

**ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОХ РАН)**

Ленинский пр., д.47, Москва, 119991
Тел. (499) 137-29-44
Телефакс (499) 135-53-28
E-mail: SECRETARY@ioc.ac.ru
<http://www.ioc.ac.ru>
ОКПО 02699435, ОГРН 1027700304323,
ИНН/КПП 7736029435/773601001

07.10.2016г. № 12104 - 217/2-35

На № _____

Г

Г

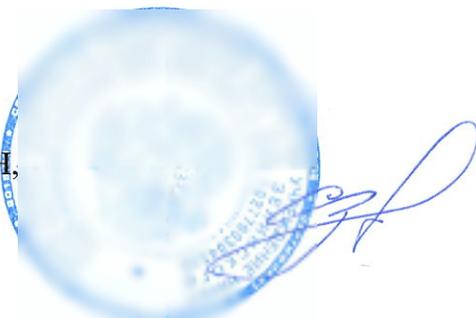
Председателю
диссертационного совета Д 501.001.90,
доктору химических наук, профессору,
академику РАН Лунину В.В.

Сопроводительное письмо

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) направляет вам отзыв на диссертационную работу Никитиной Марии Александровны, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ на тему: «Конверсия 2,3-бутандиола на фосфатных катализаторах».

Приложение: отзыв – 2 экз.

Директор ИОХ РАН,
Академик РАН



М.П.Егоров

Исх. №12104-345/21712-35
от 07.10.2016г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Института
органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН

академик РАН Егоров М.П.

«7» октября 2016 г.

О Т З Ы В

ведущей организации на диссертацию Никитиной Марии Александровны
«Конверсия 2,3-бутандиола на фосфатных катализаторах», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.15 – Кинетика и катализ

Актуальность работы

Актуальность темы диссертационной работы М.А. Никитиной обусловлена перспективами разработки каталитических процессов с использованием продуктов переработки биомассы в качестве исходного сырья. Такие процессы становятся в последнее время конкурентоспособными с промышленными процессами переработки нефти и привлекают все большее внимание исследователей. Среди продуктов переработки биомассы значительный интерес представляет 2,3-бутандиол, который получают путем ферментативного синтеза из биомассы различного состава. Этот продукт может служить сырьем для производства различных соединений, однако наибольший интерес вызывает его переработка в МЭК и бутадиев, широко используемые в промышленности для приготовления многофункциональных растворителей и в производстве синтетических каучуков, соответственно. Производство МЭК и бутадиев в настоящее время основано на переработке углеводородной C₄-фракции продуктов нефтепереработки, что связано с рядом проблем, таких как высокие пиролизные мощности и высокие энергозатраты. Эти обстоятельства обуславливают необходимость поиска альтернативных путей их синтеза.

В диссертационной работе М.А. Никитиной предложен новый подход к синтезу МЭК и бутадиев из 2,3-бутандиола, основанный на использовании фосфатов металлов в качестве катализаторов. Фосфаты различных металлов, в частности циркония и титана, подробно изучены в качестве катионообменных материалов, однако их каталитические свойства в дегидратации кислородсодержащих углеводородов исследованы не достаточно широко. Высокая кислотность, устойчивость к водной

среде, а также возможность варьирования условий синтеза подобных систем обуславливают актуальность их использования в качестве твердых катализаторов процессов дегидратации.

Научная и практическая значимость работы

Цель диссертационной работы Никитиной М.А. заключалась в выяснении основных закономерностей процесса дегидратации 2,3-бутандиола на фосфатных катализаторах, а также в разработке на их основе высокоэффективных катализаторов синтеза МЭК и бутадиена.

Автор успешно справился с поставленными задачами. М.А. Никитина провела комплексное исследование кинетики, термодинамики, а также механизма реакции дегидратации 2,3-бутандиола, а также синтез и тестирование различных металлофосфатных катализаторов. Подробное изучение физико-химических и каталитических свойств металлофосфатов позволило выбрать высокоэффективные катализаторы конверсии 2,3-бутандиола и определить оптимальные условия проведения реакции на выбранных катализаторах.

Помимо этого, в работе Никитиной М.А. предложен метод синтеза высокоэффективного катализатора на основе фосфата циркония. Данный материал, полученный в ходе синтеза в этанольной среде, обладает значительной кислотностью и более развитой удельной площадью поверхности по сравнению с остальными изученными фосфатами. Следует отметить, что данный материал проявил наибольшую активность в исследуемой реакции, что делает его наиболее перспективным для дальнейшей работы, а также для использования в других каталитических процессах.

Показатели разработанных в ходе работы катализаторов дегидратации 2,3-бутандиола не уступают, а по некоторым позициям превышают представленные в литературе данные для твердых кислотных катализаторов данного процесса. Предложенные в работе катализаторы могут конкурировать с цеолитными и оксидными системами по активности в конверсии диола. Помимо этого, полученные катализаторы обладают более высокой стабильностью работы во времени по сравнению с цеолитами различных типов.

Научная новизна исследования и полученных результатов

Несомненная новизна и оригинальность полученных результатов заключается в том, что комплексное исследование кинетики, термодинамики, а также механизма реакции дегидратации 2,3-бутандиола в присутствии фосфатных катализаторов проведено автором впервые. Научная новизна работы также заключается в том, что на сегодняшний день в литературе не представлены примеры конверсии 2,3-бутандиола на фосфатных катализаторах, поэтому исследование данного процесса имеет не только практическую, но и теоретическую значимость.

Достоверность основных результатов работы

Успешному решению конкретных задач, которые были поставлены в диссертационной работе, способствовало высококвалифицированное и целенаправленное применение комплекса современных методов исследования катализаторов и каталитических процессов, описанных в экспериментальной части и включающих: элементный и рентгенофазовый анализ, хромато-масс-спектрометрию, газо-жидкостную хроматографию, ИК-спектроскопию молекул зондов, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, термогравиметрию, температурно-программированную десорбцию аммиака, низкотемпературную адсорбцию азота, а также использование методов квантово-химического моделирования для исследования механизма дегидратации 2,3-бутандиола. Эксперименты выполнены на высоком экспериментальном уровне с применением современных физико-химических методов и оборудования.

Многосторонний экспериментальный подход к решению задач, поставленных в диссертационной работе, обеспечивает высокую **надежность** полученных результатов. Детальный критический анализ литературных данных и собственных экспериментальных результатов автора обеспечивает высокую степень **достоверности** сделанных выводов, которая не вызывает сомнений.

Работа изложена на 141 странице и состоит из введения, трех разделов обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, изложенного в пяти разделах, а также выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы (199 источников). Диссертация написана ясным, понятным языком, доступным для специалистов различного профиля, оформлена в соответствии с ГОСТ и является законченным исследованием. Цели и задачи сформулированы четко, а исследование выполнено на высоком теоретическом и практическом уровнях. Выводы по работе по своей полноте соответствуют задачам исследования. Актуальность темы, а также практическая и теоретическая значимость работы описаны многосторонне и убедительно.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.15 – кинетика и катализ в пунктах: 2 (Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования), 3 (Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности), 5 (Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов).

Степень обоснованности научных положений и выводов работы

Результаты диссертационной работы, ее научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Положения, выносимые на защиту, имеют научную новизну, обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы соответствуют содержанию работы, основаны на большом объеме экспериментальных данных, которые согласуются с литературными данными.

Замечания

По содержанию и оформлению работы может быть сделан ряд замечаний:

1. В главе 2.2.4 литературного обзора проведен весьма подробный анализ характеристик катализаторов на основе оксидов металлов и цеолитов. К сожалению, недостаточно внимания уделено анализу такого важного параметра как стабильность их работы.
2. Автором была установлена существенно более высокая стабильность работы разработанных Al- и Zr-фосфатных катализаторов по сравнению с известными Al- и Zr-содержащими оксидными и цеолитными системами, что объясняется образованием большого количества высокомолекулярных продуктов и особенностями пористой структуры цеолитных катализаторов (см. стр. 120-121). Данное объяснение представляется недостаточно убедительным, поскольку скорость дезактивации H-BEA, dealюминированного deal BEA и Zr-BEA (Рис. 52, стр. 117) практически не коррелирует с количеством образующихся высокомолекулярных соединений (Таблица 18, стр. 121). Также практически не обсуждается причина быстрой дезактивации катализатора на основе оксида кремния (Рис. 56, стр. 120).
3. В главе 4.1.3.3 автором проведено весьма детальное квантово-химическое исследование процесса дегидратации 2,3-бутандиола на цирконий-фосфатном катализаторе. При этом был сделан весьма интересный и убедительный вывод о существенном влиянии на кинетику процесса расстояния металл-фосфор (Таблица 7, стр. 84-85). К сожалению, этот вывод практически не используется в дальнейшем при обсуждении полученных в работе данных.
4. Текст диссертации содержит довольно много опечаток и неудачных выражений: в некоторых местах не согласованы падежи, пропущены слова.

Указанные замечания не носят принципиального характера, не затрагивают основных выводов диссертации, и не снижают общую положительную оценку работы.

Полученные в работе результаты могут быть использованы в научных и учебных организациях, таких как Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, где проводятся работы по каталитическим превращениям на твердых катализаторах.

В целом диссертационная работа М.А. Никитиной выполнена на высоком научном уровне и является законченным исследованием, имеющим выраженный научно-прикладной аспект. По теме диссертационного исследования опубликовано 5 печатных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 1 патент РФ и 2 тезисов докладов, которые, наряду с авторефератом, полностью отражают содержание диссертации.

Заключение

На основании изложенного выше следует заключить, что по своей актуальности, научно-практической значимости, объему и достигнутым результатам работа Никитиной М.А. «Конверсия 2,3-бутандиола на фосфатных катализаторах» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 02.00.15 – кинетика и катализ и соответствует всем критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор, Никитина Мария Александровна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ.

Материал диссертации и отзыв на нее были обсуждены и утверждены на заседании совместного научного коллоквиума лабораторий № 35, № 14 и № 38, протокол № 34 от 3 октября 2016 г.

Доктор химических наук,
с.н.с. лаборатории катализа

переходными металлами и их соединениями
3 октября 2016



Серых Александр Иванович

119991 Москва, Ленинский проспект, д. 47

Тел.: +7 (499) 135-8774

E-mail: a.i.serykh@gmail.com

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Подпись д.х.н. А.И. Серых удостоверяю,

Ученый секретарь ИОХ РАН,

к.х.н.



И.К. Коршевец