

О Т З Ы В

на автореферат диссертации Маколкина Никиты Вячеславовича

«Гидрирование карбоновых кислот на Pt-ReOx нанесенных катализаторах: каталитические свойства и ключевые стадии реакции»

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Карбоновые кислоты являются продуктами переработки биомассы, являются возобновляемыми источниками сырья и широко используются для получения спиртов и лактонов, которые являются исходным сырьем для синтеза смазочных материалов, ароматизаторов и моющих веществ, а также для синтеза лекарственных препаратов. Поставленная в работе цель по установлению закономерностей и ключевых стадий каталитического гидрирования яблочной кислоты, а также выявлению ключевых стадий механизма гидрирования на примере уксусной кислоты актуальна как в научном плане, так и для практического применения нанесенных катализаторов для жидкофазного гидрирования карбоновых кислот.

В работе проведено исследование закономерностей превращения при гидрировании яблочной кислоты с использованием катализаторов Pt-ReOx/C, нанесенных на активированный уголь. Определены температурные, концентрационные и временные параметры для протекания реакции с образованием продуктов лактонов и спиртов с высокой селективностью и высокой чистоты.

Каталитическая система Pt-ReOx/TiO₂ использована также как модельная система, пригодная для спектральных исследований закономерностей и ключевых стадий реакций гидрирования карбоновых кислот на примере уксусной кислоты. Установлено, что в ходе протекания реакции гидрирования водород адсорбируется по гетеролитическому механизму с образованием гидрид-ионов и протонов. Показано, что уксусная

кислота адсорбирована в ацетатной и молекулярной формах, причем молекулярная форма является ключевым интермедиатом реакции гидрирования уксусной кислоты. Предложена схема и ключевые стадии гидрирования уксусной кислоты на нанесенном Pt-ReOx/TiO₂ катализаторе.

Научная новизна – впервые проведено жидкофазное гидрирование яблочной кислоты в присутствии нанесенных Pt-Re гетерогенных катализаторов; впервые в ходе реакции гидрирования уксусной кислоты обнаружено образование гидридов платины. Показано, что молекулярная форма адсорбированной кислоты является ключевым промежуточным соединением при гидрировании кислоты.

Практическая значимость – определены условия селективного гидрирования яблочной кислоты с получением ценных химических продуктов с высокой оптической чистотой, являющихся прекурсорами при синтезе лекарственных препаратов.

По автореферату имеются замечания:

1. Из текста автореферата не ясно, проводились ли исследования по влиянию химического состава катализаторов (содержание Pt и Re) на закономерности превращений в исследованных реакциях.
2. Один и тот же диапазон размеров частиц активной фазы 1-2 нм для катализаторов на угольном носителе Pt-ReOx/C определён как высокодисперсные частицы, стр.12. В другом случае для Pt-ReOx/TiO₂ это «крупные» частицы, стр.16.
3. Без объяснений осталась в автореферате роль подложки. Используются носители, которые различаются величиной удельной поверхности, химическим составом и т.д.
4. Не обсуждается влияние растворителя – воды, на закономерности протекания реакций в присутствии катализаторов на разных носителях.

В целом сделанные замечания не затрагивают основных положений и выводов научного исследования. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, полученные выводы соответствуют заявленной цели исследования, диссертация соответствует заявленной специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

По критериям актуальности, научной новизны и практической значимости, по степени достоверности полученных результатов и обоснованности выводов диссертационная работа **Маколкина Никиты Вячеславовича** «Гидрирование карбоновых кислот на Pt-ReOx нанесенных катализаторах: каталитические свойства и ключевые стадии реакции» соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» №842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Смоликов Михаил Дмитриевич, доктор химических наук (2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), профессор кафедры «Химия и химическая технология» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный технический университет»

М. Д. Смоликов

Подпись Смоликова Михаила Дмитриевича, доктора химических наук, профессора кафедры «Химия и химическая технология», Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный технический университет» заверяю

Ученый секретарь

644050, Омск, п/о
образовательное
государственный
e-mail: