

附件 6



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文评阅书

论文题目 改性 13X 分子筛催化甲苯甲醇侧链烷基化反应

研究

作者姓名 俞齐军

学位类别 工学博士

学科（专业） 工业催化

研究所（院系） 中国科学院大连化学物理研究所

中国科学院大学制

学术道德评价

(一票否决)

| 评价要素 | 评价意见 (请在相应栏内划“√”) |
|------------------------------|--|
| 是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为 | <input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题) |
| | <input checked="" type="checkbox"/> 否 |

评阅意见

| 评 价 要 素 | | | 权重 | 具体得分 (百分制) |
|---------|-----------|--|-----|---------------|
| 1 | 论文选题 | 选题的理论意义、实用价值 | 10% | 9 |
| 2 | 文献综述 | 反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态 | 15% | 14 |
| 3 | 创新成果 | 论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献 | 40% | 39 |
| 4 | 基础理论和专门知识 | 基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性 | 10% | 9 |
| 5 | 科研能力 | 论文体现科研潜质与独立科研能力 | 15% | 15 |
| 6 | 论文写作 | 论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性 | 10% | 9 |
| 总体评价 | | | 总分 | 95 |

注: “分数”栏每项均按百分制整数评分, 各项满分均为 100 分。评分分为四档: 大于等于 90 分为优秀; 大于等于 75 分小于 89 分为良好; 大于等于 60 分小于 74 分为一般; 小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目：改性 13X 分子筛催化甲苯甲醇侧链烷基化反应研究

作者姓名：俞齐军

苯乙烯是重要的化工原料和中间体。发展甲苯侧链烷基化生成苯乙烯路线是一条具有应用潜力的技术路线。选题具有重要的应用前景和创新性。

论文首先考察了在酸碱沸石分子筛上的甲醇甲苯反应规律，确定了以碱性CsX分子筛作为催化剂体系，并且首次将酸性分子筛材料与碱性分子筛进行复合，探索甲苯甲醇的竞争性反应性能。

此后论文工作发现通过球磨分子筛能够实现Cs物种与分子筛载体的强相互作用，形成新的有效碱性中心，对于侧链烷基化反应具有促进作用。

针对反应过程对于甲醇脱氢生成甲醛物种的需求，在催化剂体系中加入 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 作为添加剂，硼物种的添加有助于甲醛的生成，并且能够帮助甲苯侧链烷基中碳氢键的活化，由此提出硼改性催化剂的反应机制。

上述结果具有创新性。论文中实验方案可行、研究手段先进、数据详实可靠，结果分析合理。表明作者具有独立从事科研工作的能力和成果归纳总结能力，达到博士学位要求，建议进行博士学位答辩。

是否同意组织学位论文答辩

（请在相应栏内划“√”）

☒同意答辩

☐修改后答辩

☐不同意答辩

学术道德评价

(一票否决)

| 评价要素 | 评价意见 (请在相应栏内划“√”) |
|------------------------------|--|
| 是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为 | <input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题) |
| | <input checked="" type="checkbox"/> 否 |

评阅意见

| 评 价 要 素 | | | 权重 | 具体得分 (百分制) |
|---------|-----------|---|-----|---------------|
| 1 | 论文选题 | 选题的理论意义、实用价值 | 10% | 9 |
| 2 | 文献综述 | 反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态 | 15% | 14 |
| 3 | 创新成果 | 论文成果创新性,对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献 | 40% | 37 |
| 4 | 基础理论和专门知识 | 基础理论的宽厚度、坚实度,专门知识的系统性、深入性 | 10% | 9 |
| 5 | 科研能力 | 论文体现科研潜质与独立科研能力 | 15% | 14 |
| 6 | 论文写作 | 论文结构、撰写规范性;文字表达准确、清晰和流畅性;引文严谨、规范性 | 10% | 9 |
| 总体评价 | | | 总分 | 92 |

注:“分数”栏每项均按百分制整数评分,各项满分均为100分。评分分为四档:大于等于90分为优秀;大于等于75分小于89分为良好;大于等于60分小于74分为一般;小于60分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

俞齐军的博士学位论文“改性 13X 分子筛催化甲苯甲醇侧链烷基化反应研究”，以提高原料利用率和苯乙烯选择性为目标，研究 CsX 分子筛催化剂的改性方法与作用机理，选题具有重要的科学意义和应用价值。

论文取得如下主要研究进展：

1. 研究了 X 分子筛酸碱性与烷基化反应的关系规律。X 分子筛 Cs 离子交换度增加时，碱性增强，反应以侧链烷基化占主导；CsX 中混入 HZSM-5 提高催化剂酸性时，则对侧链烷基化反应起抑制作用。
2. 通过对球磨物理改性方法，研究了 CsX 催化剂的酸碱性和反应性能关系。发现球磨作用可使 CsX 中 Cs₂O 与分子筛骨架间发生相互作用，产生弱碱中心，促进侧链烷基化反应。
3. 发现 Na₂B₄O₇ 改性 CsX 催化剂在催化侧链烷基化具有优异性能。Na₂B₄O₇ 可有效活化侧链甲基 C-H 键，促进甲醛中间物生成；优化条件下，催化甲苯-甲醇生成苯乙烯的时空收率可达到 0.28 g/g.h。

上述研究结果具有创新性。

论文对国内外文献进行了综述，研究目标明确，思路清晰，工作量大，实验数据分析合理，结论可信。表明作者具有扎实的基础理论与专业知识，具备独立从事科学研究工作的能力，达到了博士学位论文的要求。同意答辩，并建议授予博士学位。

| | |
|---|--|
| <p>是否同意组织学位论文答辩</p> <p>（请在相应栏内划“√”）</p> | <p><input checked="" type="checkbox"/> 同意答辩</p> <p><input type="checkbox"/> 修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）</p> <p><input type="checkbox"/> 修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）</p> <p><input type="checkbox"/> 不同意答辩</p> |
|---|--|

学术道德评价

（一票否决）

| 评价要素 | 评价意见（请在相应栏内划“√”） |
|------------------------------|---------------------------------------|
| 是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为 | <input type="checkbox"/> 是（具体说明存在的问题） |
| | <input checked="" type="checkbox"/> 否 |

评阅意见

| 评 价 要 素 | | | 权重 | 具体得分 (百分制) |
|---------|-----------|---|-----|---------------|
| 1 | 论文选题 | 选题的理论意义、实用价值 | 10% | 90 |
| 2 | 文献综述 | 反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态 | 15% | 90 |
| 3 | 创新成果 | 论文成果创新性，对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献 | 40% | 86 |
| 4 | 基础理论和专门知识 | 基础理论的宽厚度、坚实度，专门知识的系统性、深入性 | 10% | 88 |
| 5 | 科研能力 | 论文体现科研潜质与独立科研能力 | 15% | 86 |
| 6 | 论文写作 | 论文结构、撰写规范性；文字表达准确、清晰和流畅性；引文严谨、规范性 | 10% | 88 |
| 总体评价 | | | 总分 | 87.4 |

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为100分。评分分为四档：大于等于90分为优秀；大于等于75分小于89分为良好；大于等于60分小于74分为一般；小于60分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目：改性 13X 分子筛催化甲苯甲醇侧链烷基化反应研究

作者姓名：俞齐军

甲苯甲醇侧链烷基化制苯乙烯具有重要的工业应用价值，论文选择改性 13X 分子筛催化甲苯甲醇侧链烷基化作为研究内容，具有重要的学术价值。

论文探讨了酸碱沸石上甲苯甲醇侧链烷基化的规律，采用 13X 分子筛，通过 Cs 离子交换，可以得到系列不同酸碱度的沸石样品，研究甲苯甲醇的反应规律；采用 CsX 与 ZSM-5 分子筛复合，通过改变 HZSM-5 的量来调变催化剂的酸碱性。研究了球磨前后对 CsX 甲苯甲醇侧链烷基化性能的影响，发现球磨过程中分子筛上的 Cs₂O 物质与分子筛载体发生强相互作用，改变了催化剂的酸碱性，产生了 Si-O-Cs 以及 Al-O-Cs 等一些新的碱性中心。发现 Na₂B₄O₇ 添加可以大大提高催化剂的性能，甲苯转化率达到 9.6%，苯乙烯的选择性达到 89.6%。

上述研究结果具有创新性。

论文达到了博士学位论文的要求。

论文中的数据处理需要认真修改，比如比表面积，取整数即可。

是否同意组织学位论文答辩
(请在相应栏内划“√”)

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩

学术道德评价

(一票否决)

| 评价要素 | 评价意见 (请在相应栏内划“√”) |
|------------------------------|--|
| 是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为 | <input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题) |
| | <input checked="" type="checkbox"/> 否 |

评阅意见

| 评 价 要 素 | | | 权重 | 具体得分 (百分制) |
|---------|-----------|--|-----|---------------|
| 1 | 论文选题 | 选题的理论意义、实用价值 | 10% | 9 |
| 2 | 文献综述 | 反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态 | 15% | 13 |
| 3 | 创新成果 | 论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献 | 40% | 36 |
| 4 | 基础理论和专门知识 | 基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性 | 10% | 9 |
| 5 | 科研能力 | 论文体现科研潜质与独立科研能力 | 15% | 13 |
| 6 | 论文写作 | 论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性 | 10% | 10 |
| 总体评价 | | | 总分 | 90 |

注: “分数”栏每项均按百分制整数评分, 各项满分均为 100 分。评分分为四档: 大于等于 90 分为优秀; 大于等于 75 分小于 89 分为良好; 大于等于 60 分小于 74 分为一般; 小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目：改性 13X 分子筛催化甲苯甲醇侧链烷基化反应研究

作者姓名：俞齐军

苯乙烯是重要的化工中间体，通常从乙苯脱氢路线制备。开展以甲醇和甲苯为原料制备苯乙烯，可以实现煤化工和石油化工的有机结合，减少对石油资源的依赖，符合我国的资源现状。论文选题具有重要的学术价值和应用前景。

论文首先研究了酸碱性递变的 Na-Cs-X 沸石上甲醇甲苯的反应规律，发现铯离子交换度大于 50% 时，反应以侧链烷基化为主；发现球磨 Cs-X 沸石可以改变其表面酸碱性，并探究其原因，揭示 Cs₂O 与分子筛载体在球磨过程中发生强相互作用，并形成了新的碱性中心，从而促进了催化性能的提升；进一步制备了复合催化剂 Na₂B₄O₇-CsX 催化剂，提高了甲苯的转化率。结合理论和实验结果，对反应机理进行了推测。

以上研究结果具有创新性。论文思路清晰，数据分析合理，结论可信。表明作者具有扎实的基础理论知识和独立从事科研工作的能力。论文达到了博士学位论文的要求，同意组织答辩。

是否同意组织学位论文答辩

（请在相应栏内划“√”）

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩

学术道德评价

(一票否决)

| 评价要素 | 评价意见 (请在相应栏内划“√”) |
|------------------------------|--|
| 是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为 | <input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题) |
| | <input checked="" type="checkbox"/> 否 |

评阅意见

| 评 价 要 素 | | | 权重 | 具体得分 (百分制) |
|---------|-----------|--|-----|---------------|
| 1 | 论文选题 | 选题的理论意义、实用价值 | 10% | 98 |
| 2 | 文献综述 | 反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态 | 15% | 90 |
| 3 | 创新成果 | 论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献 | 40% | 89 |
| 4 | 基础理论和专门知识 | 基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性 | 10% | 90 |
| 5 | 科研能力 | 论文体现科研潜质与独立科研能力 | 15% | 90 |
| 6 | 论文写作 | 论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性 | 10% | 91 |
| 总体评价 | | | 总分 | 90.5 |

注: “分数”栏每项均按百分制整数评分, 各项满分均为 100 分。评分分为四档: 大于等于 90 分为优秀; 大于等于 75 分小于 89 分为良好; 大于等于 60 分小于 74 分为一般; 小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目：改性 13X 分子筛催化甲苯甲醇侧链烷基化反应研究

作者姓名：俞齐军

苯乙烯是重要的化工原料，甲苯甲醇侧链烷基化一步法合成苯乙烯具有流程短和投资操作费用低等优点，其技术难点在于高性能催化剂的研发。该论文以 CsX 沸石分子筛为基础，通过物理和化学改性以提高甲苯转化率、甲醇利用率和苯乙烯的选择性，借助多种表征手段研究了催化反应机理。论文选题具有重要理论意义和潜在应用价值。

论文研究了 Cs 交换度对 X 分子筛表面碱性及其在加苯甲醇侧链烷基化反应中催化性能的影响，发现当交换度大于 50% 时侧链烷基化反应占主导；当在强碱性 CsX 催化剂中混入 HZSM-5 时侧链烷基化反应会被完全抑制。采用球磨法对 CsX 催化剂进行了物理改性，发现 Cs 含量不变的条件下球磨可以改变分子筛的酸碱性，从而提高催化剂的侧链烷基化催化活性，这可能与形成的 Si-O-Cs 和 Al-O-Cs 弱碱中心有关。采用 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 对 CsX 催化剂进行了化学改性，发现 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 能促进活性中间体甲醛的形成，硼物种与相邻碱性位点构成受阻的 L 酸碱对可有效活化甲苯侧链甲基的 C-H 键，从而有利于催化甲苯甲醇侧链烷基化反应，提高苯乙烯的时空产率。上述研究结果具有创新性。

论文工作量大、方案合理、数据可信、论述严谨、结论正确。表明作者具有扎实的理论基础和专业知识，具有独立从事科研的能力。论文达到博士学位论文要求。

| | | | |
|--------------------------------------|---|---------------------------------------|---------------------------------------|
| <p>是否同意组织学位论文答辩 (请在相应栏内划“√”)</p> | <p><input checked="" type="checkbox"/> 同意答辩</p> | <p><input type="checkbox"/> 修改后答辩</p> | <p><input type="checkbox"/> 不同意答辩</p> |
|--------------------------------------|---|---------------------------------------|---------------------------------------|