

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Тябликова Игоря Александровича «Синтез и физико-химические свойства титаносиликата со структурой MFI как катализатора эпоксидирования алкенов»,

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 представляют титаносодержащие цеолиты. Эти материалы обладают уникальными каталитическими свойствами в низкотемпературных жидкофазных окислительных реакциях с использованием пероксида водорода. Открытие этих материалов в конце прошлого века инициировало масштабное исследование синтеза и свойств этих материалов со стороны научного сообщества. Однако ряд вопросов, связанных с механизмом синтеза, а также с проблемами массопереноса в этих материалах остается предметом дискуссий. Все это в полной мере определяет актуальность и научную ценность диссертационной работы

Новизна диссертационной работы связана с несколькими аспектами. Во-первых, в работе разработаны методы синтеза титаносиликатных цеолитов с различным размером частиц и морфологией. Во-вторых, впервые

были использованы фторсодержащие соединения, что позволило получить в результате гидротермального синтеза нанопластины TS-1. В-третьих, был разработан способ расчета коэффициентов диффузии различных реагентов в порах титаносиликата при протекании в них реакции окисления.

Практическая значимость работы обусловлена разработкой методов синтеза титаносиликатов, позволяющих избежать диффузионных ограничений при эпексидировании крупных молекул. Предложен метод синтеза нанопластинок титаносиликата с использованием фторсодержащего модификатора – перфторнонановой кислоты. **Теоретическая значимость** работы заключается в разработке метода расчета коэффициентов диффузии, основанного на кинетических данных и данных о физико-химических характеристиках катализаторов.

Диссертация представлена на 112 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 139 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 шести разделов. В первом разделе представлена общая характеристика титаносодержащих цеолитов. Второй раздел посвящен особенностям синтеза титаносодержащих цеолитов, используемым прекурсорам, темплатам и механизму синтеза. В следующем разделе описаны методы исследования, применяемые для изучения физико-химических свойств титаносодержащих цеолитов. В четвертом разделе описаны работы, посвященные каталитическим свойствам титаносиликатов.

В пятом разделе рассмотрены литературные данные по описанию диффузионного торможения в молекулярных ситах, в частности титаносодержащих. В шестом разделе сформулированы выводы из обзора литературы и основные направления диссертационного исследования.

В экспериментальной части автором подробно описаны исходные реагенты, методики гидротермального синтеза. Приведено описание физико-химических методов и каталитических экспериментов.

Глава, посвященная изложению результатов работы и их обсуждению, состоит из пяти разделов. Первые два раздела посвящены гидротермальному синтезу цеолита TS-1 в условиях твердофазного и жидкофазного синтеза. Установлено, что снижение pH при гидротермальном синтезе приводит к смене механизма синтеза и механизма встраивания титана в цеолитную структуру.

В третьем разделе приведены результаты исследования синтеза титаносиликата TS-1 в присутствии фторсодержащих соединений. Предложенный способ синтеза позволяет получить нанопластины титаносиликата толщиной 50 нм.

Четвертый и пятый разделы посвящены исследованию каталитических свойств титаносиликатов. В четвертом разделе на примере реакции эпоксидирования пропилена показана роль структурных и внеструктурных центров в реакции эпоксидирования пропилена. В пятом разделе описано влияние явлений массопереноса на скорость эпоксидирования крупных молекул. В этом разделе на основании данных о форме титаносиликатных частиц, кинетических данных по эпоксидированию гексена, 2-этилгептена и циклогексена и литературных данных по зависимости фактора эффективности от модуля Тиле для частиц параллелепipedной формы определены коэффициенты диффузии этих субстратов в порах цеолита.

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 трех статьях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus и трех докладах на российских и международных конференциях.

По работе могут быть сделаны следующие замечания:

1. Данные о механизме синтеза получены на основании исследования кинетики кристаллизации образцов при низких температурах, при этом повышение температуры синтеза может приводить к изменению механизма.
2. Из работы неясен механизм получения нанопластинок титаносиликата при проведении синтеза в присутствии перфторнонановой кислоты.
3. В тексте диссертации не приведены гистограммы распределения частиц по размерам, которые необходимы для определения средних геометрических параметров частиц.
4. В работе не приведены данные по селективности процесса эпоксидирования для циклогексена, 3-этилгептена и гексена-1, нет исследования стабильности работы полученных каталитических систем.
5. Автор не обосновывает выбор субстратов для каталитического исследования, нет данных об актуальности эпоксидирования циклогексена и 2-этилгептена.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования Тябликова И.А. В целом диссертационная работа Тябликова И.А. «Синтез и физико-химические свойства титаносиликата со структурой MFI как катализатора эпоксидирования алкенов» является завершенным 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 Игорь Александрович Тябликов заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

главный научный сотрудник Институт нефтехимического синтеза им.
А.В.Топчиева РАН,
доктор химических наук, профессор
Третьяков Валентин Филиппович
: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им.
А.В.Топчиева Российской академии наук

Дата: 07.06.19 

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 258 53 23, e-mail: tretjakov@ips.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.13 — «Нефтехимия»

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 29

Тел.: +7 (495) 954-22-92; e-mail: tips@ips.ac.ru

Подпись В.Ф. Третьякова удостоверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН
к.х.н., доц. Ю.В. Костина 

Дата 10.06.19

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева РАН