

Сведения об оппоненте

1. Чукин Геннадий Дмитриевич
2. Доктор химических наук, 02.00.13 нефтехимия
3. Список публикаций по теме диссертации за последние 5 лет

Монографии:

Чукин, Геннадий Дмитриевич. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. - М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. 288 с.

Чукин, Геннадий Дмитриевич. Протон - кислота. Электрон – основание. Механизмы превращения углеводородов на оксидных и металлических катализаторах. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2011. 120 с.

Статьи:

G. D. Chukin, B. K. Nefedov. Sulfidation of an aluminum-nickel-molybdenum catalyst and its activity in thiophene hydrodesulfurization. Solid Fuel Chemistry, 43 (2009) 400-408.

Чукин Г.Д., Нефедов Б.К. Алюмоникельмолибденовые катализаторы гидроочистки и каталитическая активность сульфидов и оксисульфидов молибдена. В кн. Состояние и перспективы комплексного использования твердых горючих ископаемых. (Юбилейный сборник трудов ИГИ) / Под общей ред. Горлова Е.Г. – М.: «НТК «Трек», 2011. С.129.

4. ООО «Пластнефтехим»
129110, Россия, г. Москва, ул. Щепкина, 49
Тел./Факс: (495) 660-0683

5. Ведущий научный сотрудник

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Цеолиты и материалы на их основе находят все более возрастающее применение в различных отраслях промышленности. Помимо природных цеолитов синтезированы десятки искусственных. В настоящее время известно более 100 типов цеолитных структур. Благодаря молекулярно-ситовым и ионообменным свойствам цеолиты применяются в качестве адсорбентов для очистки газов и жидкостей, разделения газов в газовых смесях. В газонефтехимии цеолиты используются в качестве катализаторов переработки органического сырья. Кислотные свойства цеолитов используются в процессах крекинга сырой нефти, изомеризации и алкилирования углеводородов. В последние три десятилетия широко исследуются каталитические свойства цеолитов, модифицированных различными обменными катионами.

Особый интерес представляют цеолиты с высоким отношением кремния к алюминию в каркасе, прежде всего ZSM-5. Можно выделить два основных класса реакций, катализируемых катионсодержащими цеолитами ZSM-5. Первый класс - это реакция дегидроциклизации легких алканов, катализируемая цинк- и галлийсодержащими цеолитами ZSM-5. Второй класс реакций - реакции окисления и восстановления, такие как парциальное окисление углеводородов, селективное каталитическое восстановление окислов азота, разложение окислов азота. Эти реакции катализируются цеолитами, содержащими катионы металлов с переменной валентностью. Исследованию цеолитов, активных в этих реакциях посвящено большое количество работ в научной литературе. Значительная часть этих работ направлена на исследование природы каталитических свойств этих материалов. А именно, на установление природы каталитически активных структур, а также механизмов реакций, происходящих с их участием. Знание природы каталитически активных центров в этих системах и их физико-химических свойств необходимо как для оптимизации уже существующих катализаторов, так и для разработки новых, более эффективных. Не смотря на усилия разных исследовательских групп в настоящее время нет единого мнения по этой проблеме. Это вызывает необходимость более систематического исследования природы активных структур в цеолитных катализаторах. В этой связи диссертация Серых А.И является, безусловно, актуальной.

Диссертационная работа Серых Александра Ивановича посвящена исследованию природы и свойств катионных структур в каталитических цеолитных системах двух типов: цеолитах ZSM-5, содержащих катионы цинка, кадмия и галлия, проявляющих активность в дегидроциклизации легких парафинов; цеолитах ZSM-5, содержащих катионы переходных металлов с переменной валентностью – медь и никель, активных в каталитических реакциях окисления и восстановления.

Диссертация представляет собой завершенное исследование, изложена на 347 страницах, содержит 109 рисунка и 9 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 489 наименований. Работа состоит из введения, 8 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы.

В первой главе приведен обзор литературы по основным сведениям о цеолитах. Рассмотрены разные способы модифицирования цеолитов обменными катионами и основные методы исследования их свойств.

Вторая глава посвящена изучению механизма формирования обменных катионных центров в цеолитах, содержащих катионы некоторых переходных металлов и металлов, обладающих амфотерными свойствами (на примере цеолитов ZnY и NiY), и приготовленных традиционным способом водного ионного обмена. Впервые установлен механизм образования катионных центров, заключающийся в том, что гидратированные обменные катионы в процессе термической дегидратации цеолитов не превращаются непосредственно в обменные катионы или гидроксидкатионы, химически связанные с кислородом цеолитного каркаса, а образуют сначала наноразмерные частицы оксидов обмениваемых металлов, локализованных в больших полостях цеолитов. Одновременно с образованием оксидных частиц происходит образование кислотных протонов – мостиковых гидроксильных групп. Катионные центры образуются путем взаимодействия оксидных частиц с кислотными гидроксильными группами при дальнейшей термической дегидратации.

Третья глава диссертации посвящена детальному исследованию цинксодержащих цеолитов ZSM-5. Этот цеолит известен высокой эффективностью, в дегидроциклизации легких парафинов. В начале главы дан исчерпывающий литературный обзор по системе. В результате проведенных исследований удалось впервые установить природу катионных центров в Zn-ZSM-5. Было установлено существование двух типов обменных катионных центров Zn²⁺. Первый тип - это катионы цинка, компенсирующие отрицательные заряды близко расположенных алюмокислородных тетраэдров каркаса. Второй - катионы цинка, компенсирующие заряды удаленных друг от друга алюмокислородных тетраэдров. Впервые обнаружено, что именно катионы второго типа обладают свойством

диссоциативно адсорбировать водород и парафины. Сделан вывод, что активными центрами дегидрирования алканов являются обменные катионы цинка, компенсирующие заряды удаленных друг от друга алюмоокислородных тетраэдров каркаса цеолита.

В четвертой главе изложены результаты исследования природы катионных структур в кадмийсодержащем ZSM-5. Такое исследование проведено впервые. Интерес к этой системе в литературе связан с ее активностью в дегидрировании легких парафинов и в гидратации ацетилена. Было установлено, что в Cd-ZSM-5 могут присутствовать следующие типы обменных катионов: одновалентные обменные катионы кадмия и два типа изолированных двухвалентных обменных катионов. Последние подобны двум типам катионов цинка в Zn-ZSM-5. Одновалентные катионы цинка могут превращаться в оксокатионы в результате окисления в кислороде. Установлена способность изолированных обменных катионов Cd^{2+} диссоциативно адсорбировать водород при комнатной температуре с образованием катионов гидрида кадмия и кислотных гидроксильных групп. Именно с присутствием таких катионов, по заключению автора, связана активность Cd-ZSM-5 в дегидрировании алканов.

Пятая глава посвящена исследованию адсорбции водорода и азота на медьсодержащем цеолите ZSM-5. Впервые обнаружена сильная адсорбция молекулярного водорода на этом цеолите. Центрами такой адсорбции водорода являются обменные одновалентные катионы меди. При адсорбции происходит сильная активация связи в молекуле водорода, сопровождающаяся сильным понижением частоты ее колебаний. В работе также впервые удалось экспериментально обнаружить образование двухцентровых адсорбционных комплексов молекулярного азота с обменными катионами меди Cu(I).

В шестой главе исследовано формирование, термостабильность и адсорбционные свойства одновалентных обменных катионов никеля в Ni-ZSM-5. Автором впервые установлено, что молекулы азота и водорода образуют адсорбционные комплексы одновалентными обменными катионами никеля. В этих комплексах межатомные связи в адсорбированных молекулах азота и водорода сильно активированы. Активация связей объясняется электронным взаимодействием молекулярных орбиталей адсорбированных молекул с d-орбиталями катиона.

В седьмой главе приведены результаты детального исследования природы катионных центров в галлийсодержащих цеолитах ZSM-5 и мордените, а также на поверхности галлийсодержащих нанесенных оксидных систем. Диссертантом впервые обнаружено образование трехвалентных изолированных обменных катионов галлия в Ga-ZSM-5 в результате диспропорционирования одновалентных катионов галлия. Это позволило сделать важный вывод об общей природе активных центров в

галлийсодержащих каталитических материалах. А именно, активными центрами дегидрирования алканов в галлийсодержащих цеолитах и оксидах являются поверхностные катионы Ga^{3+} .

В восьмой главе исследованы оптические свойства галлийсодержащего цеолита ZSM-5. Впервые обнаружена интенсивная фотолюминесценция этого материала, возбуждаемая ультрафиолетовым светом. Центрами такой люминесценции являются катионы Ga^+ . Способность Ga-ZSM-5 к люминесценции может представлять интерес с точки зрения использования этого цеолита, как в качестве фотокатализатора процессов, происходящих с участие стабильных молекул, возбуждение которых происходит при высоких энергиях.

Все положения и выводы, сделанные в диссертации, обоснованы. Их достоверность обусловлена использованием в работе современных экспериментальных и теоретических методов исследования, а также всесторонним глубоким анализом современной литературы по теме работы.

Все результаты получены автором впервые, их научная новизна сомнений не вызывает. Научная ценность полученных автором результатов подтверждается многократным цитированием его публикаций в научной литературе.

Наряду с отмеченными выше несомненными достоинствами рецензируемая работа содержит некоторые недостатки.

1. В работе встречаются опечатки. Так, вместо выражения «твердофазный ионный обмен» встречается «твердотельный ионный обмен».

2. Для оценки расстояний от компенсирующего катиона до алюминий-кислородных тетраэдров желательнее было бы оценить хотя бы средние расстояния между алюминий-кислородными тетраэдрами в цеолитах ZSM-5 с разным содержанием алюминия в каркасе.

3. Диссертантом высказывается соображение, что под действием электрического поля компенсирующего катиона расстояния между удаленными алюмокислородными тетраэдрами может сокращаться вследствие мобильности кремнеземного каркаса цеолита. По этому поводу надо отметить, что изменение углов между SiO_4 –тетраэдрами под действием поля катиона может быть возможным в некоторой степени, но только в случае одномерной цепочечной структуры, однако для структуры, которая является решеткой кристалла цеолита ZSM-5, это может быть весьма затруднено.

4. В работе впервые экспериментально наблюдалась двухцентровая адсорбция молекул азота на катионах Cu^+ , и сразу же без объяснений делается вывод, что пары центров Cu^+ могут быть активными в реакции разложения NO на Cu-ZSM-5. Желательно

было бы изложить соображения о том, как связаны между собой существование двухцентровой формы адсорбции молекулярного азота и участие пары обменных катионов Cu^+ в каталитическом разложении окиси азота.

Указанные замечания, однако, не влияют на общую положительную оценку результатов и выводов работы. Все положения и выводы, выносимые на защиту, научная новизна работы и ее научная значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают. Диссертация Серых А.И. является законченным научным исследованием в области физической химии и катализа, выполненном на высоком уровне, и представляет несомненный фундаментальный и практический интерес.

Считаю, что представленная диссертационная работа заслуживает высокой оценки и полностью соответствует требованиям ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, предъявляемым к докторским диссертациям, (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор, Серых Александр Иванович, заслуживает присуждение ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – *физическая химия*.

Официальный оппонент
доктор химических наук, профессор
Чукин Геннадий Дмитриевич

ведущий научный сотрудник
ООО «Пластнефтехим»
129110, г. Москва, ул. Щепкина, 49
Тел: (495)-660-0683
E-mail: chgd@pnh.ru
20.10.2014

Подпись руки Г. Д. Чукина заверяю
Генеральный директор
ООО «Пластнефтехим»



/Лоскунов А.Е./