

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Филипповой Надежды Александровны «Синтез пиридинов под действием кристаллических и аморфных алюмосиликатов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия

1. Актуальность темы диссертации

Азотсодержащие гетероциклические соединения являются важными промежуточными соединениями для синтеза лекарственных препаратов, гербицидов, красителей, латексов, ингибиторов кислотной коррозии, сорбентов и многих других веществ и материалов. Большинство методов получения пиридинов основано на катализируемой кислотами конденсации карбонильных соединений с аммиаком. Катализаторами в данном случае служат, в основном, промотированные металлами алюмосиликаты. Недостатком процесса является образование большого количества побочных продуктов – выход пиридинов составляет не более 60 %. В настоящее время в качестве катализаторов синтеза пиридинов рассматриваются микропористые цеолиты, однако для них характерна быстрая дезактивация из-за наличия сильных кислотных центров и микропористой структуры. Для эффективного проведения процесса синтеза пиридинов требуется катализатор, имеющий комбинированную микро-мезо-макропористую (иерархическую) структуру и обладающий определенными кислотными свойствами. Разработка и создание отечественного эффективного катализатора позволит организовать производство высококачественных пиридинов в России и, тем самым, не зависеть от импортных поставок продукта. В связи с этим, диссертационная работа Филипповой Н.А., посвященная разработке селективных и экологически безопасных способов получения N-гетероциклических соединений в присутствии кристаллических цеолитных катализаторов с иерархической пористой структурой и аморфных алюмосиликатов, является актуальной и имеет важное практическое значение.

2. Новизна и достоверность основных выводов и результатов, полученных и сформулированных в диссертационной работе

Впервые изучены каталитические свойства новых гетерогенных катализаторов на основе иерархических цеолитов H-Y_n, H-ZSM-5_n и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в синтезе ряда практически важных пиридинов: пиридина, 3-метилпиридина, 3,5-диметил- и 3,5-диэтилпиридинов, 5-метил-2-этилпиридина, 2-этил-3,5-диметилпиридина, 2-пропил-3,5-диэтилпиридина и 2,4,6-триметилпиридина. Исследовано

влияние химического состава, текстуры, природы и концентрации активных центров полученных каталитических систем на их свойства в процессе синтеза различных пиридинов и установлено, что иерархические цеолиты проявляют более высокую активность, селективность и стабильность по сравнению с их микропористыми аналогами. Показана возможность получения 2,4,6-триметилпиридина в присутствии цеолита H-Y_h, в то время как в присутствии микропористого катализатора H-Y образуются преимущественно продукты конденсации ацетона – диацетоновый спирт и мезитилен оксид. Установлено, что образцы иерархических цеолитов в катионной форме – Fe₂O₃-H-Y_h, PbO-H-Y_h, K/Na-Y_h, Li/Na-Y_h, Cs/Na-Y_h, менее активны в синтезе пиридинов, чем цеолит H-Y_h. Показано, что увеличение концентрации и силы кислотных центров иерархических цеолитов и алюмосиликатов приводит к росту их активности и селективности в реакциях циклоконденсации.

Достоверность экспериментальных результатов определяется тем, что они получены с использованием комплекса современных высокочувствительных взаимодополняющих физико-химических методов анализа (РФА, РСА, ИК- и ЯМР-спектроскопия, СЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, ТПД-NH₃, газожидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, исследование каталитической активности и стабильности с использованием автоклава и установки проточного типа со стационарным слоем катализатора). Все приведенные результаты хорошо воспроизводимы и согласуются с литературными данными.

Основные результаты исследований обсуждались на 45 международных и всероссийских конференциях. Результаты были опубликованы в 8 статьях в рецензируемых научных журналах, включенных в базы данных Scopus и WoS, из них 3 статьи – в высоко-рейтинговых журналах, включенных в перечень ВАК РФ.

3. Ценность диссертационной работы для науки и практики

Научная ценность работы заключается в установлении характера влияния химического состава, природы и концентрации активных центров и текстурных характеристик катализаторов, полученных на основе цеолитов с иерархической пористой структурой, и аморфных мезопористых алюмосиликатов на их каталитические свойства в процессе синтеза различных пиридинов реакциями циклоконденсации алифатических спиртов и/или карбонильных соединений с аммиаком. Изучены физико-химические и каталитические свойства новых каталитических систем и установлены условия синтеза пиридинов, позволяющие получать максимальное их количество. Показано, что на скорость дезактивации изученных катализаторов оказывает существенное влияние его пористая структура, кото-

рая обеспечивает диффузию молекул к активным центрам и обратно, а также снижает вероятность блокировки пор.

Значимость результатов диссертации для практики состоит в разработке эффективных способов и оптимизации условий получения практически важных пиридинов, основанных на применении в качестве катализаторов цеолитов типа Y и ZSM-5 с иерархической пористой структурой и аморфных алюмосиликатов ASM. Предлагаемые катализаторы обеспечивают высокую селективность образования целевого продукта при синтезе различных пиридинов. Результаты диссертационной работы могут быть использованы как в производстве промышленных катализаторов, так и в процессе синтеза высококачественных пиридина и алкилпиридинов при организации их производства в России. Практическая значимость диссертации подтверждается зарегистрированными 9 патентами РФ.

При оценке уровня представленной диссертации следует отметить комплексный характер исследования – сочетание современных физико-химических методов изучения состава и состояния поверхности получаемых каталитических систем и применение всестороннего анализа их каталитических свойств.

4. Оценка содержания диссертации в целом и замечания к оформлению диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, содержания, трёх глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 220 источников. Работа изложена на 132 страницах машинописного текста, включает 39 рисунков, 38 схем и 28 таблиц.

Во введении дано обоснование актуальности, научной новизны и практической значимости диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор, который содержит два больших раздела. Автором рассматриваются основные области применения пиридинов и современные способы их получения, в том числе промышленно реализуемые. Отмечаются достоинства и недостатки различных подходов к синтезу пиридинов. Особое внимание уделяется механизмам реакций, протекающих с участием активных центров катализаторов, и влиянию условий проведения процессов и состава катализаторов на основные направления превращений в реакциях синтеза различных пиридинов. Подробно описаны свойства катализаторов, используемых при синтезе пиридинов различными способами.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой описаны методики получения катализаторов и различные способы синтеза пиридинов, условия проведения каталитических реакций. Здесь же приведены физико-химические методы исследования, позволяющие детально изучить свойства получаемых каталитических систем и состав образующихся продуктов реакции.

В третьей главе представлены результаты исследований физико-химических и каталитических свойств полученных катализаторов в процессе синтеза различных пиридинов. Показаны преимущества каталитических систем с иерархической (микро-мезо-макро) и мезопористой структурой по сравнению с их микропористыми аналогами. Стабильность этих катализаторов в синтезе пиридинов в несколько раз выше, чем в присутствии известных цеолитных катализаторов, которые дезактивируются в течение 2-4 ч работы. Установлено влияние концентрации и силы кислотных центров, характеристик пористой структуры цеолитов на их активность, селективность и стабильность каталитического действия в синтезах пиридина и алкилпиридинов. Показано, что уменьшение концентрации брэнстедовских кислотных центров ниже определенного уровня приводит к потере активности катализатора, которую уже не может компенсировать их доступность. Установлены наиболее перспективные каталитические системы и оптимальные условия, позволяющие синтезировать следующие базовые N-гетероциклы – 3-метилпиридин, 3,5-диметилпиридин, 3,5-диэтилпиридин, 3,5-дипропилпиридин, 2-метил-5-этилпиридин, 2-этил-3,5-диметилпиридин, 2-пропил-3,5-диэтилпиридин и 2,4,6-триметилпиридин с селективностью 56; 97; 60; 40; 100; 58; 41 и 67 % соответственно.

В целом, диссертационная работа представляет качественное фундаментальное исследование с хорошей перспективой практической реализации ее результатов. Автором детально изучено влияние метода, условий приготовления и химического состава рассматриваемых катализаторов на их физико-химические характеристики, кислотные свойства и активность, селективность и стабильность в процессе синтеза пиридина и алкилпиридинов.

При ознакомлении с результатами исследований, изложенными в диссертации, возникли некоторые вопросы и замечания.

1. Чем обусловлен выбор содержания оксидов железа и свинца в катализаторе $H-Y_h$ соответственно 1,5 и 5 мас. %, а также степени обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ и Cs^+ , равной 0,8; 0,3; 0,3, соответственно?

2. В работе нет данных по изучению продуктов уплотнения (кокса), образующихся в ходе протекания реакции синтеза пиридина. Проводились ли такие исследования?

3. На стр. 56 диссертации говорится, что «С повышением степени декатионирования α концентрация «слабых» кислотных центров снижается, а «сильных» – возрастает». Хотя в таблице 7 приведены результаты, отражающие другую картину.

4. На странице 63 диссертации автор пишет, что «Постсинтетические обработки приводят к снижению концентрации и силы кислотных центров...». Однако в таблице 13 нет данных, отражающих силу кислотных центров (температурных максимумов пиков).

5. Почему при исследовании кислотных свойств катализатора H-ZSM-5 методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО использовался цеолит с отношением Si/Al = 15, а при других исследованиях образец с отношением Si/Al = 25, т.е. силикатный модуль почти в 2 раза выше?

6. Почему автор при приведении данных по активности катализаторов, выходу и селективности образования продуктов реакции приводит только целые значения без, например, десятых?

7. Чем объясняется сохранение конверсии этанола на уровне 70 % при повышении температуры реакции на 50 °С и при уменьшении времени контакта почти в 2 раза (стр. 93, рисунки 27 и 28)? Хотя в других случаях наблюдается соответственно логичное её повышение и снижение.

8. В таблице 25 на странице 100 диссертации селективность по продуктам, полученным на катализаторе 0,95 H-Y, составляет более 100 %. Здесь же в тексте говорится об образовании на этом образце «тяжелых» соединений, хотя в таблице они не указаны.

9. Почему автор ссылается только на одну свою опубликованную работу, хотя указано, что основное содержание диссертационной работы отражено в 63 научных трудах, в том числе в 8 статьях в журналах?

10. Автор в автореферате не указал свой личный вклад, хотя в самой диссертации он отражен, причем говорится об его активном участии в оформлении диссертационной работы, но это ведь очевидно.

Высказанные замечания не снижают ценности диссертационной работы, представляющей собой законченное научное исследование. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы, опубликованные работы достаточно полно отражают её основное содержание.

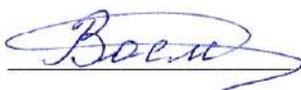
Материал, представленный в диссертации, изложен в доступной и ясной форме, структура работы выдержана по всему тексту. Исследование выполнено на очень хорошем экспериментальном и теоретическом уровне. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием ряда современных физико-химических методов анализа.

Диссертационная работа Филипповой Н.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача по разработке нового подхода к синтезу пиридина и алкилпиридинов в присутствии гетерогенных катализаторов, полученных на основе созданных цеолитов с иерархической пористой структурой, а также аморфного мезопористого алюмосиликата, имеющая существенное значение для органической химии и нефтехимии.

По объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленных задач, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов представленная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Считаю, что Филиппова Надежда Александровна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

Исполняющий обязанности директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), доктор химических наук, профессор (02.00.13).



Восмериков Александр Владимирович

Почтовый адрес: 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4.
Тел.: +7 (3822) 491-021, Факс: +7 (3822) 491-457
E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Дата составления отзыва « 25 » ноября 2022 г.

«Подпись А.В. Восмерикова заверяю»

Ученый секретарь ИХН СО РАН,
кандидат химических наук



Степанов Андрей Александрович

