

ОТЗЫВ

официального оппонента
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

Развитие альтернативной энергетики привлекло внимание к таким процессам и источникам сырья, которые ранее не становились предметами детальных исследований. В этом отношении показательным можно назвать процесс дегидратации многоатомных спиртов, являющихся продуктами переработки биомассы. Задача превращения растительной биомассы в устойчивый возобновляемый источник энергии актуальна в настоящее время, и актуальность ее будет, по всей вероятности, возрастать по мере уменьшения запасов традиционного углеводородного топлива. Потенциально биомасса является источником не только топливных ресурсов, но и сырья для химического синтеза. Работа М.А. Никитиной направлена в большей степени на решение второй части проблемы, а именно ориентирована на поиск эффективных катализаторов получения метилэтилкетона и бутадиена из бутандиола.

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.15 – кинетика и катализ в пунктах 2, 3 и 5: разработаны новые металлофосфатные катализаторы конверсии бутандиола, предложен механизм их действия, детально изучены их строение и физико-химические свойства и сформулированы рекомендации по использованию металлофосфатных катализаторов.

В работе выполнен значительный объем экспериментальных и теоретических исследований. Диссертация заметно отличается от типичной работы по катализу своим многосторонним взглядом на проблему и комплексным подходом к ее решению. Автором выполнен

термодинамический анализ процессов, протекающих в системе, квантово-химическое моделирование каталитического превращения 2,3-бутандиола, синтез представительной выборки металлофосфатных катализаторов, их очень детальное и тщательное охарактеризование, многофакторный каталитический эксперимент с варьированием 5 параметров, экспериментальное сравнение полученных результатов с данными об эффективности в изучаемом процессе нескольких известных катализаторов. В то же время весь этот комплекс исследований четко ориентирован на достижение основной цели работы, и диссертация, несомненно, отвечает критерию внутреннего единства.

В работе, наряду с собственно каталитическим экспериментом, применен широкий спектр физико-химических методов исследования: рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия адсорбированных молекул, электронная микроскопия, термогравиметрия и некоторые другие методы и подходы. Результаты, полученные различными методами, дополняют друг друга, грамотно интерпретированы, дают основу для достоверных заключений.

К наиболее значимым для теории и практики кинетики и катализа можно отнести следующие полученные в работе М.А. Никитиной результаты:

1. Разработаны металлофосфатные катализаторы дегидратации 2,3-бутандиола, обеспечивающие 100% конверсию при умеренной температуре с селективностью по целевым продуктам (метилэтилкетону и бутадиену) до 85% и обладающие хорошими показателями стабильности. По своим характеристикам металлофосфатные катализаторы превосходят цеолитные и оксидные катализаторы, что продемонстрировано в специальных экспериментах.

2. Предложена методика синтеза металлофосфатов с развитой поверхностью и высокой кислотностью. Полученные материалы не только

являются перспективными катализаторами в процессе дегидратации спиртов, но и могут найти более широкое применение в других областях.

3. С помощью квантово-механических расчетов наглядно продемонстрировано различие наиболее вероятных путей реакции дегидратации 2,3-бутандиола в присутствии гомогенного кислотного катализатора и при участии фосфата циркония, обеспечивающего специфическую ориентацию адсорбированной молекулы реагента и реализацию определенного переходного состояния.

4. Предложен и защищен патентом Российской Федерации способ каталитического синтеза метилэтилкетона и бутадиена. При разработке способа на основе варьирования параметров установлен характер влияния на результаты процесса следующих факторов: температуры, массовой скорости подачи сырья, фазового состава катализатора (кристаллический или аморфный), режима реактора, добавок различных газов в систему.

Все перечисленные результаты отвечают критерию новизны. Из анализа текста однозначно следует, что все основные данные получены лично автором. Сформулированные положения логически вытекают из экспериментальных данных, обоснованность сделанных выводов не вызывает сомнения.

По тексту диссертации имеется несколько вопросов и замечаний:

- Создается ощущение, что данные по адсорбции пиридина на фосфате циркония, приведенные на рисунке 36, являются результатом технической ошибки. В таблице 9 этот же образец представлен как обладающий максимальной бренстедовской кислотностью, в тексте также неоднократно упоминаются его выраженные кислотные свойства, однако спектр на рис. 36 явно принадлежит веществу с пренебрежимо малой кислотностью.

- После обстоятельного и информативного термодинамического анализа, расчета состава равновесной смеси продуктов при различной температурах автор делает неожиданное кинетическое заключение:

«Очевидно, что основной задачей разработки катализатора, селективного по бутадиену-1,3, является ускорение реакции образования 3-бутен-2-ола». Взятое отдельно это суждение вполне справедливо, но следствием термодинамических расчетов оно стать не могло.

- Выбор оксида кремния для сравнения его активности и свойств новых фосфатных катализаторов, на взгляд оппонента, априори предполагал однозначный результат, поэтому данный (впрочем, небольшой) фрагмент представляется избыточным для объемной и основательной работы.

Также есть ряд замечаний по оформлению диссертации. Начало раздела 4.1.3 почти дословно повторяет раздел 3.3 из экспериментальной части, вряд ли это целесообразно. Нет устойчивого наименования объектов исследования: практически в равной степени встречаются наименования «металлофосфаты» и «металлфосфаты». В работе имеются некоторые опечатки, например, «атомно-адсорбционная спектрофотометрия» (стр. 61). Осложняют восприятие выбранные автором аббревиатуры для исследуемых в работе фосфатов: ZrP, TiP, AlP и т.д. Следовало учесть существование фосфидов с такими формулами и предложить другие наименования.

Высказанные вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку работы М.А. Никитиной.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации и достаточно полно отражают его.

Считаю, что диссертационная работа Никитиной Марии Александровны удовлетворяет требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней». Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача, имеющая значение для развития кинетики и катализа: выявлены кинетические и термодинамические

закономерности каталитической дегидратации 2,3-бутандиола, предложен механизм образования трех первичных продуктов и установлены особенности протекания процесса в присутствии широкого круга фосфатных катализаторов. Автор работы – Никитина Мария Александровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ.

Официальный оппонент,
профессор кафедры общей химии
НИУ «БелГУ»,
доктор химических наук, профессор

Лебедева О.Е.

Телефон: 8(4722)301166
e-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»)
308015, г. Белгород, ул. Победы, 85
Тел: 8(4722)301211, факс: 8(4722)301012, e-mail: Info@bsu.edu.ru

