

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертационной работе

Шаманаевой Ирины Алексеевны “Закономерности приготовления силикоалюмофосфатов SAPO-11 и SAPO-34 как компонентов катализаторов для процессов гидрооблагораживания нефтяных остатков и превращения метанола в олефины ”

представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ

Диссертационная работа Шаманаевой Ирины Алексеевны посвящена разработке подходов к получению цеолитоподобных силикоалюмофосфатных материалов групп SAPO для решения задач катализа, в частности для использования их в качестве компонентов катализаторов процессов нефтехимии и нефтепереработки. Разработки отечественных эффективных катализаторов и технологий получения компонентов для них позволит решить проблему импортозамещения и зависимости от зарубежных технологий как в нефтепереработке, так и в ряде других областей. Таким образом, **актуальность и практическая значимость** работы не вызывает сомнений.

Алюмофосфатные молекулярные сита известны уже достаточно давно и нашли своё применение в промышленности. В то же время имеющиеся в литературе разрозненные данные о влиянии условий синтеза на характер кристаллизации и свойства получаемых материалов не позволяли до сих пор сделать обобщённые выводы о закономерностях влияния различных параметров на свойства алюмо- и силикоалюмофосфатов. Работа Шаманаевой И.А. восполняет этот пробел и представляет собой систематическое исследование влияния широкого набора параметров, таких как состав реакционной смеси, природа исходных реагентов, способ приготовления реакционной смеси, условия гидротермальной обработки и др, что позволило разработать оптимальную технологию получения однофазных каталитически активных силикоалюмофосфатов типа SAPO-11 и SAPO-34. Таким образом, **научная значимость работы** также не вызывает сомнений и подтверждена наличием 7 публикаций в рецензируемых изданиях и патента на изобретение.

Диссертация Шаманаевой И.А. состоит из введения, литературного обзора, главы, содержащей описание методик экспериментов, описания результатов исследования свойств материалов в зависимости от условий их получения, описания результатов исследования распределения атомов кремния, описание результатов каталитических испытаний образцов, а также выводов, списка литературы и четырёх приложений. Работа изложена на 154 страницах, содержит 59 рисунков и 27 таблиц. Список литературы включает 227 наименований. Диссертация написана хорошим научным языком, логично построена, хорошо оформлена.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, описана степень разработанности тематики, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту, отражён личный вклад автора.

В главе 1 представлен обзор литературы, содержащий общие сведения о микропористых алюмофосфатах и их сравнение с цеолитами, описание возможных механизмов формирования гетероатом замещённых микропористых алюмофосфатов, рассмотрение проблематики изучения локального окружения атомов в структуре силикоалюмофосфатов, описание основных каталитических процессов, проводимых с использованием силикоалюмофосфатов SAPO-11 и SAPO-34. Отдельный раздел литературного обзора посвящён подробному рассмотрению имеющихся данных о влиянии условий синтеза на физико-химические свойства силикоалюмофосфатов типа SAPO, таких как состав реакционной смеси, влияние растворителей и органических добавок, способ приготовления реакционной смеси. В конце литературного обзора представлено заключение, содержащее выводы, на основании которых ставятся основные цели и задачи работы.

В главе 2 представлено описание использованных в работе материалов и реактивов, описание процедур синтеза, методик получения катализаторов на основе полученных образцов, подробное описание методов исследования.

В главе 3 представлены результаты исследования закономерностей влияния условий синтеза на характеристики исследуемых силикоалюмофосфатов. Представлены результаты влияния способа приготовления, в частности, влияние способа перемешивания реакционной смеси исходных реагентов на фазовый состав и ряд физико-химических свойств образцов, результаты исследования влияния типа реакционной среды на кристаллизацию, фазовый состав, морфологию частиц, приведены результаты исследования свойств силикоалюмофосфатов, полученных в результате масштабирования лабораторной технологии.

В главе 4 приведены результаты исследования распределения кремния в структуре SAPO-11. Представлены результаты исследования методом ЯМР спектроскопии на ядрах ^{27}Al , ^{31}P и ^{29}Si , а также исследования размещения атомов кремния в структуре SAPO-11 адсорбционным методом.

Глава 5 посвящена описанию результатов испытаний силикоалюмофосфатов в процессах гидропереработки мазута, гидропереработки гудрона, в процессе превращения метанола в низшие олефины, а также представлены результаты исследования стабильности катализаторов

Можно выделить следующие **основные научные результаты**, полученные автором диссертации:

1. Соискателем впервые проведено систематическое исследование влияния условия приготовления силикоалюмофосфатов на их фазовый состав, морфологию кристаллов и физико-химические свойства. Полученная информация позволила предложить технологию, позволяющую получать востребованные промышленностью катализаторы для процессов нефтепереработки.

2. Соискателем впервые получены силикоалюмофосфаты с новой сложной “шуроповидной” морфологией кристаллов.

3. Научный интерес представляют результаты, показывающие нестабильность структур SAPO-34 при хранении, подвергнутых предварительному прокаливанию. Полученные результаты свидетельствуют о существенной роли органического темплата в стабилизации структур цеолитоподобных материалов.

4. Разработана оригинальная методика определения количества кремния, внедренного в решетку алюмофосфатов, на основе анализа изотерм адсорбции водорода.

Достоверность полученных результатов проведенных исследований обусловлена использованием совокупности различных физико-химических методов и корреляцией полученных результатов с результатами других авторов, работающих в данной области, а также использованием современного сертифицированного оборудования и современных подходов к обработке результатов.

Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, основанных на общепринятых фундаментальных научных представлениях, не подлежит сомнению.

Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, могут быть в дальнейшем востребованы в промышленности, в частности, производствами, связанными с получением катализаторов и нефтепереработкой, а также исследователями и организациями, работающими в области синтеза и исследования цеолитоподобных материалов, молекулярных сит и катализаторов.

После прочтения диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1. В диссертации рассматриваются различные факторы, оказывающие влияние на протекание процессов кристаллизации силикоалюмофосфатов SAPO-11, такие как влияние способа приготовления реакционной смеси,

влияние типа реакционной смеси, в частности, рассматривается возможность синтеза SAPO-11 в сольвотермальных условиях. Осталось непонятным, какие условия выбраны в качестве оптимальных с точки зрения промышленного получения SAPO-11 и какие условия и закономерности приготовления силикоалюмофосфатов были выбраны для проведенного соискателем масштабирования синтеза.

2. В продолжении предыдущего вопроса, хочется поинтересоваться мнением соискателя по поводу перспектив практического использования полученных им результатов по изучению влияния различных факторов на синтез SAPO-11 и SAPO-34, а именно, о возможности практического внедрения в производство синтеза с использованием предварительной ультразвуковой обработки исходной смеси, позволяющей значительно сократить время синтеза. Или данные результаты имеют только фундаментальное значение?

3. Полученные порошки SAPO-11 прокаливали при 650 °С в течение 6 часов, а в случае двухстадийного синтеза – при 500-900 °С. Чем обусловлен данный выбор температур? Как можно соотнести эти температуры с результатами исследования образцов, прокалённых при различных температурах, методом ЯМР (раздел 4.1), и определения изменений в локальном окружении атомов кремния при нагревании, и какова всё-таки оптимальная температура прокаливания, позволяющая получить образец с наибольшей каталитической активностью в процессах гидрооблагораживания нефтяных остатков?

4. Выполнялись ли исследования образцов методом дифференциально-термического анализа? Какова их термостабильность?

5. Разделы 3.1. “Влияние способа приготовления реакционной смеси на свойства SAPO-11” следовало бы назвать “Влияние способа реакционной смеси на кристаллизацию и пористо-текстурные характеристики SAPO-11”, так как представлены в основном результаты рентгено-фазового анализа и их обсуждение, а также обсуждение причин возможных различий в скорости

кристаллизации, а свойства как таковые в разделе не представлены, за исключением отдельных пористо-текстурных характеристик. То же самое замечание можно сделать и к разделу 3.2.

6. Раздел 3.4 назван “Влияние концентрации молекулярного темплата на свойства SAPO-34”. Молекулярный темплат не может влиять на свойства, он оказывает влияние на пористо-текстурные характеристики, характер кристаллизации, возможно, на размер кристаллов, что, в свою очередь, уже оказывает влияние на свойства получаемых образцов.

7. Результаты исследования влияния реакционной среды на кристаллизацию SAPO-11 показали, что получаемый продукт обладает пониженной кислотностью по сравнению с продуктом кристаллизации аналогичного состава, полученного в водной среде. Можно ли заключить, что данный способ не перспективен с точки зрения получения катализаторов? И есть ли, по мнению соискателя, перспективы применения у обнаруженной им новой “шуроповидной” морфологии силикоалюмофосфатов?

Приведенные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы Шамановой И.А. Диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой содержится решение научной задачи по изучению закономерностей получения силикоалюмофосфатов SAPO-11 и SAPO-34 как компонентов катализаторов для процессов гидрооблагораживания нефтяных остатков и превращения метанола в олефины.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации прошли необходимую апробацию. Результаты диссертационной работы Шамановой И.А. опубликованы в семи статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в системах научного цитирования Web of Science и/или Scopus, и РИНЦ. Результаты работы доложены в виде устных и стендовых докладов на 9 международных и российских конференциях. Получен патент на изобретение.

Содержание автореферата полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа Шаманаевой Ирины Алексеевны “Закономерности приготовления силикоалюмофосфатов SAPO-11 и SAPO-34 как компонентов катализаторов для процессов гидрооблагораживания нефтяных остатков и превращения метанола в олефины”, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (раздел II, пункты 9-14), а ее автор Шаманаева Ирина Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ.

Официальный оппонент

ведущий научный сотрудник

Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Ордена Трудового Красного

Знамени Института химии силикатов

им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

доктор химических наук (специальность 02.00.04-

физическая химия)

Голубева Ольга Юрьевна _____

23.03.2023

Почтовый адрес: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2

Телефон:

E-mail:

Подпись _____

удостовер

Спец
по у