

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Серых Александра Ивановича «Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Несмотря на то, что синтетические цеолиты в различных катионообменных формах привлекают внимание исследователей уже более полувека, вопросы природы их катионных центров остаются дискуссионными и требуют дальнейшего изучения. Поэтому не вызывает сомнения актуальность работы Серых А.И., целью которой является выявление закономерностей формирования катионных центров, их природы и физико-химических свойств в каталитических системах, представляющих собой модифицированные катионами цинка, кадмия, меди, никеля и галлия цеолиты ZSM-5.

Выбор перечисленных выше каталитических систем обусловлен тем, что исследованные в представленной работе цинк -, кадмий - и галлийсодержащие цеолиты ZSM-5 активны в дегидроциклизации легких парафинов, а медь- и никельсодержащие цеолиты активны в селективном каталитическом восстановлении окислов азота, парциальном окислении углеводородов, разложении окиси азота.

С поставленной целью диссертант справился весьма успешно. В работе установлена природа катионных центров в цинк -, кадмий - и галлийсодержащих цеолитах ZSM-5. Впервые установлена природа центров и механизм диссоциации водорода и алканов в указанных каталитических системах. Сделан вывод о том, что активными центрами дегидрирования алканов в цинк- и кадмийсодержащих цеолитах ZSM-5 являются обменные катионы цинка и кадмия, компенсирующие отрицательные заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров каркаса. Следует отметить факт обнаружения диспропорционирования обменных одновалентных катионов галлия в Ga-ZSM-5 на нульвалентный галлий и катионы Ga^{3+} . Ранее возможность образования обменных катионов Ga^{3+} в высококремнистых цеолитах ZSM-5 в литературе не обсуждалась. Установление формирования обменных катионов Ga^{3+} позволило сделать достаточно обоснованный вывод как о природе активных центров дегидрирования алканов в Ga-ZSM-5, так и об общей природе центров дегидрирования алканов в оксидных и цеолитных галлийсодержащих каталитических системах.

Весьма важным как для теории, так и для практики явилось выявление способности низковалентных катионов меди и никеля активировать связи стабильных молекул водорода и азота при адсорбции.

Экспериментальное обнаружение двухцентровой адсорбции молекулярного азота на катионах Cu^{+} в Cu-ZSM-5 имеет важное значение для установления роли парных катионных центров в медьсодержащих катализаторах ZSM-5.

Научная новизна, достоверность выводов и положений работы сомнений не вызывает. Результаты работы опубликованы в престижных международных журналах.

Автореферат диссертационной работы Серых А.И. позволяет говорить о высоком уровне выполненных исследований. Принципиальных замечаний при чтении реферата не возникло, тем не менее, следует отметить следующее:

1. Из текста автореферата непонятны степени обмена катионов натрия, содержащихся в исходных образцах, на двух- и трехвалентные катионы. Если для цеолита ZSM-5 можно предположить, что они близки к 1, то для цеолита Y такие величины невозможны без промежуточной термообработки.
2. Вряд ли имело смысл выбирать в качестве одного из промоторов катионы кадмия. Цеолиты, промотированные этими катионами, не проявляют уникальных каталитических свойств, в то же время соединения кадмия относятся к высокотоксичным соединениям.
3. В автореферате встречаются, на наш взгляд, неудачные словосочетания. Например: пробные и гостевые молекулы. В цели работы на стр 2 катионы цинка, кадмия, меди и никеля названы многовалентными, а на стр 6 – мультивалентными. Как правило, многовалентными называют катионы с валентностью три и более.

В целом, работа Серых А. И. является законченным научным исследованием. По своему объему, актуальности, научной новизне и обоснованности основных положений и выводов соответствует всем требованиям раздела II «Критерии, которым должны отвечать диссертации на соискание ученых степеней» Положения о присуждении ученых степеней ВАК, а ее автор заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заведующий лабораторией
приготовления катализаторов,
доктор химических наук, профессор

Кутепов Б..И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук
450075, г.Уфа, проспект Октября, 141
Тел./факс +7 347 284-27-50
Адрес электронной почты ink@anrb.ru

Подпись Кутепова Б.И. заверяю:
ученый секретарь, к.х.н.



А.Ю.Спивак