

Председателю Диссертационного
совета Д 002.062.01
член-корр. РАН Джемилеву У.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук согласен выступить ведущей организацией по диссертации Харрасова Руслана Ураловича на тему: «Синтез и исследование каталитических свойств мезопористых титаносиликатов в окислении трет-бутилфенолов растворами пероксида водорода» по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Сведения о ведущей организации

Полное наименование и сокращенное наименование;	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)
место нахождения;	Россия, г. Томск
почтовый адрес, телефон (при наличии), адрес электронной почты (при наличии);	634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, д. 4 Тел./факс: 8(3822)491-623/491-457 e-mail: sanc@ipc.tsc.ru
адрес официального сайта в сети "Интернет" (при наличии);	http://www.ipc.tsc.ru/
список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none">1. Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Улзий Б., Восмерилов А.В., Туяа М. Физико-химические и каталитические свойства железо- и индийсодержащих цеолитов // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 2. – С. 138-143.2. Vosmerikova L.N., Barbashin Ya.E., Vosmerikov A.V. Catalytic aromatization of ethane on zinc-modified zeolites of various framework types // Petroleum Chemistry. – 2014. – Т. 54. – № 6. – С. 420-425.3. Восмерилова Л.Н., Барбашин Я.Е., Восмерилов А.В. Влияние природы структурообразующей добавки на физико-химические свойства цеолитов и активность Zn-содержащих катализаторов на их основе в процессе ароматизации этана // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88. – № 3. – С. 413–418.4. Мусич П.Г., Курина Л.Н., Восмерилов А.В. Катализаторы прямого получения диметилового эфира из синтез-газа // Катализ в промышленности. – 2014. – № 6. – С. 33–37.5. Кривцов Е.Б., Головкин А.К. Кинетика окислительного обессеривания дизельной фракции нефти смесью пероксид водорода–муравьиная кислота //

- Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 1. – С. 52–58.
6. Величкина Л.М., Канашевич Д.А., Восмери-кова Л.Н., Восмерилов А.В. Влияние силикатного модуля и модифицирования металлами на кислотные и каталитические свойства цеолита типа ZSM-5 в процессе изомеризации *n*-октана // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22. – № 3. – С. 241–249.
7. Величкина Л.М., Канашевич Д.А., Восмерилов А.В. Влияние модифицирования цеолита ZSM-5 никелем на его активность и стабильность в процессе изомеризации *n*-алканов C₅-C₈ и прямогонной бензиновой фракции нефти // Химия в интересах устойчивого развития, – 2015. – Т. 23. – № 4. С. 327-338.
8. Musich P., Shilyaeva L., Kurina L., Vosmerikov A., Kosova N. Activity and deactivation of ZSM-5 catalysts in the dimethyl ether synthesis from CO and H₂ and methanol dehydration // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 683. – P. 406-414.
9. Коботаева Н.С., Скороходова Т.С., Раздьяконова Г.И., Полещук О.Х. Катализаторы низкотемпературного окисления кумола на основе углеродных носителей // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 6. – С. 68-73.
10. Kolobova E., Pestryakov A., Mamontov G., Kotolevich Yu., Bogdanchikova N., Farias M., Vosmerikov A., Vosmerikova L., Corberan Cortes V. Low-temperature CO oxidation on Ag/ZSM-5 catalysts: Influence of Si/Al ratio and redox pretreatments on formation of silver active sites // Fuel. – 2017. – Vol. 188. – P. 121-131.
11. Sedelnikova O.V., Stepanov A.A., Zaikovskii V.I., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V. Preparation method effect on the physicochemical and catalytic properties of a methane dehydroaromatization catalyst // Kinetics and Catalysis. – 2017. – Vol. 58. – № 1. – P. 51-57.
12. Vosmerikova L.N., Volynkina A.N., Zaikovskii V.I., Vosmerikov A.V. Physicochemical and Catalytic Properties of Ga and In Pentasils in the Reaction of Propane Aromatization // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2017. – Vol. 91. – № 5. – P. 856-861.

Директор ИХН СО РАН,
д-р хим. наук, профессор


А.В. Восмерилов



УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук
Д.С.ХИМ. наук, профессор



А.В. Восмериков

12 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Харрасова Руслана Ураловича

«Синтез и исследование каталитических свойств мезопористых титаносиликатов в окислении трет-бутилфенолов растворами пероксида водорода», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности

02.00.15 – Кинетика и катализ

1. Актуальность темы диссертационной работы

Разработка технологий каталитических процессов селективного жидкофазного окисления органических соединений имеет важное значение в связи с ужесточением требований, обусловленных экологическими проблемами. Перспективным классом катализаторов, обеспечивающим селективное окисление различных органических субстратов водными растворами пероксида водорода, являются кристаллические мезопористые титаносиликаты со структурой цеолитов MFI и MWW. В то же время мезопористая структура титаносиликатов не обеспечивает диффузию относительно крупных молекул трет-бутилфенолов к их активным центрам, поэтому такие каталитические системы неэффективны в реакции их селективного окисления. Для разработки активных и селективных катализаторов жидкофазного окисления трет-бутилфенолов требуются другие подходы к их получению. В связи с этим диссертационная работа Харрасова Р.У. является актуальной и имеет большое значение, т.к. открывает новые возможности получения перспективных катализаторов на основе мезопористых титаносиликатов для процесса жидкофазного окисления трет-бутилфенолов водными растворами пероксида водорода в ценные химические продукты. Представленный в диссертации материал можно рассматривать как фундаментальное исследование, выполненное в соответствии с реальным практическим запросом.

2. Значимость для науки результатов диссертационных исследований автора

Автором детально исследовано влияние условий синтеза мезопористых титаносиликатов с узким распределением пор, в которых атомы титана равномерно

распределены в силикатной матрице. Разработанный способ золь-гель синтеза при переменном рН позволил получить мезопористые титаносиликаты с высокой каталитической активностью и селективностью образования целевых продуктов окисления трет-бутилфенолов водными растворами пероксида водорода. Автором установлено оптимальное содержание титана в мезопористом титаносиликате, синтезированном при переменном рН, при котором он проявляет наиболее высокую каталитическую активность в окислении трет-бутилфенолов растворами пероксида водорода. С использованием новых подходов к приготовлению каталитических систем разработан бестемплатный способ золь-гель синтеза мезопористого оксида кремния, являющегося универсальным материалом для приготовления нанесенных каталитических систем. На основе проведенных исследований определен ряд, в котором трет-бутилфенолы располагаются по реакционной способности в каталитических превращениях под действием водных растворов пероксида водорода в присутствии мезопористых титаносиликатов.

Таким образом, научная новизна диссертации заключается в следующем:

- впервые обнаружено, что катализатор, содержащий высокодисперсный оксид титана на поверхности мезопористого силикагеля ($[Ti]=1,9$ мас.%) и мезопористый титаносиликат с той же концентрацией металла, синтезированный при переменном значении рН, близки по активности в каталитических превращениях трет-бутилфенолов под действием водных растворов H_2O_2 ;

- впервые установлено, что в одних и тех же условиях окисления водными растворами H_2O_2 трет-бутилфенолов в присутствии мезопористых титаносиликатов реакционная способность уменьшается в следующем ряду: 4-трет-бутилфенол > 3-трет-бутилфенол \approx 2-трет-бутилфенол > 2,6-ди-трет-бутилфенол;

- впервые определена зависимость селективности образования отдельных продуктов окисления трет-бутилфенолов водными растворами H_2O_2 в присутствии мезопористых титаносиликатов от значений режимных параметров процесса.

Следует отметить, что выполненная соискателем работа характеризуется высоким научным уровнем, а её результаты, несомненно, обладают хорошим потенциалом практического применения.

3. Значимость для производства результатов диссертационных исследований автора

Полученные автором результаты имеют важное практическое значение, так как разработанные способы синтеза мезопористых титаносиликатов позволили получить перспективные катализаторы для окисления трет-бутилфенолов в ряд важных высоковольтостребованных продуктов, таких как замещенные пирокатехины, гидрохиноны и хиноны.

Практическая значимость диссертации подтверждается полученными положительными решениями о выдаче патентов РФ.

Исследования автора позволяют обогатить теоретическим и эмпирическим материалом учебные курсы по катализу, в том числе спецкурсы по промышленному катализу для студентов ВУЗов.

Представленные в диссертации научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Они сделаны на основе большого объема экспериментального материала, который получен с использованием сертифицированных реактивов и веществ, широкого спектра инструментальных методов анализа (ЯМР ^{29}Si , ИК-, УФ-спектроскопии, рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализы, просвечивающая и сканирующая электронные микроскопии, низкотемпературная адсорбция азота, высокоэффективная жидкостная хроматография и др.).

4. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Материал диссертационной работы представляет интерес для специалистов, работающих над усовершенствованием существующих и созданием новых более эффективных гетерогенных катализаторов, а также для специалистов, занимающихся разработкой новых технологических процессов. Результаты работы Харрасова Р.У. могут быть использованы в следующих научных учреждениях – Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва), Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), Институт химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск) и в лекционных курсах ВУЗов соответствующего профиля – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский политехнический государственный университет, Казанский государственный технологический университет, Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королева, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), Пермский Национальный исследовательский политехнический университет, Волгоградский государственный технический университет.

Замечания по работе:

1. Одним из основных достижений работы автор считает разработку способа золь-гель синтеза мезопористых титаносиликатов при переменных рН, при этом указываются только два значения рН, используемые при синтезе – 3 и 10. Не совсем понятно, чем обусловлен выбор именно этих значений рН и проводились ли исследования при других значениях рН в кислой и щелочной средах.

2. В диссертации, к сожалению, отсутствуют сведения о стабильности каталитического действия мезопористого титаносиликата при окислении 2,6-ди-трет-бутилфенола в 2,6-ди-трет-бутилбензохинон водным раствором пероксида водорода.

3. Как можно объяснить значительное увеличение удельной поверхности образца TiO_2 , прокаленного при температуре 250 °С, а затем с дальнейшим ростом температуры прокалки оксида титана её существенное снижение?

4. В списке литературы, который приводится в диссертации, почему-то отсутствуют ссылки на собственные публикации автора.

5. В диссертации, к сожалению, встречаются досадные описки и опечатки, которые никоим образом не влияют на изложение и понимание сущности материала.

5. Заключение

Приведенные замечания не носят принципиального характера и не вызывают сомнений в достоверности результатов и основных выводов диссертации.

Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации. Основные результаты работы содержатся в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, апробированы на международных и всероссийских конференциях, получены решения о выдаче двух патентов РФ. Выводы по работе полностью соответствуют поставленным задачам.

Диссертационная работа отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Она представляет собой самостоятельно выполненное автором научное исследование, в котором решены задачи по разработке способа синтеза мезопористых титаносиликатов и установления закономерностей селективного окисления на них 4-трет-бутилфенолов водными растворами пероксида водорода. Практическое использование разработанного способа синтеза мезопористых титаносиликатов позволит получить активные и селективные катализаторы окисления трет-бутилфенолов растворами пероксида водорода, и тем самым повысить эффективность процесса получения практически важных продуктов. Соискатель заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Отзыв обсужден и одобрен на научном семинаре лаборатории каталитической переработки легких углеводов ИХН СО РАН (протокол № 8 от «01» декабря 2017 г.).

Доктор химических наук, старший научный сотрудник
лаборатории каталитической переработки легких
углеводородов ИХН СО РАН

Тел. (3822) 491-820; факс: (3822) 491-457

E-mail: ks@ipc.tsc.ru

634055, Россия, г. Томск,

пр. Академический, д. 4



Кудряшов

Сергей Владимирович