

## ОТЗЫВ

**официального оппонента о диссертационной работе Никитиной М.А. «Конверсия 2,3-бутандиола на фосфатных катализаторах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ**

В настоящее время область переработки биомассы для получения полезных соединений активно развивается и является перспективным направлением современной химии. Разнообразные бутандиолы являются продуктами ферментативной переработки биомассы различного состава и в последствии находят применение в качестве исходных реагентов для синтеза различных C<sub>4</sub>-соединений.

2,3-Бутандиол может выступать в роли дешевого и экологического сырья для получения таких веществ как метилэтилкетон (МЭК), бутадиев, а также ненасыщенного спирта 3-бутен-2-ола. Данные реагенты находят широкое применение в различных промышленно-важных отраслях: МЭК является распространенным растворителем для лакокрасочной продукции, 3-бутен-2-ол используется в производстве лекарственных средств и различных агрохимикатов. Бутадиев выступает в качестве мономера в производстве синтетических каучуков, и т.к. в последние десятилетия на общемировом рынке наблюдается дефицит данного соединения, любые альтернативные методы его получения крайне актуальны.

Каталитическая дегидратация 2,3-бутандиола может протекать в присутствии различных кислотных систем, таких как оксиды металлов и разнообразные молекулярные сита. Фосфаты металлов хорошо известны как катализаторы различных процессов, а также как ионообменные материалы, однако в литературе не приведены данные по использованию подобных материалов в процессах дегидратации бутандиолов. Возможность варьирования кислотных свойств и пористости материалов, а также доступность подобных систем делает их перспективными катализаторами конверсии 2,3-бутандиола. В связи с этим, работа Никитиной М.А., посвященная исследованию превращения 2,3-бутандиола в присутствии фосфатных катализаторов, представляется важной и актуальной.

Структура диссертационной работы Никитиной М.А. построена по традиционной схеме. Работа написана на 141 странице машинописного текста и включает в себя введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, основные результаты и выводы, а также список сокращение и список цитируемой литературы (199 наименований).

Во введении автором обосновывается актуальность выбранной темы, научная новизна работы, а также сформулированы цели и задачи исследования, обоснованы практическая и теоретическая значимость.

Литературный обзор состоит из 3 глав, первые 2 из которых подробно описывают способы получения 2,3-бутандиола, особенности механизма его дегидратации, а также известные в литературе катализаторы данного процесса. Последняя глава обзора посвящена материалам на основе фосфатов различных металлов – их методам синтеза, физико-химическим свойствам и применению в качестве катализаторов дегидратации различных спиртов. В целом, обзор литературы дает четкое представление об исследуемом процессе конверсии 2,3-бутандиола; обсуждаются основные проблемы и недостатки существующих каталитических процессов.

Экспериментальная часть описывает методики синтеза используемых фосфатных и других кислотных катализаторов, физико-химические методы их исследования, методологию квантово-химических расчетов, а также каталитические эксперименты работы. Стоит отметить широкий спектр современных методов, используемых для исследования физико-химических свойств материалов, а также исследование основных закономерностей дегидратации 2,3-бутандиола как с помощью традиционных экспериментальных методик, так и методами молекулярного моделирования. Данная часть работы свидетельствует о высоком экспериментальном уровне исследования и о надежности и достоверности представленных результатов.

Глава, посвященная обсуждению полученных результатов, состоит из пяти разделов, первый из которых описывает основные закономерности процесса дегидратации 2,3-бутандиола на фосфатных катализаторах. Этот раздел включает в себя исследование кинетики и термодинамики процесса, а также квантово-химическое моделирование реакции в присутствии выбранного цирконийфосфатного катализатора. С помощью метода Войцеховского определены первичные и вторичные продукты дегидратации, представлена схема превращения 2,3-бутандиола. Данные полученные на основе квантово-химического моделирования реакции представляют исключительный интерес для изучения механизма дегидратации выбранного диола. Автором обсуждаются возможное влияние структурных особенностей твердого катализатора на селективность протекания процесса.

В следующей главе обсуждения полученных результатов приводятся данные по исследованию дегидратации 2,3-бутандиола в присутствии фосфатов различных металлов. Подробно обсуждаются методики синтеза материалов, а также их физико-химические свойства. Отдельно стоит упомянуть подробное исследование кислотно-основных свойств катализаторов с помощью методов термопрограммируемой десорбции аммиака и

ИК-спектроскопии молекул-зондов. Отмечается особое значение соотношения кислотных центров различных типов для каталитической активности выбранных фосфатов. В подразделе, посвященном исследованию каталитических свойств материалов, приводятся данные по начальной активности фосфатов. Наибольший интерес в процессе дегидратации 2,3-бутандиола вызывают системы на основе фосфатов циркония и алюминия, как наиболее активные. Помимо этого, отмечается интересные особенности фосфата бора в данной реакции. Несмотря на низкую активность, борфосфат характеризуется относительно высокой селективностью по бутандиену, что может стать темой для дальнейшего исследования и оптимизации состава данного катализатора.

Третья глава обсуждения результатов посвящена исследованию зависимости протекания процесса дегидратации 2,3-бутандиола от структурных особенностей катализатора, в качестве которого был выбран фосфат циркония. В данном разделе автор описывает различные методики приготовления фосфатов циркония, а также влияние метода приготовления катализатора на его кислотные и пористые характеристики. Важным результатом данной главы является представление методики синтеза фосфата циркония с исключительно высокой общей кислотностью, а также удельной площадью поверхности, что в результате отражается в наиболее высокой активности данного фосфата в процессе конверсии 2,3-бутандиола (по сравнению с остальными катализаторами). Особенностью приготовления катализатора является замена водной среды на этанольную, что позволяет избежать формирования фрагментов структуры пирофосфата циркония при последующем прокаливании материала. Таким образом, автор предлагает простую и эффективную методику синтеза высокоактивного катализатора дегидратации 2,3-бутандиола.

Две заключительные главы работы посвящены выбору наиболее оптимальных условий проведения процесса на выбранных катализаторах, а также сравнению полученных результатов с литературными. В качестве наиболее эффективных катализаторов дегидратации бутандиола на основе полученных результатов автором были выбраны фосфат алюминия и фосфат циркония, синтезированный в среде этанола. Автор приводит результаты зависимости активности и селективности работы катализаторов от таких параметров как температура реакции, массовая скорость подачи 2,3-бутандиола, типа каталитического реактора, а также скорости и типа газа-носителя. Автор отмечает, что для данных катализаторов при выбранной массовой скорости подачи сырья 100% конверсия 2,3-бутандиола наблюдалась уже при 250°C. Фосфат циркония проявлял наиболее высокую активность в реакции, в результате чего 100% конверсия бутандиола наблюдалась уже при массовой скорости подачи = 5 ч<sup>-1</sup>, тогда как при прочих равных условиях для фосфата алюминия требовалось снизить скорость подачи диола до 1,5 ч<sup>-1</sup>. Однако AlP остается

наиболее селективным катализатором синтеза МЭК, тогда как ZrP проявляет более высокую селективность по бутадиену.

Важным аспектом любого исследования является сравнение полученных результатов с данными, представленными в литературе. В обзоре литературы автор приводит ряд литературных источников, где в качестве эффективных катализаторов дегидратации 2,3-бутандиола выступают цеолиты и оксиды различных (в том числе и переходных) металлов. В последней главе обсуждения результатов автор подробно исследует физико-химические свойства известных цеолитных материалов, а также оксидных катализаторов. В результате проделанной работы автор заключает, что фосфаты металлов в активности не уступают известным катализаторам дегидратации бутандиола, помимо этого важным является тот факт, что фосфатные материалы обладают исключительной стабильностью работы во времени, тогда как большинство цеолитных систем дезактивируются в первые 3 часа работы.

В заключительном разделе работы автор суммирует основные результаты и выводы проведенного исследования. Данный раздел повторяет структуру всей работы и уточняет кинетические и термодинамические особенности процесса, основные стадии механизма реакции, а также выделяются два наиболее эффективных катализатора реакции и их показатели в данном процессе.

По тексту диссертации можно сделать следующие замечания:

1. В обзоре литературы надо было уделить отдельное внимание квантово-химическим методам расчета, которые существуют для описания подобных процессов.
2. Следовало более подробно исследовать влияние давления на протекание исследуемой реакции. В работе приведен только 1 пример, в котором проточный реактор заменен на статический, однако нет данных по варьированию навески катализатора, времени протекания процесса и др.
3. Было бы интересно исследовать аналогичный процесс с заменой 2,3-бутандиола на его изомеры (1,4- или 1,2-бутандиол).
4. В тексте диссертации на рисунке 47 и в автореферате на рисунке 13 по оси абсцисс должна откладываться массовая скорость подачи сырья, а не температура.

Приведенные замечания не оказывают влияния на общую положительную оценку работы. Указанные недостатки несут рекомендательный характер и не меняют представленных соискателем результатов и их научной и практической значимости. Диссертация является завершенным научно-квалификационным исследованием, с

перспективами дальнейших разработок в области конверсии 2,3-бутандиола на различных фосфатных катализаторах.

Таким образом, можно заключить, что диссертационная работа выполнена в актуальной области современного катализа, и представленные результаты характеризуются научной новизной и большой практической значимостью. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы. Основные результаты опубликованы в рецензируемых журналах и докладывались на разнообразных конференциях. Работа Никитиной М.А. «Конверсия 2,3-бутандиола на фосфатных катализаторах» соответствует всем требованиям, включая п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Никитина М.А., заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ.

Официальный оппонент,

Заведующий лаборатории физико-химических  
основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии,  
доктор химических наук, профессор

Буряк Алексей Константинович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)  
ИФХЭ РАН, Россия, 119071, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4  
Тел.: 8(495) 9525308  
E-mail: dir@phych.ac.ru

Подпись Буряка А.К, заверяю  
ученый секретарь ИФХЭ РАН,



Варшавская И.Г.

24.10.2016 г.