

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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.

В последнее время существенное внимание исследователей в области гетерогенного катализа привлекают сложным образом структурированные гибридные системы, сочетающие в себе поры различного диаметра в определенном соотношении. Особое внимание привлекают микро-мезопористые материалы (МММ) на основе цеолитов с высокой термостабильностью, таких как ZSM-5, ВЕТА, Y и морденит. Однако, несмотря на растущее число работ в этой области, мы еще далеки от понимания способов направленной сборки микро-мезопористых носителей с заданными свойствами. Таким образом, речь идет о перспективных исследованиях приготовления иерархически организованных катализаторов следующего поколения. Поэтому не вызывает сомнения теоретическая и практическая актуальность работы, представленной к защите И.А. Касьяновым.

Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, а также списков сокращений и цитируемой литературы.

В кратком введении обосновывается цель работы и ее актуальность, а также выбор метода рекристаллизации как наиболее адекватного синтетического подхода к выполнению поставленной задачи.

Литературный обзор диссертации разбит на две главы. В первой главе весьма детально рассмотрены способы получения МММ деструктивными, конструктивными и комбинированными методами (152 ссылки). Вторая глава содержит сведения о структуре рекристаллизованных материалов и их применении в катализе. Из литературного обзора видно, что данная работа является логическим продолжением и развитием проводимых ранее в лаборатории исследований.

В третьей главе (экспериментальная часть) детально описаны методики синтеза МММ на основе промышленного морденита, а также методы исследования полученных материалов.

В работе удачно использован набор из трех исходных серий образцов с разным отношением щелочь/цеолит для определения влияния рекристаллизации, что дало ценный материал для сравнительного анализа структуры и свойств формирующихся материалов. Вкратце перечислены

физико-химические методы, использованные для получения объемных и поверхностных характеристик приготовленных образцов. Приведены экспериментальные методики модифицирования образцов (декатионирование, введение ионов Mg), а также каталитического тестирования в модельных реакциях олигомеризации бутиленов и синтеза изобутилена из ацетона.

В целом, комплекс примененных физико-химических методов весьма впечатляет (РФА, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, ЯМР, БЭТ, ДТА, ТПД аммиака). Основные методы исследования избраны адекватно, причем данные разных методов удачно дополняют друг друга.

Выбранные для тестирования образцов каталитические процессы олигомеризации бутиленов и синтеза изобутилена из ацетона представляются информативными для получения сравнительных характеристик серий модифицированных катализаторов.

В целом, в широкой серии экспериментов получены важные и интересные результаты, изложенные в главах 4 - 7.

Четвертая глава посвящена обсуждению результатов, полученных при детальном исследовании рекристаллизации морденита.

Интересной является особенность первой стадии щелочной обработки, когда не обнаруживаются существенных изменений в структуре и морфологии морденита, но происходят значительные изменения химического состава и локальной структуры атомов, а также образование неоднородных мезопор. На второй стадии рекристаллизации (обработка СТАВ) диффузия СТАВ в мезопоры ведет к дальнейшему сегрегированию кристаллитов. Последующая гидротермальная обработка при $\text{pH} \sim 12$ вызывает постепенное разрушение фазы морденита и рост мезопористой фазы. Финальная гидротермальная обработка при $\text{pH} 8-9$ способствует образованию структурированной мезопористой фазы типа MCM-41 внутри и на поверхности кристаллитов. Суммируя, можно заключить, что проведенное детальное исследование позволило убедительно представить механизм протекающих процессов.

Глава 5 посвящена практически важным вопросам подбора параметров синтеза, позволяющим целенаправленно формировать МММ разного типа. Для установления основных факторов, определяющих степень деструкции морденита и рост мезопористой фазы, изучено влияние концентрации щелочи, порядка смешения щелочи со СТАВ, pH гидротермальной обработки, а также температуры и продолжительности обработок. Установлено, что основным фактором, определяющим степень деструкции морденита, является концентрация щелочи, а рост мезопористой фазы определяется величиной pH

при гидротермальной обработке. В итоге, предложена стратегия направленного синтеза различных типов рекристаллизованных материалов.

В главе 6 рассмотрены закономерности формирования кислотных центров в различных типах синтезированных МММ. Представлены данные как о природе этих центров, так и об их силе и концентрации. Показано, что изменением глубины рекристаллизации можно варьировать природу, концентрацию, силу и доступность кислотных центров, т.е. направленно регулировать каталитические свойства в кислотных процессах. В связи с этим логично, что в последней (седьмой) главе изложены данные о закономерностях протекания на МММ двух модельных реакций, требующих участия сильных брэнстедовских центров (олигомеризация бутенов) и различных кислотных центров (конверсия ацетона).

Показано, что наращивание тонкого мезопористого слоя на поверхности микрокристаллов морденита позволяет увеличить стабильность работы катализатора в олигомеризации бутенов. С другой стороны, МММ с глубокой степенью рекристаллизации оказывается эффективным для синтеза изобутилена из ацетона.

В качестве замечания по работе можно отметить следующее: рекристаллизация наряду с модифицированием кислотных центров может существенно влиять и на концентрацию и силу центров одноэлектронного переноса в МММ. К сожалению, этот вопрос остался за рамками данной работы, что, однако, не снижает ее достоинств.

Итоги работы суммированы в выводах.

Наиболее важными и новыми представляются следующие результаты:

1. На основе комплексного исследования предложен механизм ступенчатой рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые материалы, включающий следующие стадии: (1) разрушение Si-O-Si связей цеолита под воздействием щелочи и ионный обмен протонов на катионы натрия, сопровождающиеся образованием мезопор между кристаллитами и внутри кристаллитов цеолита; (2) ионный обмен катионов натрия на катионы цетилтриметиламмония и образование мицелл на поверхности и внутри кристаллитов; (3) конденсацию кремнийкислородных фрагментов, образующихся в ходе десилилирования, вокруг мицелл; (4) образование мезопористой фазы внутри и на поверхности кристаллитов.
2. Установлено, что путем регулирования степени рекристаллизации можно получить три типа МММ: (1) мезоструктурированные

цеолиты; (2) микро-мезопоритые нанокompозиты; (3) мезопористые материалы с цеолитными фрагментами; основными факторами, определяющими тип материала, являются концентрация щелочи на начальных стадиях рекристаллизации и рН гидротермальной обработки на заключительном этапе рекристаллизации.

3. Показано, что увеличение степени рекристаллизации приводит к изменению природы кислотных центров: мезопористые цеолиты содержат в основном брэнстедовские кислотные центры; при переходе к микро-мезопористым нанокompозитам и мезопористым материалам с цеолитными фрагментами концентрация брэнстедовских центров снижается и увеличивается вклад центров Льюиса, при этом общее содержание и сила центров падают.

Оценивая работу в целом, отмечаю, что И.А. Касьяновым выполнено значительное по объему исследование на высоком экспериментальном уровне. Использование в ходе работы современных методик свидетельствует о высоком профессионализме и экспериментальном мастерстве диссертанта. Результаты проведенного исследования представляются достоверными и обоснованными. При этом результаты работы имеют очевидную практическую значимость для разработки нового поколения иерархически организованных катализаторов.

Диссертация написана ясно, хорошим русским языком, практически без опечаток. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК и является законченным исследованием.

Соискатель является автором 3 научных публикаций в реферируемых изданиях; результаты работы представлены также в виде 10 тезисов докладов на российских и международных конференциях разного уровня.

Представленная работа удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автореферат и опубликованные статьи полностью отражают содержание диссертации. В целом, на основании вышеизложенного считаю, что диссертация Касьянова Ивана Алексеевича «ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА MOR» несомненно является научно-квалификационной работой, которая полностью соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, предъявляемым к

кандидатским диссертациям, а ее автор, Касьянов Иван Алексеевич, безусловно, заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Ведущий научный сотрудник ИОХ РАН
доктор химических наук



Кучеров А.В.

Ленинский просп. 47, Москва, 119991
(499) 137-66-17

akuchero2004@yahoo.com

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт органической химии
Им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
(ИОХ РАН)

Подпись д.х.н. Кучерова А.В. заверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.
14 октября 2016 г.



И.К. Коршевец