

ОТЗЫВ

официального оппонента - доктора химических наук, доцента Григорьевой Н.Г. на диссертационную работу Касьянова Ивана Алексеевича «Закономерности формирования и каталитического действия микро-мезопористых материалов на основе цеолита MOR», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

1. Актуальность работы

Одной из современных тенденций развития гетерогенного катализа является создание на основе цеолитов микро-мезопористых материалов. Подобные материалы зачастую более эффективны, чем цеолиты, в различных химических превращениях, благодаря тому, что мезопористость способствует увеличению доступности кислотных центров, позволяет снизить диффузионные ограничения для транспорта молекул реагентов и продуктов реакции, уменьшить возможность блокирования пор объемными молекулами, создает возможности для образования крупных молекул диаметром более 1нм. Тот факт, что в микропористой кристаллической решетке цеолита образуются мезопоры, например, в ходе ультрастабилизации, известен давно, однако специальные методы создания микро-мезопористых материалов начали активно разрабатываться только в последние годы.

Предложено несколько стратегий синтеза микро-мезопористых материалов: 1) прямой синтез с использованием структурообразующих агентов (темплатов); 2) создание мезопор в цеолитных кристаллах методами постсинтетической обработки; 3) цеолитизация мезопористого материала; 4) рекристаллизация цеолитов, которая заключается в частичной деструкции цеолитного кристалла и последующей сборке отдельных фрагментов с получением микро-мезопористого композитного материала.

Несмотря на то, что рекристаллизация достаточно широко применяется как эффективный способ получения на основе цеолитов микро-мезопористых катализаторов различных реакций, механизм этого процесса мало исследован и это затрудняет разработку новых перспективных каталитических систем с микро-

мезопористой структурой. В связи с этим, не вызывает сомнения актуальность диссертационной работы Касьянова И.А., целью которой является установление механизма основных стадий рекристаллизации морденита в микро-мезопористые материалы, определение параметров синтеза микро-мезопористых катализаторов разного типа, исследование формирования их активных центров и изучение каталитических свойств в олигомеризации бутенов и синтезе изобутилена из ацетона.

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

Представленные в диссертации Касьянова И.А. 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: рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии твердого тела на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si , сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, термического анализа, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака, газохроматографического анализа. Обработка экспериментальных данных проведена с использованием компьютерной техники.

Достоверность полученных результатов подтверждается также приведенными результатами экспериментов, апробацией основных результатов на конференциях и научных форумах, в опубликованных работах.

Выводы и рекомендации, сделанные автором, логично вытекают из полученных результатов.

3. Научная новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций

Новизна диссертационной работы Касьянова И.А. заключается в том, что: автором впервые, с использованием комплекса современных ключевых методов исследования поверхности твердых тел, изучен процесс формирования

микро-мезопористых материалов в ходе рекристаллизации цеолита MOR. Детально исследован химсостав, структура и морфология образцов морденита, получена информация об изменениях в локальной структуре и состоянии каркасных атомов цеолита на всех стадиях рекристаллизации, выявлены основные факторы, влияющие на структуру и кислотные свойства полученных микро-мезопористых материалов. Анализ полученных данных позволил разработать механизм образования микро-мезопористых морденитов, включающий стадии десилилирования, мицеллообразования, формирования мезопористой фазы вокруг мицелл, образования упорядоченной мезопористой фазы.

В результате изучения различных параметров, влияющих на процесс формирования микро-мезопористого материала, установлено, что степень деструкции цеолитного каркаса при обработке морденита водными растворами NaOH зависит, в основном, от концентрации щелочи на начальных этапах рекристаллизации, а формирование и рост мезопористой фазы зависит от pH реакционной среды в ходе гидротермальной обработки.

Впервые исследованы каталитические свойства полученных рекристаллизацией микро-мезопористых морденитов в олигомеризации бутенов и в конверсии ацетона в изобутен. Показано, что рекристаллизация в мезоструктурированный цеолит приводит к повышению активности и увеличению времени стабильной работы морденита в олигомеризации бутенов. Установлено, что рекристаллизация в мезопористый материал с цеолитными фрагментами способствует увеличению выхода изобутилена и стабильной работе катализатора в ходе синтеза изобутена из ацетона.

4. Практическая значимость полученных автором результатов

Ценность результатов диссертационной работы Касьянова И.А. для практики заключается в том, что в ней разработаны способы синтеза трех типов микро-мезопористых материалов на основе цеолита MOR, полученных путем рекристаллизации и отличающихся соотношением микро- и мезопор:

мезоструктурированный цеолит, микро-мезопористый нанокомпозит, мезопористый материал с цеолитными фрагментами.

Предложена методика рекристаллизации, позволяющая синтезировать микро-мезопористый морденит, демонстрирующий более высокую устойчивость к дезактивации в процессе олигомеризации бутенов. Предложен селективный катализатор синтеза изобутилена из ацетона на основе глубоко рекристаллизованного морденита, позволяющий достичь конверсии ацетона 47% и селективности по изобутилену 67% мол.

5. Соответствие содержания диссертации указанной специальности

Материал диссертации, в которой предложен механизм формирования микро-мезопористых материалов в ходе рекристаллизации цеолита MOR, разработаны три типа микро-мезопористых материалов, установлены закономерности формирования на них активных центров, предложены новые каталитические системы для олигомеризации бутенов и синтеза изобутилена из ацетона, соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия» (пункты 3, 7 и 10).

6. Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа Касьянова И.А. изложена на 134 страницах и состоит из введения, семи глав, заключения и списка цитируемой литературы из 182 наименований.

Во введении охарактеризованы известные методы получения микро-мезопористых материалов, указано на недостаточную изученность процесса рекристаллизации цеолитов и обоснована актуальность работы. В завершении введения четко сформулированы основные цели и задачи исследования, показана научная новизна работы, практическая значимость работы и апробация результатов исследования.

Обзор литературы состоит из 2-х глав. В 1-ой главе рассмотрены известные способы получения материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой на основе цеолитов, во 2-ой главе - применение рекристаллизованных

материалов на основе цеолитов в некоторых гетерогенно-каталитических превращениях. В литературном обзоре приведены данные за последние 15 лет, описывающие все известные способы создания материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой. Отмечается, что рекристаллизация цеолитов – один из перспективных для реализации в промышленном масштабе путей синтеза микро-мезопористых материалов. Отсутствие детальной информации о механизме рекристаллизации сдерживает развитие работ в этом направлении. Поэтому возникает необходимость в установлении механизма основных стадий рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые материалы, определении параметров синтеза микро-мезопористых катализаторов разного типа, а также в исследовании формирования их кислотных и каталитических центров.

В 3-ей главе - экспериментальной - описаны объекты и методы исследования, приведены методики химического и физико-химического исследования образцов морденита.

В 4-6-ой главах обсуждаются результаты, полученные при исследовании рекристаллизации морденита в микро-мезопористые материалы: механизм рекристаллизации, влияние основных параметров рекристаллизации на структуру и кислотные свойства микро-мезопористых материалов. Содержание глав отражает ход проделанной работы, имеет научные обобщения и выводы к каждому разделу. Результаты представлены в удобной для восприятия форме. Грамотное обсуждение полученных результатов свидетельствует о высокой научной эрудиции диссертанта.

В 7-ой главе приведены результаты изучения каталитических свойств синтезированных микро-мезопористых материалов на основе цеолита MOR в реакциях олигомеризации бутенов и конверсии ацетона в изобутен. При изучении олигомеризации бутена автором обнаружена быстрая дезактивация исходного цеолита H-MOR и ряда микро-мезопористых образцов в результате блокировки пористой системы катализаторов продуктами реакции. Найдено, что снижению дезактивации катализаторов способствует наращивание мезопористого слоя на внешней поверхности кристаллов. В результате исследования превращений ацетона в изобутен установлено, что наиболее активны и селективны в этой реакции

катализаторы на основе мезопористых материалов с цеолитными фрагментами, обладающие высокой льюисовской кислотностью.

В диссертационной работе Касьянова И.А. решены следующие задачи:

1. С помощью комплекса физико-химических методов всесторонне исследован процесс рекристаллизации цеолита MOR в микро-мезопористые материалы, что позволило автору предложить механизм образования микро-мезопористых цеолитов, включающий стадии десилилирования морденита и последующего формирования в нем мезопористой фазы.

2. В ходе исследования влияния условий рекристаллизации на пористую структуру конечных продуктов установлено, что основным фактором, от которого зависит степень деструкции кристаллической цеолитной решетки, является концентрация щёлочи, а формирование мезопористой фазы зависит от pH реакционной среды в ходе гидротермальной обработки.

3. Показано, что с увеличением глубины рекристаллизации морденита суммарная концентрация и сила кислотных центров уменьшаются; в составе кислотных центров доля брэнстедовских понижается, а льюисовских – возрастает.

4. В результате исследования активности и селективности образцов рекристаллизованного морденита в олигомеризации бутенов показано, что для увеличения стабильности действия катализатора необходимо наращивание тонкого мезопористого слоя на поверхности цеолитного кристалла.

5. Установлено, что синтезированные путем глубокой рекристаллизации морденита мезопористые материалы проявляют высокую активность и селективность в синтезе изобутилена из ацетона.

Таким образом, сформулированная в диссертации цель достигнута.

В целом, содержание диссертации полностью соответствует цели работы. Диссертационная работа представлена как завершённое научное исследование, аккуратно оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ.

7. Подтверждение опубликования основных результатов диссертационной работы в научных изданиях

По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых зарубежных и российских журналах, тезисы 10 докладов, представленных на международных и отечественных конференциях. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект №14-23-00094), Германской Службы Академических Обменов (стипендия имени Леонарда Эйлера) и компании Haldor Topsøe A/S.

8. Соответствие содержания автореферата основной идее и выводам диссертации

Автореферат выдержан по форме и объему, аккуратно оформлен в соответствии с требованиями ВАК РФ и отражает все основные положения диссертационной работы.

9. Замечания по диссертационной работе и автореферату диссертации

По тщательно выполненной и хорошо написанной работе принципиальных замечаний нет. В тоже время, работа не лишена отдельных недостатков:

1. В главах 4 и 5, посвященных изучению механизма рекристаллизации морденита в микро-мезопористые материалы и установлению основных факторов, влияющих на формирование материалов с микро-мезопористой структурой, неоднократно приводится выражение «концентрация щелочи». Как известно, концентрация выражается обычно в виде отношения количества растворённого вещества или его массы к объему раствора, т.е. моль/л, г/л. Значения концентрации водных растворов NaOH не приводятся ни в автореферате, ни в диссертации, вместо этого автором используется отношение OH^- / MOR , выражаемое в ммоль щелочи на г цеолита. Поскольку именно концентрация щелочи является основным параметром, влияющим на результаты процесса деструкции цеолитов, корректнее было бы указать, например, в экспериментальной части, растворы с какой концентрацией использованы.

Неточными являются и выражения «слабые основания», «сильные основания». Так как в работе использовали только растворы NaOH, то возникает вопрос, о чем идет речь – о природе основания или о его концентрации?

2. В работе отсутствуют какие-либо физико-химические характеристики (степень кристалличности, адсорбционные свойства, кислотность) исходного цеолита MOR, кроме отношения Si/Al. Это несколько затрудняет восприятие приводимых результатов исследования, поскольку найти необходимую информацию на графиках и рисунках не всегда удается.

3. В экспериментальной части диссертации указывается, что олигомеризацию бутан-бутиленовой фракции под действием микро-мезопористых цеолитов MOR проводили в токе метана. Не совсем понятна роль метана и с какой целью его применяли?

4. В табл. 7.1 (с.103 диссертации) указано, что при олигомеризации бутена селективность образования димеров бутенов составляет 15,9 % при конверсии исходного мономера 91,9%. Нет объяснения, что представляют собой другие 84,1 % образовавшихся продуктов.

5. Одним из продуктов превращения ацетона на микро-мезопористых морденитах является уксусная кислота. Было бы неплохо отметить, как влияет присутствие уксусной кислоты в реакционной массе на катализатор, не происходит ли его разрушение?

6. Встречаются неудачные выражения. Например, на стр. 9 автореферата автор утверждает: «Анализ образцов, полученных в ходе щелочной обработки, показал, что на этой стадии не происходит существенных изменений в структуре и морфологии кристаллов морденита». Однако в этом же разделе, ниже, написано: «Данные ПЭМ (рисунок 1б) и низкотемпературной адсорбции азота показывают, что десилилирование образца сопровождается расслоением агломератов кристаллов на мелкие кристаллиты и образованием неоднородных мезопор с размером 3 – 20 нм в этих кристаллитах».

Эти замечания несколько не умаляют достоинств диссертационной работы Касьянова Ивана Алексеевича, выполненной на высоком методическом и научном уровне.

Заключение

В целом, диссертация **Касьянова И.А. «Закономерности формирования и каталитического действия микро-мезопористых материалов на основе цеолита MOR»** представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном уровне. В работе впервые предложен механизм образования микро-мезопористых материалов на основе цеолита MOR, включающий стадии десилилирования морденита и последующего формирования в нем мезопористой фазы; разработаны способы синтеза трех типов рекристаллизованных материалов на основе цеолита MOR, характеризующихся разным вкладом микро- и мезопор: мезоструктурированный цеолит, микро-мезопористый нанокомпозит, мезопористый материал с цеолитными фрагментами; впервые исследованы каталитические свойства микро-мезопористых материалов на основе рекристаллизованного морденита в практически важных реакциях олигомеризации бутилена и получения изобутилена из ацетона. Полученные в диссертационной работе результаты вносят заметный вклад в развитие новых перспективных гетерогенно-каталитических систем на основе микро-мезопористых цеолитов.

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.

Диссертационная работа по критериям актуальности, научной новизны и практической значимости отвечает требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013г, а ее автор, **Касьянов Иван Алексеевич**, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент

доктор химических наук, доцент, в.н.с. лаборатории приготовления катализаторов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук



Григорьева Нелля Геннадьевна

Место работы оппонента:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук
450075, г. Уфа, проспект Октября, 141
Тел. +7 (347) 284-27-50
e-mail: ngg-ink@mail.ru

Подпись Григорьевой Н.Г. заверяю

Ученый секретарь ИНК РАН, с.н.с. КХИ



Спивак А.Ю.

17.10.2016г.