

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Якимова Александра Вячеславовича «Синтез и физико-химические свойства оловосодержащих катализаторов на основе цеолита ВЕА», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Модифицирование цеолитов активными элементами является одним из главных подходов направленного регулирования свойств цеолитного катализатора. Активные элементы могут быть включены в структуру цеолита с помощью различных методов, таких как пропитка, ионный обмен или изоморфное замещение. Изоморфное замещение цеолитов является наиболее эффективным способом улучшения каталитических характеристик синтезированных цеолитов.

Диссертационная работа Якимова А.В. посвящена разработке метода синтеза цеолита Sn-BEA, в котором часть атомов кремнекислородного каркаса изоморфно замещена на атомы олова. Такие катализаторы обладают мягкой льюисовской кислотностью и уникальной каталитической активностью в широком ряде гетерогенно-каталитических процессов, связанных, главным образом, с переработкой биомассы, производством биоразлагаемых полимеров, а также с тонким органическим синтезом. Кроме того, целью работы является изучение возможности направленного регулирования концентрации оловосодержащих центров и установление механизма взаимодействия оловосодержащих активных центров с молекулами-зондами: ацетонитрилом, водой и спиртами. На данный момент в литературе нет единого мнения о структуре и локализации оловосодержащих активных центров и отсутствуют данные о закономерностях формирования этих центров в ходе гидротермального синтеза. В связи с выше изложенным **актуальность** работы не вызывает сомнений.

Диссертантом для осуществления поставленной задачи разработан новый метод прямого наблюдения за состоянием олова в цеолитах на основе спектроскопии ЯМР ВМУ на ядрах ^{119}Sn с использованием методики CPMG (CarrPurcell-Meiboom-Gill). Благодаря применению этого метода, впервые идентифицированы Sn-содержащие центры, локализованные в различных позициях структуры цеолита ВЕА, установлены механизмы их взаимодействия с ацетонитрилом и водой, определены их кислотные и каталитические свойства в процессах превращения циклогексанона в циклогексанол и дигидроксиацетона в метиллактат. В результате проведенного исследования диссертантом было показано, что наиболее реакционноспособными являются оловосодержащие центры Iой и Pой групп, и найдены оптимальные условия получения катализаторов с максимальной концентрацией таких центров. Предложена методика синтеза высокоэффективного катализатора превращения дигидроксиацетона в метиллактат.

Работа выполнена на высоком уровне, и ее качество сомнений не вызывает. В то же время, следует отметить, что в автореферате некоторые выводы недостаточно аргументированы. Так, автор утверждает, что уменьшение содержания воды в реакционной смеси для образцов с высоким содержанием олова практически не приводит к изменению линейных размеров кристалла и связывает это с кинетикой зародышеобразования и роста кристаллов. Возможно такой эффект наоборот связан с образованием более мелких кристаллов, которые в концентрированном геле агломерируются в более крупные

образования. На рис. 8, где показаны различные стадии кристаллизации на левом (рис.8а) время указано в днях, а на правом рис.8б – в часах, возможно здесь описка.

В целом представленная работа является законченным исследованием, выполненным на высоком методическом уровне с привлечением широкого спектра физико-химических методов анализа. Сделанное замечание имеет рекомендательный характер и не снижает общей высокой оценки диссертационной работы. Полученные в диссертации экспериментальные данные могут быть использованы для прогнозирования каталитических свойств цеолитов Sn-BEA в процессах, идущих на льюисовских кислотных центрах, а также окажутся полезными для создания научных основ приготовления катализаторов на основе Sn-BEA.

Таким образом, диссертационная работа А.В. Якимова соответствует критериям, определённым пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», а сам автор, несомненно, заслуживает присвоения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Главный научный сотрудник лаборатории
Химии нефти и нефтехимического синтеза,
д.х.н., профессор



Наталья Васильевна Колесниченко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.29
e-mail: nvk@ips.ac.ru
телефон (495) 955-41-97

20.11.2018

Подпись главного научного сотрудника, д.х.н., профессора Наталии Васильевны
Колесниченко удостоверяю,

ученый секретарь ИНХС РАН, к.х.н.



к.х.н., Ю.В. Костина