реакции образцов цеолита MWW, рекристаллизованных под действием органических оснований, предпочтительнее, чем образцов, полученных в растворе гидроксида натрия, которые более активны в реакции, но менее селективны по изопропилбензолам.

Автором обнаружено, что увеличение объема мезопор в образцах от 0,15 до 0,25 см³ приводит к увеличению конверсии с 59 до 84 %, что связано со снижением диффузионных ограничений. Дальнейшее увеличение объёма мезопор до 0,46 см³ практически не влияет на конверсию пропилена. Полученные результаты объясняются различиями в природе мезопор: образцы с объемом мезопор 0,15 до 0,25 см³ имеют щелевидные мезопоры, в то время как мезопоры образца PM-MWW-12ТПА (объём мезопор 0,46 см³) образованы как щелевидными порами, так и порами фазы MCM-41. Отмечу, что на рекристаллизованных образцах селективность по кумолу ниже, чем на исходном MWW.

Сравнение каталитической активности образцов наноразмерного цеолита H-MWW и рекристаллизованного PM-MWW-9ТПА показывает, что создание внутрикристаллических мезопор в ходе рекристаллизации микроразмерного цеолита MWW позволяет получить более активный катализатор, чем прямой синтез наноразмерного цеолита MWW.

Проведены каталитические испытания образцов катализаторов на основе образца PH-MWW-Na, гранулированного с различными связующими (бемит, гидроксид алюминия, силиказоль), в ходе которых найдено, что использование гидроксида алюминия и бемита в качестве связующего позволяет получить катализаторы, характеризующиеся высокими показателями выхода кумола.

Шкуропатов А.В. также сравнил каталитические свойства синтезированных им катализаторов и применяемого в промышленности цеолита BEA. Катализатор BEA-Б показал более высокую активность в алкилировании, чем PH-MWW-Б, как в условиях жидкофазного режима, так и в условиях газофазного режима. Однако по таким параметрам, как селективность по кумолу и стабильность работы во времени катализатор PH-MWW-Б превосходит BEA-Б. Наблюдаемые отличия объясняются структурными особенностями цеолитов BEA и MWW.

Большим достоинством работы является проведение автором пилотных испытаний на базе акционерного общества «Электрогорский институт нефтепереработки» (АО «ЭЛИНП») укрупнённой партии образца иерархического цеолита MWW со связующим бемитом в процессе алкилирования бензола пропиленом. Проведенный эксперимент показал стабильную работу катализатора MWW в течение 120 ч. Суммарный выход изопробилбензолов составил 96 %, при этом селективность по кумолу достигала 91 % при конверсии пропилена 99 %.

В заключительном разделе автором сформулированы основные результаты и выводы.

Общее содержание работы и все основные выводы в полной мере отражены в автореферате, который выдержан по форме и объему, аккуратно оформлен в соответствии с требованиями Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Замечания по диссертационной работе и автореферату диссертации

По написанной работе принципиальных замечаний нет, хотя работа и не лишена отдельных недостатков:

1. Литературный обзор составляет 42% от объема всей диссертационной работы (более 50 страниц), что, на мой взгляд, излишне.

2. Несколько вопросов по кислотным свойствам цеолитов.

а) При обсуждении кислотных свойств цеолитов автор приводит, как правило, спектры ТПД аммиака, без количественной оценки концентрации кислотных центров. Численные значения концентрации кислотных центров приведены в табл. 3.2, 3.13 и 3.14, однако приводится только суммарная концентрация кислотных центров, без разделения на «слабые» и «сильные» кислотные центры.

Оба этих варианта представления результатов не позволяют достаточно корректно оценить разницу в значениях концентрации и силы кислотных центров для исследованных образцов.

б) В термодесорбogramмах синтезированных цеолитов MWW (рис. 3.9, 3.13, 3.17) отчетливо виден температурный максимум в области 600-610°C. В тексте диссертации это не обсуждается, говорится о присутствии в образцах катализаторов кислотных центров двух типов – «слабых», характеризующихся пиком в области около 200°C и «сильных», характеризующихся высокотемпературным пиком в интервале 400-450 °C. О чем свидетельствует присутствие второго высокотемпературного пика в интервале 600-610°C – о наличии каких-то очень сильных кислотных центров или о чем-то другом?

в) В автореферате (стр. 9) при сравнении образцов M-MWW и H-MWW отмечается: «Образец M-MWW обладает большей концентрацией

сильных кислотных центров, что связано с более низким соотношением Si/Al». В диссертации эти же данные трактуются несколько по-другому: «Образец M-MWW обладает несколько большей концентрацией сильных кислотных центров, что может быть объяснено отличиями в химическом составе образцов». Почему в образце H-MWW с отношением каркасных атомов Si/Al=11 концентрация кислотных центров (в таблице 1/3.2 не указано каких) ниже (1020 мкмоль/г), чем в образце M-MWW с Si/Al=13 (1060 мкмоль/г), хотя обычно в цеолитах концентрация кислотных центров уменьшается с повышением модуля?

3. При обсуждении влияния вторичной мезопористости на каталитические свойства иерархических цеолитов MWW (раздел 3.3.4), полученные результаты объясняются различиями в природе мезопор: более активные в реакции образцы с объемом мезопор 0,15 до 0,25 см³ имеют щелевидные мезопоры, в то время как в образце PM-MWW-12ТПА (объем мезопор 0,46 см³) присутствуют как щелевидные мезопоры, так и поры фазы MCM-41. Поэтому автор делает вывод, что «для увеличения эффективности иерархических цеолитов MWW в алкилировании бензола пропиленом предпочтительны щелевидные поры».

Может быть, образец PM-MWW-12ТП с большим объемом мезопор не проявляет более высокой активности и селективности по кумолу по другой причине, чем форма присутствующих в нем мезопор: не связаны ли полученные результаты с низкой фазовой чистотой данного образца и присутствием в нем примеси некислотной фазы MCM-41?

4. В разделе 3.3.4 автор пишет: «Увеличение селективности по нежелательным побочным продуктам может быть обусловлено деструктивной способностью гидроксида натрия...». Каким образом NaOH, применяемый на стадии рекристаллизации цеолитов MWW, может участвовать в реакциях образования побочных продуктов процесса алкилирования?

5. Не очень понятна фраза на стр. 93: «Таким образом, олигомеризация пропилена протекает в значительно большей степени на поверхности катализатора, чем на поверхности или в пустом объеме реактора». Речь идет о термическом и каталитическом варианте осуществления реакции или о чем-то другом?

6. Алкилирование бензола пропиленом в лаборатории проводили при 200 °С, мольном соотношении бензол/пропилен=4, массовой скорости подачи сырья ≈ 300 г/(г*ч), давлении 0,1 МПа. С чем связан выбор других условий реакции при проведении пилотных испытаний: температура $180 \pm 5^\circ\text{C}$, давление $2,5 \pm 0,05$ МПа, мольное отношение бензол/пропилен = 14, массовая скорость подачи сырья 7 г/(г*ч)?

7. В табл. 3.8 (стр.95) должны быть приведены значения конверсии пропилена и селективности по продуктам реакции, однако последний показатель отсутствует.

Заключение

В целом, диссертация Шкуропатова А.В. «Алкилирование бензола пропиленом на иерархических цеолитах со структурой MWW» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном уровне и отвечающую требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода.

Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы.

Работа базируется на большом объеме экспериментальных данных. Она написана в доступной и ясной форме, ее содержание логично выстроено и хорошо оформлено. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

Основные результаты работы опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, апробированы на международных и отечественных конференциях.

Основное содержание диссертационной работы с достаточной полнотой отражено в автореферате и опубликованных автором печатных научных трудах.

Указанные выше замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования Шкуропатов А.В.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 (02.00.04) – Физическая химия (химические науки), 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, автор диссертационной работы **Шкуропатов Александр Валентинович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 (02.00.04) – Физическая химия.

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник лаборатории приготовления катализаторов
Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
доктор химических наук, доцент,

Григорьева Нелля Геннадьевна

 Дата подписания

Место работы оппонента:

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное
подразделение Федерального государственного бюджетного научного
учреждения Уфимского федерального исследовательского центра

Российской академии наук

Контактные данные:

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.15 -

Подпись Григорьевой Н.Г. заве
Ученый секретарь ИНК УФИЦ

Кинзябаева З.С.