

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Карповой Татьяны Равильевны «Формирование активной поверхности боратсодержащих катализаторов олигомеризации легких алкенов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

В последние годы наблюдается увеличение интереса к материалам на основе оксидов алюминия и циркония, модифицированных добавками бора. Повышенный интерес к борсодержащим системам связан с их кислотными свойствами и высокой термической стабильностью, что обеспечивает высокую активность и селективность катализаторов на их основе в процессах получения и облагораживания моторных топлив. К примеру, широкое применение борсодержащие каталитические системы нашли в процессах гидрообессеривания дизельных фракций. Однако, несмотря на большое число исследований в области борсодержащих каталитических материалов, в открытой литературе ограничено число работ, посвященных систематическим исследованиям физико-химических, кислотных и каталитических свойств борсодержащих оксидных материалов. Поэтому актуальность и практическая значимость диссертационной работы Т.Р.Карповой, которая посвящена изучению активных и селективных в олигомеризации бутенов и этилена катализаторов на основе борсодержащих оксидов алюминия и циркония, не вызывают сомнения.

Т.Р. Карповой проведено систематическое исследование фазового состава катализаторов на основе оксида алюминия и оксида циркония, модифицированных бором, при варьировании в широких пределах концентрации оксида бора (от 0 до 30 мас.%) и температур формирования активных фаз (от 120 до 1000°C). Автор изучил также влияние способа получения гидроксида алюминия и способа введения оксида никеля на генезис фазового состава $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталитической системы. В диссертационной работе Карповой Т.Р. выявлены основные закономерности формирования фазового состава B_2O_3 - Al_2O_3 , B_2O_3 - ZrO_2 и NiO - B_2O_3 - Al_2O_3 от содержания оксида бора и температуры прокаливания, а также влияния фазового состава катализатора на его текстурные характеристики и кислотные свойства поверхности. Наиболее важным практическим результатом исследований является разработка двух катализаторов на основе B_2O_3 - Al_2O_3 и NiO - B_2O_3 - Al_2O_3 с содержанием оксида бора 20 мас.%, обеспечивающих высокую степень превращения бутенов и этилена, соответственно, в процессе олигомеризации. Выводы диссертационной работы соответствуют материалу и поставленной цели работы.

Материал диссертационной работы изложен в автореферате слишком компактно, в результате чего в ходе ознакомления с материалом возникают вопросы. В тексте автореферата имеются опечатки, например, на стр.8 в тексте дается ссылка на таблицу 3

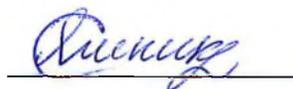
вместо таблицы 2. Имеются стилиевые неточности, из-за которых смысл предложения трудно понять. В качестве вопросов и замечаний можно отметить следующее:

1. В работе не рассматривается возможность фазовых переходов γ - Al_2O_3 в высокотемпературные модификации (δ - и θ -) при температурах прокаливания 800 °С. Следует ли из полученных данных рентгено-фазового анализа (Табл.1) и дифференциального термического анализа (рис.1), что высокотемпературные фазы Al_2O_3 отсутствовали не только в модифицированных оксидом бора образцах оксида алюминия, но и в немодифицированных образцах оксида алюминия, полученных прокаливанием псевдобемита?
2. В автореферате отсутствуют ИК спектры оксида алюминия, немодифицированного и модифицированного бором в количестве 2 – 30 мас.%, поэтому трудно анализировать правильность интерпретации ИК спектров. К примеру, автор относит п.п. 3686 и 3700 см^{-1} к В-ОН группам, однако в ИК спектрах γ - Al_2O_3 также присутствует п.п. в этой области. П.п. 3700-3710 см^{-1} обычно приписывают мостиковой ОН-группе, соединяющей катионы Al^{3+} в октаэдрической и пентаэдрической координации, а п.п. 3685-3690 см^{-1} – к мостиковой ОН-группе, соединяющей катионы Al^{3+} в октаэдрической и тетраэдрической координации.
3. В тексте автореферата не обсуждается, почему способ осаждения гидроксида алюминия оказывает влияние на текстурные характеристики борсодержащих оксидов алюминия. При обсуждении данных таблицы 3, автор просто констатирует факт, что максимальные значения удельной поверхности B_2O_3 - Al_2O_3 достигаются при содержании 5 и 20 мас.% B_2O_3 в случае получения гидроксида алюминия переосаждением и прямым осаждением, соответственно. Наблюдаемый факт очень интересен и должен говорить о разной реакционной способности образцов псевдобемита по отношению к взаимодействию с ортоборной кислотой.
4. В автореферате отсутствует информация о форме стабилизации оксида бора в системе B_2O_3 - ZrO_2 . В отсутствии данной информации трудно понять, что определяет кислотность системы B_2O_3 - ZrO_2 . Кроме того, осталась без объяснения причина сильного снижения удельной поверхности образца 30% B_2O_3 - ZrO_2 . Его поверхность снижается практически в 10 раз по сравнению с образцом 10% B_2O_3 - ZrO_2 (табл.6), в то время как фазовый состав и размер ОКР этих образцов практически идентичны (табл. 5): 85-90 % t- ZrO_2 с ОКР 13-14 нм и 10-15% m- ZrO_2 с ОКР 10-14 нм.
5. На стр.14 автором делается вывод, что «высокий уровень кислотных свойств B_2O_3 - ZrO_2 по сравнению с ZrO_2 подтвердили результаты каталитических измерений».

Однако, при увеличении содержания V_2O_3 от 5 до 25 мас.% каталитические характеристики $V_2O_3-ZrO_2$, такие как: степень превращения бутенов и состав продуктов олигомеризации, не изменяются (рис.7а и 8а), хотя и существенно превышают характеристики ZrO_2 . Данные по кислотности приведены в тексте автореферата только для образца 20% $V_2O_3-ZrO_2$. Неужели изменение концентрации V_2O_3 в таком широком интервале концентраций не приводит к изменению кислотности системы $V_2O_3-ZrO_2$?

Приведенные замечания не снижают ценности полученных результатов и значимости проведенного исследования. Их следует рассматривать лишь как пожеланиями для дальнейших исследований автора. В целом, научный уровень исследований, объем и полученные результаты работы "Формирование активной поверхности боратсодержащих катализаторов олигомеризации легких алкенов" полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор КАРПОВА Татьяна Равильевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук



Яшник Светлана Анатольевна

«30» марта 2015 г.

Адрес: 630090, г.Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, д.5
Тел.: (383)32-69-598
e-mail: yashnik@catalysis.ru

Подпись Яшник С.А. заверяю
Ученый секретарь ИК СО РАН им. Г.К.Борескова, к.х.н.  Ведягин А.А.

