

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Коца Павла Александровича «**Закономерности синтеза и каталитического действия Zr-содержащих цеолитов BEA в альдольной конденсации**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Одним из приоритетных направлений современной химии является разработка новых высокоэффективных катализаторов для усовершенствования существующих и создания новых гетерогенно-каталитических процессов. Для химической промышленности России решение этой задачи приобретает в последние годы принципиально важное и, более того, стратегическое значение. С этой точки зрения вполне понятен резко возросший интерес российских исследователей к разработке цеолитных и цеолитоподобных катализаторов, составляющих основу важнейших процессов нефтехимии и органического синтеза.

В этой области большой интерес представляет открытый сравнительно недавно новый класс катализаторов – металлзамещенных цеолитов с высокой льюисовской кислотностью. Эти материалы обладают уникальными каталитическими свойствами в низкотемпературных жидкофазных превращениях карбонильных соединений, карбоновых кислот, сахаров и производных фурана и являются перспективными катализаторами для процессов органического синтеза и конверсии биомассы. Хотя открытие этих материалов получило широкое признание мирового каталитического сообщества, вопросы о природе их каталитической активности, механизмах формирования их активных центров и способах направленного регулирования их каталитических свойств являются малоизученными и остаются предметом дискуссий. Все это в полной мере определяет **актуальность** и научную ценность диссертационной работы Коца П.А, которая направлена на изучение механизма формирования активных центров цеолита Zr-BEA, оптимизацию

методики его синтеза и создание на его основе высокоэффективного катализатора альдольно-кетоновой конденсации бутанала.

Новизна диссертационной работы связана с несколькими аспектами. Во-первых, в работе установлен механизм формирования льюисовских кислотных центров «открытого» и «закрытого» типа в ходе гидротермального синтеза Zr-BEA. Во-вторых, на основании предложенного автором механизма гидротермального синтеза проведено рациональное усовершенствование способа приготовления этого катализатора. В-третьих, определена реакционная способность Zr-центров разного типа в альдольно-кетоновой конденсации бутанала и разработан новый высокоэффективный катализатор этого процесса.

Важно отметить, что автором использован целый арсенал современных физико-химических методов исследования, многие из которых впервые применены для изучения синтеза цеолитов Zr-BEA. Используются как достаточно традиционные и ставшие рутинными методы РФА, СЭМ, ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{29}Si и ^{19}F , низкотемпературной адсорбции азота, термогравиметрии, так и более продвинутые методы рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES и EXAFS), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии адсорбированных молекул CO и пиридиновых оснований, термопрограммируемой десорбции изопропиламина. Полученные результаты позволили получить новую информацию о кристаллизации Zr-BEA в гидротермальных условиях и о структуре активных центров этих материалов.

Практическая значимость работы обусловлена значительным усовершенствованием методики гидротермального синтеза Zr-BEA. Разработанная методика позволила сократить длительность синтеза, а также увеличить концентрацию льюисовских кислотных центров в структуре цеолита. Кроме того, в работе предложен новый способ получения 2-этилгексенала – ценного промежуточного продукта в синтезе

пластифицирующих добавок к изделиям из ПВХ. Найдены оптимальные условия проведения процесса и выбран наиболее активный катализатор.

Диссертация представлена на 142 страницах машинописного текста и включает в себя введение, обзор литературы по проблематике диссертации, экспериментальную часть, раздел результатов и их обсуждения, выводы и список цитируемой литературы, включающий 145 наименований.

Оформление и структура работы полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к диссертациям. Материал изложен автором логично и грамотно.

Во введении автором обоснована актуальность выбранного направления исследования, сформулированы цель и задачи работы, описана практическая значимость, а также представлены данные об апробации работы и об основных публикациях.

Обзор литературы состоит из пяти разделов. В первом разделе представлены данные о синтезе металлзамещенных цеолитов методами гидротермальной кристаллизации и пост-синтетического модифицирования. Во втором разделе подробно разобраны физико-химические методы исследования цирконийсодержащих катализаторов с указанием того, какая информация может быть получена с помощью каждого из методов. В этом разделе представлены данные о структуре циркониевых кислотных центров в цирконийсиликатных катализаторах. В следующем разделе приведены и систематизированы примеры применения цирконийсодержащих цеолитов в органическом синтезе и превращении карбонильных соединений. Особое внимание уделено установлению взаимосвязи между силой кислотных центров и каталитической активностью. Отдельно разобраны предполагаемые механизмы альдольно-кетоновой конденсации. В четвертом разделе представлены данные о традиционно применяемых катализаторах альдольной конденсации и об основных побочных продуктах этой реакции. Указаны недостатки, характерные для каждого из известных катализаторов. В пятом

разделе сформулированы выводы из обзора литературы и основные направления диссертационного исследования.

В экспериментальной части автором подробно описаны исходные реагенты, методики гидротермального синтеза и пост-синтетического модифицирования. Приведено описание физико-химических методов и каталитических экспериментов. Следует отметить, что автором использовано более 10-ти современных физико-химических методов, что, безусловно, свидетельствует о высоком экспериментальном уровне выполнения работы и о достоверности полученных результатов и выводов.

Глава, посвященная изложению результатов работы и их обсуждению, состоит из четырех разделов. В первом разделе приведены результаты по гидротермальному синтезу цеолита Zr-BEA, отдельно рассмотрены процессы кристаллизации цеолитной структуры и формирования кислотных центров цеолита. Особый интерес представляет подраздел, в котором с помощью методов EXAFS и XANES, просвечивающей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии адсорбированного СО установлен двухстадийный механизм кристаллизации, включающий формирование фазы кремнистого цеолита и последующие встраивание циркония в структуру.

Во втором разделе приведены результаты пост-синтетического модифицированию германосиликата BEC с целью получения на его основе цирконийсодержащего катализатора. Предложенная в этом разделе двухстадийная методика замещения, включающая частичное силилирование исходного германосиликата, позволила получить образец Zr-BEC с высокой плотностью кислотных центров Льюиса.

В третьем разделе автором представлены подходы к усовершенствованию методики гидротермального синтеза Zr-BEA, направленные на увеличение концентрации кислотных центров в образцах и на уменьшение длительности синтеза. Стоит отметить, что предлагаемые способы синтеза основаны на данных о механизме кристаллизации Zr-BEA, полученных в первом разделе.

В четвертом разделе автором изучена альдольно-кетоновая конденсация бутанала. По зависимостям выходов основных продуктов от конверсии бутанала проведена классификация основных продуктов реакции на первичные/вторичные и стабильные/нестабильные. На основании кинетического анализа предложена схема образования основных продуктов превращения бутанала на Zr-BEA. Интересно отметить большой вклад процессов переноса водорода от молекулы бутанола, что является, по всей видимости, отличительной особенностью цирконийсодержащих цеолитных катализаторов.

В четвертом разделе обсуждены данные ИК-спектроскопии *in situ*, позволяющие более детально изучить особенности альдольно-кетоновой конденсации бутанала на цеолитах Zr-BEA. В частности, установлена сильная хемосорбция 2-этилгексенала на активных центрах катализатора в широком диапазоне температур. Сочетание методов термопрограммируемой десорбции/реакции и ИК-спектроскопии позволило зафиксировать превращение адсорбированного 2-этилгексенала в поверхностные карбоксилаты.

Большое внимание в работе уделено вопросам установления взаимосвязи между активностью катализаторов и состоянием атомов циркония в структуре цеолита. В четвертом разделе показано, что «открытые» кислотные центры более активны в конверсии бутанала, чем «закрытые». Эти выводы подтверждены путем измерения частоты оборотов реакции в присутствии селективного яда – 2,6-дитретбутил-пиридина.

Последние два подраздела посвящены влиянию способа синтеза цеолита и условий проведения процесса на каталитические свойства цеолита Zr-BEA. На основании полученных данных автор проводит выбор наиболее эффективного катализатора и оптимизацию условий процесса. Сравнение полученных результатов с литературными источниками, представленными в обзоре литературы, позволяет заключить, что по активности и селективности Zr-BEA превосходит либо сопоставим с лучшими катализаторами конверсии

бутанала, в частности, с оксидами щелочноземельных металлов, нанесенными на силикагель, или цеолитами X и Y с катионами Cs в обменных позициях.

В заключительном разделе автор формулирует основные выводы, обоснованность и достоверность которых не вызывает сомнений.

Общее содержание работы и все основные выводы в полной мере отражены в автореферате. Материал диссертации полно представлен в двух статьях в высокорейтинговых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, в патенте РФ на изобретение, который может быть приравнен к публикации, и 8 докладах на российских и международных конференциях.

По работе могут быть сделаны следующие замечания:

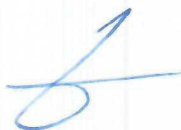
1. Элементные карты, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии для срезов кристаллов Zr-BEA (рис. 3.8 на стр. 78), имеют светлые участки вне кристалла. Остаётся неясным, с чем это связано.
2. Кинетическое уравнение, предложенное для реакции конденсации, вводится без пояснений (стр. 115). В частности, не понятно, почему автором выбран второй порядок по адсорбированному бутаналу и почему не рассматриваются другие механизмы.
3. В работе не приводятся данные по стабильности работы катализатора Zr-BEA во времени. Такая информация необходима для сравнения с известными каталитическими системами.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования Коца П.А. В целом диссертационная работа Коца П.А. «Закономерности синтеза и каталитического действия Zr-содержащих цеолитов BEA в альдольной конденсации» является завершённым научно-квалификационным исследованием, имеющим большое научное и практическое значение. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия (по

химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Павел Александрович Коц заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент
Доктор химических наук
(02.00.20 – хроматография),
профессор
«10» декабря 2018 г.



А.К. Буряк

Место работы, должность Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, директор института; Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, руководитель лаборатории

Почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

Телефон: +7 (495) 955 44 87

Адрес электронной почты: dir@phychе.ac.ru

Подпись Алексея Константиновича Буряка заверяю

Ученый секретарь Института
к.х.н.



И.Г. Варшавская

