

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

**ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. Борескова**

**Сибирского отделения
Российской академии наук**

(ИК СО РАН)

Россия, 630090, г. Новосибирск
просп. Академика Лаврентьева, д.5
Телефон: (383) 330-67-71; 330-87-67
Телефакс: (383) 330-83-56; 330-80-56

E-mail: BC@catalysis.ru

<http://catalysis.ru>

ОКПО 03533913

ИНН 5408100177, КПП 540801001

14.10.2016г. № 15324/10-2171/902

На № 23/20-90/104-03 от 05.09.2016

Отзыв ведущей организации

Председателю диссертационного совета
Д 501.001.90, доктору химических наук,
профессору, академику РАН
В.В. Лунину

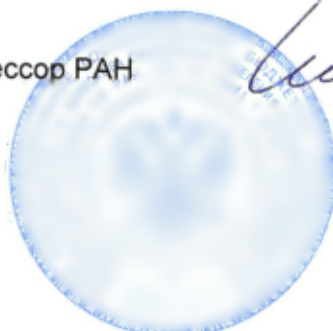
Глубокоуважаемый Валерий Васильевич!

В соответствии с Вашим письмом № 23/20-90/104-03 от 05.09.2016 г. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН направляет Вам отзыв ведущей организации 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».

Приложение: Отзыв ведущей организации в 2-х экз.

Ученый секретарь, д.х.н., профессор РАН


исп: д.х.н. Г.В. Ечевский
тел: (8383)-330-98-27
e-mail: egv@catalysis.ru



Д. В. Козлов

УТВЕРЖДАЮ

Директор Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН,
член-корреспондент РАН


В.И. Бухтияров

14 октября 2016 г

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук

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».

Существенным недостатком цеолитных систем, являющихся эффективными катализаторами широкого круга нефтеперерабатывающих и нефтехимических процессов, являются диффузионные ограничения для транспорта в их пористой структуре крупных молекул реагентов, приводящие к снижению эффективности действия катализаторов, а иногда и невозможности осуществления желаемых реакций.

Выходом в данной ситуации является разработка микро-мезопористых материалов (МММ) на основе цеолитов, которые в значительной степени устраняют данный недостаток, и, к тому же, в отличие от мезопористых материалов обладают высокой гидротермальной стабильностью и высокой кислотностью. Одним из перспективных методов создания МММ является метод рекристаллизации цеолитов, механизм которого в настоящее время мало изучен.

В связи с этим актуальность диссертационной работы Касьянова И.А., направленной на установление основных закономерностей формирования микро-мезопористых катализаторов методом рекристаллизации цеолита структурного типа MOR, не вызывает никаких сомнений.

Научная новизна работы Касьянова И.А. заключается в следующем. Впервые широким комплексом физико-химических методов проведено детальное исследование основных стадий рекристаллизации морденита в микро-мезопористые катализаторы. Установлены состав, структура и текстура интермедиатов, изучены локальная структура и состояние отдельных атомов в ходе рекристаллизации. На основании полученных результатов предложен механизм синтеза МММ из морденита, включающий стадии деструкции морденита и формирования мезопористой фазы. Показано, что путем регулирования скоростей деструкции морденита и роста мезопористой фазы можно получить микро-мезопористые материалы 3-х типов: мезоструктурированные цеолиты, микро-мезопористые нанокомпозиты и мезопористые материалы с цеолитными

фрагментами. Впервые проведено исследование влияния рекристаллизации морденита на его каталитические свойства в двух реакциях – олигомеризация бутиленов и синтез изобутена из ацетона. Показано, что рекристаллизация в мезоструктурированный морденит приводит к увеличению активности и каталитической стабильности в олигомеризации бутенов, а рекристаллизация в мезопористый материал с цеолитными фрагментами приводит к увеличению выхода и каталитической стабильности при синтезе изобутена из ацетона.

Представленная работа имеет также важное прикладное значение, поскольку установленные механизмы формирования МММ могут быть использованы для создания научных основ приготовления катализаторов для различных процессов нефтехимии. Кроме того, в работе предложена методика, позволяющая увеличить время стабильной работы морденита в процессе олигомеризации бутенов, а также предложен селективный катализатор синтеза изобутена из ацетона на основе микро-мезопористого морденита с высокой степенью рекристаллизации.

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, основных результатов и выводов, списка сокращений и списка литературы. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка, 2 схемы и 8 таблиц. Список литературы включает 182 наименования.

Во введении обоснована актуальность работы, четко сформулированы основные цели и задачи исследования, показана научная новизна работы, ее теоретическая и практическая значимость, перечислены положения, выносимые на защиту, подробно описаны личный вклад автора и апробация работы.

Обзор литературы состоит из двух глав. В первой главе досконально рассмотрены известные к настоящему моменту способы создания материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой на основе цеолитов, а во второй главе приведены некоторые аспекты применения в гетерогенном катализе МММ, полученных методом рекристаллизации цеолитов.

В третьей главе, посвященной описанию методической стороны экспериментальной части, подробно изложены методики приготовления катализаторов, а также описаны физико-химические и каталитические методы их исследования.

Описанию и обсуждению полученных результатов посвящены главы с четвертой по седьмую.

Четвертая глава посвящена исследованию механизма рекристаллизации морденита в микро-мезопористые материалы. Подробно исследованы 4 стадии процесса рекристаллизации: обработка щелочью, последующая обработка органическим теплотом, первая гидротермальная обработка при высокой щелочности и последующая вторая гидротермальная обработка при пониженной щелочности. Анализ совокупности полученных данных позволил автору предложить механизм формирования микро-мезопористых материалов на основе морденита методом рекристаллизации.

В пятой главе изучены основные параметры синтеза, определяющие формирование микро-мезопористых материалов различного типа. Показано, что структура МММ, образующегося в ходе рекристаллизации, определяется преимущественно двумя основными факторами – степенью деструкции морденита и степенью роста мезопористой фазы. Варьированием этих факторов автором получены из морденита три различного типа

МММ – мезопористый цеолит (RZEO-1), микро-мезопористый наноккомпозит (RZEO-2) и мезопористый материал с цеолитными фрагментами (RZEO-3). Подробно и аргументировано приведены параметры синтеза, при которых можно получить каждый из этих материалов.

Шестая глава посвящена исследованию закономерностей формирования кислотных центров микро-мезопористых материалов. Исследованы природа образующихся кислотных центров, их количество и сила, а также доступность брэнстедовских кислотных центров для крупных молекул. Показано, что путем изменения глубины рекристаллизации морденита можно варьировать все указанные параметры, что позволяет целенаправленно регулировать свойства морденитов в различных каталитических процессах.

Седьмая глава посвящена изучению закономерностей каталитического действия МММ на основе морденита в двух модельных реакциях – олигомеризации бутенов и синтезе изобутилена из ацетона. Показано, что для получения активного и устойчивого к дезактивации катализатора олигомеризации бутенов необходимо наращивание тонкого мезопористого слоя на внешней поверхности кристаллов морденита. Для получения эффективного катализатора синтеза изобутилена из ацетона необходима глубокая рекристаллизация морденита в мезопористый материал с цеолитными фрагментами, имеющий упорядоченную структуру мезопор и обладающий высокой льюисовской кислотностью.

В выводах обобщены полученные результаты по синтезу и свойствам полученных МММ различного типа.

Достоверность полученных результатов и их интерпретация автором не вызывает никаких сомнений. Работа прошла апробацию на 10 российских и международных конференциях. Основные положения опубликованы в 3 статьях в рецензируемых журналах.

Следует отметить высокий научно-методический уровень работы, при проведении которой все проведенные исследования свойств получаемых МММ и катализаторов на основе рекристаллизованного морденита детально прослежены с помощью каталитических и разнообразных физико-химических методов исследования.

Наряду с отмеченными несомненными достоинствами, рецензируемая работа содержит ряд малосущественных недостатков.

1. В литературном обзоре отсутствует ссылка № 18, которая присутствует в списке литературы.
2. В тексте (с. 21) перепутаны результаты, описанные в ссылках №№ 75 и 76.
3. На странице 23 в подписи к рисунку 1.6 нет ссылки. На странице 25 указана ссылка на обзор Тошевой под номером 158, а должен быть номер 99.
4. На странице 28 в предпоследнем абзаце в скобках должен быть указан рис.1.8, а не рис.1.9.
5. В целом текст литературного обзора оставляет впечатление, что автор не вполне определился с терминологией, связанной с названиями цеолитов. Трехбуквенное сочетание по типу BEA или MOR – это специально введенные структурной комиссией международной цеолитной ассоциации обозначения «архитектуры» того или иного открытого регулярного каркаса, образованного сочленением тетраэдров $TO_{4/2}$ через их вершины. То есть это обозначение модели, не вещественного образа. Поэтому

выражения типа «цеолит ВЕА» или «цеолит MOR» не верны, а верны «цеолит Бета» или «морденит». Выражение «цеолит структурного типа MOR» тоже правильно. Что касается выражения «цеолит структурного типа ВЕА», повсеместно встречающееся в литературе, то оно более неоднозначно. Дело в том, что структура цеолита Бета есть результат срастания примерно в равной пропорции двух полиморфных структур А и В, из которых первая как раз и имеет структурный тип ВЕА. Поэтому если строго, то выражение «цеолит структурного типа ВЕА» должно относиться к цеолиту, который на 100 % состоит из полиморфной модификации А. Такого материала еще никто не получал.

6. На странице 38, приводя рисунок 2.6, автор весьма произвольно обращается с авторскими результатами, по-своему называя приведенные образцы. В оригинале они различаются степенью рекристаллизации, а соискатель обозначает их как различные типы рекристаллизованных материалов.
7. На странице 79 на рисунке 5.3 не обозначены серии RM1, RM2 и RM3, Следует только догадываться, обозначения такие же, как и на рисунке 5.2.
8. На странице 99 в последней фразе пропущено слово «уменьшается» после слов «вклад продуктов крекинга».

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы. Полученные результаты могут быть использованы и развиты в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Казанском государственном техническом университете, ИОХ РАН, ИНХС РАН, ИК СО РАН и других организациях.

Диссертационная работа представляет собой законченное исследование, проведенное на высоком научном уровне. По своей актуальности, новизне, объему и достигнутым результатам диссертационная работа Касьянова Ивана Алексеевича «Закономерности формирования и каталитического действия микро-мезопористых материалов на основе цеолита MOR» полностью соответствует пункту 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор Касьянов Иван Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Отзыв составлен заведующим лабораторией «каталитических превращений углеводов», доктором химических наук Ечевским Геннадием Викторовичем. Отзыв заслушан и одобрен на расширенном семинаре лаборатории каталитических превращений Института катализа СО РАН, протокол № 5 от 12 октября 2016 года.

Заведующий лабораторией каталитических превращений углеводов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук д.х.н.

Г.В. Ечевский

Почтовый адрес: 630090, Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 5
Телефон: +7(383)330-98-27. E-mail: egv@catalysis.ru