

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Дмитриевой Анастасии Алексеевны
«Термодинамические и кинетические закономерности деоксигенации анизол в
сверхкритических условиях», представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук
по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Вовлечение в переработку возобновляемого углеродсодержащего сырья – биомассы – с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью представляет собой стратегически значимое направление в контексте решения задач «устойчивого развития». Данный подход рассматривается как способ оптимизации природопользования за счет «замкнутых циклов» использования ресурсов, минимизации нагрузки на ископаемое сырье, снижения выбросов диоксида углерода с целью создания основы для перехода к низкоуглеродной, «зеленой» энергетике. Реализация таких технологий способствует достижению мультипликативного эффекта, объединяющего экологические (декарбонизация), энергетические (диверсификация источников) и экономические (рост добавленной стоимости) преимущества.

Биомассу можно рассматривать как сырье для получения крупнотоннажных продуктов (биотоплива), молекул-платформ и новых материалов. Одной из перспективных технологий получения биотоплива из биомассы является быстрый пиролиз. Продукт этого процесса – бионефть – имеет ряд недостатков, ограничивающих ее применение в двигателях внутреннего сгорания. Прежде всего, это наличие воды, высокое содержание кислорода, низкая теплотворная способность. Кроме того, ввиду высокой кислотности некоторые компоненты бионефти полимеризуются при хранении, в результате чего повышается вязкость. Для улучшения физико-химических и топливных характеристик жидких продуктов пиролиза лигноцеллюлозной биомассы необходима стадия каталитического облагораживания, направленная, прежде всего, на удаление кислородсодержащих соединений. Ключевой задачей при этом остается подбор катализатора и условий, позволяющих достигать заданных показателей процесса. Диссертационная работа Дмитриевой А.А. посвящена изучению термодинамических и кинетических аспектов деоксигенации анизол как химического структурного элемента компонентов лигноцеллюлозной бионефти в сверхкритических условиях с применением катализаторов на основе пористых полимерных носителей. Таким образом, тематика представленного исследования является актуальной, а работа имеет высокую научную и практическую значимость.

Новизна и научная значимость работы заключается в том, что автором впервые проведен анализ парожидкостного равновесия в системе н-гексан-пропанол-2-анизол и рассчитаны термодинамические параметры системы; на основании полученных термодинамических данных определены граничные условия по составу реакционной смеси для ее перехода в сверхкритическое состояние; впервые предложены катализаторы на основе палладия, нанесенного на пористый полимер, показана их активность в деоксигенации анизол в среде субкритической воды; получены данные о влиянии условий проведения деоксигенации анизол на конверсию субстрата и выход продуктов; определены кинетические параметры деоксигенации

анизола в сверхкритических условиях; выдвинута гипотеза о механизме и получена формально-кинетическая модель процесса.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке новых каталитических систем деоксигенации, а также развитии процессов каталитического обогащения бионефти, в том числе, с использованием сверхкритических флюидных технологий.

Достоверность результатов обусловлена применением современных физико-химических методов исследования с использованием стандартных и авторских методик, поверенного оборудования, проведением оценки корректности полученных результатов с опорой на имеющиеся в открытой литературе сведения. Результаты работы всесторонне представлены и прошли апробацию на конференциях всероссийского и международного уровня.

Результаты исследования представлены в 10 печатных работах, в том числе: 4 – в журналах, входящих в перечень ВАК и приравненных к ним; 5 – в тезисах докладов на конференциях, получен 1 патент на изобретение.

При прочтении автореферата возникли следующие вопросы:

1. В автореферате не представлены данные о характеристиках сверхсшитого полистирола марки MN-270. Из формулировки «...использовались композиты, нанесенные на сверхсшитый полистирол марки MN-270 методом осаждения в субкритической воде» не ясно, что автор подразумевает под композитом и нанесение чего осуществлялось в субкритических условиях. Какова локализация наночастиц палладия и выявлена ли корреляция между содержанием металла и размером/дисперсностью частиц активного компонента?
2. Каков доверительный интервал для представленных результатов каталитических испытаний?
3. В автореферате говорится о том, что бензол и толуол были целевыми продуктами. При этом, для катализаторов на основе полимерного носителя с содержанием Pd 1-4% на долю бензола и толуола, суммарно, приходится 85-95% (в зависимости от содержания Pd). А вот для Ru- и Ni-содержащих аналогов при 96-98%-ной конверсии селективность по ароматическим углеводородам не превышала 33% и 29%, соответственно. Что приходится на остальные 70% и с чем могут быть связаны столь существенные отличия в каталитических свойствах?
4. Был ли зафиксирован в продуктах реакции метанол? Наблюдалось ли образование, например, метилзамещенных пирокатехинов, фенолов, ксилолов как продуктов метилирования соответствующих кислородсодержащих ароматических соединений? Возможно ли, с учетом кислотности среды, что образование толуола происходило при деоксигенации крезола?

Данные вопросы не влияют на важность и значимость полученных автором результатов и имеют дискуссионный характер.

Считаю, что диссертационная работа Дмитриевой А.А. «Термодинамические и кинетические закономерности деоксигенации анизола в сверхкритических условиях» представляет собой полноценное исследование, выполненное на высоком научном уровне.

Работа соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней (п. 9-14), утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в текущей редакции. Соискатель Дмитриева Анастасия Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Контактные данные:

Ученая степень – кандидат химических наук (специальность 02.00.13 – «Нефтехимия»)

Должность – ведущий научный сотрудник

ФИО – Вутолкина Анна Викторовна

Место работы – ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химии нефти и органического катализа, НИЛ катализа и нефтехимического синтеза

Почтовый адрес – 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3, ГСП-1

E-mail: annavutolkina@mail.ru

Тел.: +7 (495) 939 53 77

7

Вутолкина А.В. /

« 06 » июня 2025 г.

Подпись заверяю,

_____ / _____ /

М.П.