

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного научного учреждения
Федеральный исследовательский центр
Красноярский научный центр Сибирского
отделения Российской академии наук"
чл.-корр. РАН

__А.А. Шпедт

«05» мая 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Сальниковой Ксении Евгеньевны «**Физико-химические особенности селективного гидрирования фурфурола в присутствии Pd- и Pd-Cu-полимер- стабилизированных наночастиц**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Актуальность темы диссертационной работы. Диссертационная работа посвящена поиску эффективных катализаторов гидрирования фурфурола, одного из платформенных продуктов, образующихся при переработке лигноцеллюлозной биомассы. Энергетические потребности развитого мира в настоящее время чрезмерно зависят от использования ограниченных ископаемых ресурсов. Технологии на основе возобновляемых энергоресурсов, таких как ветер, солнечная энергия, биомасса могут играть важную роль в будущем для производства электроэнергии. Биомасса также может быть использована в качестве сырья для производства большого количества химических веществ. Однако, до настоящего времени многие из продуктов, получаемых из растительного сырья, так и не появились на рынке, поскольку существующие методы их получения не обеспечивают достаточно низкую конкурентную цену.

В диссертационной работе в качестве объекта исследования выбран процесс селективного гидрирования фурфурола, получаемого в промышленности из растительного сырья. Целью исследования являлась разработка эффективных моно- (Pd и Cu) и биметаллических (Pd–Cu) катализаторов, содержащих наноразмерные частицы металлов в полимерной матрице для селективного гидрирования фурфурола (ФФ) в фурфуриловый спирт (ФС), который используется в производстве красок, в качестве растворителя и

прекурсора при производстве стекловолокна и полимербетона. С учетом вышеизложенного, актуальность темы диссертационной работы не вызывает сомнений.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 151 страницах текста, содержит 82 рисунка и 14 таблиц. Работа состоит из списка условных обозначений и сокращений, введения, трех глав, основных результатов и выводов, списка используемой литературы из 152 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и основные задачи, отмечена научная новизна полученных результатов, продемонстрирована их теоретическая и практическая значимость, а также приведены положения, выносимые на защиту и основные полученные результаты.

В первой главе диссертации - «Обзор литературы» проведен анализ имеющихся в зарубежной и отечественной литературе данных о переработке биомассы с целью получения различных химических веществ. Рассмотрены различные известные способы получения ФФ, ФС и других соединений-представителей фуранового ряда. Значительное внимание в обзоре уделено физико-химическим основам процесса селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта. Представлены основные недостатки используемого в промышленности процесса, связанные, прежде всего, с токсичностью применяемых катализаторов. Рассмотрены механизмы адсорбции фурфурола на поверхности металлосодержащих катализаторов на неорганических носителях, а также монометаллические и биметаллические каталитические системы применяемые в гидрировании ФФ. Представлены преимущества сверхсшитого полистирола как носителя активной фазы катализаторов.

Во второй главе «Материалы и методы» представлены материалы и методы исследования. Изложены методики синтеза Pd, Cu и Pd-Cu катализаторов. Гидрирование фурфурола проводилось при варьировании интенсивности перемешивания, давления и температуры в реакторе автоклавного типа. Описаны процедуры каталитических испытаний и анализа продуктов в процессе жидкофазного гидрирования фурфурола. Анализ реакционной смеси проводился методом газовой хроматографии. Описаны методики физико-химических методов таких, как термогравиметрический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгеновская дифракция, малоугловое рентгеновское рассеяние, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, примененных для исследования исходного сверхсшитого полистирола (СПС) и катализаторов на его основе.

В третьей главе «Результаты экспериментов и их обсуждение» представлены результаты экспериментальных исследований физико-химических свойств Pd, Cu и Pd-Cu

катализаторов и их активности в селективном гидрировании ФФ до ФС. Представлены результаты термогравиметрического анализа носителя катализаторов (сверхсшитого полистирола) (СПС) и показано, что он является термостойким при гидрировании при 350⁰С. Для изучения влияния природы прекурсора на структуру, состав и каталитические свойства наночастиц Pd использовали два коммерчески доступных соединения палладия: бис(ацетонитрил)хлорид палладия (PdCl₂(CH₃CN)₂) и ацетат палладия (Pd(CH₃COO)₂). Все исследуемые катализаторы были синтезированы методом пропитки по влагеёмкости. В качестве подложки использовался СПС типа MN-270. Выбранные соединения Pd(II) имеют разную полярность, что влияет на их совместимость с СПС и, соответственно, на формирование наночастиц палладия.

Результаты исследования методом низкотемпературной адсорбции азота свидетельствуют о том, что СПС и Pd композиты относятся к мезопористым веществам, и распределение пор по размеру свидетельствует о присутствии микро-(<2 нм), мезо- (2–50 нм) и макропор (>50 нм). Это дает возможность предположить автору, что формирование палладиевых наночастиц возможно как в мезо-, так и в макропорах. Также, предполагается, что более полярные лиганды обеспечивают меньшую совместимость с СПС, поэтому из-за «сегрегации» должны образовываться более крупные наночастицы, чем в случае менее полярных лигандов. Увеличение гидрофобности соединения Pd способствует образованию наночастиц меньшего размера до тех пор, пока гидрофобность не становится слишком высокой. Наибольшая каталитическая активность наблюдается у композитов с наименьшими размерами наночастиц металлов. Данные по удельной поверхности и пористости образцов СПС и Pd –композитов показывают, что после введения палладиевого прекурсора удельная поверхность СПС уменьшается, что связано с частичным блокированием микро- и мезопор.

Из данных просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) следует, что для композита 3%Pd/СПС, полученного с прекурсором PdCl₂(CH₃CN)₂ наночастицы Pd имеют средний диаметр частиц 5.4±1.2 нм. При использовании более гидрофобного прекурсора Pd(CH₃COO)₂ образуются частицы со средними размерами 3.7±1.0 нм и 13.8±5.4 нм. Полученные данные о размере частиц согласуются с результатами метода БЭТ -наночастицы Pd формируются в мезопорах. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), также показано, что в случае катализатора 3%Pd/СПС, полученного с использованием (PdCl₂(CH₃CN)₂), наночастицы Pd образуют мономодальное распределение со средним размером 7.5 нм. Для катализатора 3%Pd/СПС, полученного с использованием (Pd(CH₃COO)₂) характерно наличие мелких частиц (≈7 нм) и

незначительного количества более крупных частиц (10-35 нм) В целом эти результаты согласуются с данными метода ПЭМ.

Состояние палладия на поверхности в Pd композитах определялось методом РФЭС. Спектр катализатора 3%Pd/СПС, полученного с помощью $(\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2)$, имеет две составляющие : с энергиями связи Pd $3d_{5/2}$ 335.2 эВ и 337.2 эВ, которые определяются как Pd^0 (32%) и Pd^{2+} (68%). В случае катализатора 3%Pd/СПС, полученного с использованием $(\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ - содержание Pd^0 составляет 32%, а Pd^{2+} 68%.

Палладиевые катализаторы на основе СПС, полученные при использовании разных прекурсоров, были протестированы в процессе селективного гидрирования ФФ до ФС. Для подбора оптимальных условий селективного гидрирования ФФ до ФС варьировались условия гидрирования ФФ, а именно: скорость перемешивания, природа растворителя, начальная концентрация исходного вещества, масса катализатора, парциальное давление водорода, температура и продолжительность процесса. В результате были определены оптимальные параметры селективного гидрирования ФФ до ФС: скорость перемешивания – 1000 об./мин., растворитель – пропанол-2, начальная концентрация ФФ – 0.48 моль/дм³, масса композита – 0.10 г., температура – 120 °С, давление водорода – 6 МПа. Конверсия ФФ и селективность по ФС при данных условиях составили соответственно 86.9% и 94.4% для катализатора 3%Pd/СПС, полученного с использованием $(\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2)$ и 78.0% и 90.3% для катализатора 3%Pd/СПС, полученного с использованием $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Таким образом, природа прекурсора палладия влияет на каталитические свойства полученных катализаторов.

Палладиевый катализатор с прекурсором $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ и наименьшим размером наночастиц показал более высокую конверсию ФФ и селективность по ФС.

В работе проведена оценка стабильности изучаемых палладиевых катализаторов в реакции гидрирования ФФ в ФС в нескольких каталитических циклах при следующих условиях: парциальное давление водорода 6МПа; температура 120°С; начальная концентрация ФФ 0.48 моль/дм³; масса композита 0.10 г; интенсивность перемешивания 1000 об./мин., время реакции 180 мин. Было установлено, что для катализаторов 3%Pd/СПС, независимо от природы прекурсора Pd, селективность снижалась примерно на 2 % после семи последовательных каталитических циклов. При сравнении спектров РФЭС катализаторов после одного и семи каталитических циклов установлено, что в процессе гидрирования ФФ происходит увеличение содержания ионов Pd^{2+} и уменьшение содержания ионов Pd^0 . Это свидетельствует о постепенном окислении палладия, что является причиной некоторого снижения активности катализаторов при многократном использовании.

Значительная часть диссертационной работы посвящена созданию, исследованию строения и каталитических свойств в гидрировании фурфурола биметаллического катализатора Cu-Pd на СПС. Синтез биметаллического катализатора осуществляли путем одновременной пропитки СПС раствором, содержащим ацетаты палладия и меди. Совместное осаждение солей палладия и меди приводит к образованию смешанных оксидов Pd-Cu, восстановление которых проводили в потоке водорода при 275°C в течении 2 часов. Содержание Pd и Cu в композитах варьировали от 1 до 5 мас.%. Установлено, что для биметаллических Pd-Cu катализаторов увеличение содержания металлов приводит к увеличению конверсии ФФ. Максимальная конверсия ФФ (90.9%) достигается для восстановленных катализаторов, содержащих 3 или 5 мас.% каждого металла. Наибольшая селективность по ФС (99.0%) достигается при 3 мас.% содержании обоих металлов. При более высоком содержании металлов (5 мас.%) селективность по ФС падает до 87.3% из-за образования тетрагидрофурфурилового спирта (ТГФС), что указывает на ускорение побочного процесса – гидрирования С=С связей фуранового кольца. Были исследованы структура, состав и свойства восстановленных и невосстановленных образцов Pd-Cu/СПС и Pd/СПС с содержанием каждого металла 3 мас.%. Результаты изучения биметаллических катализаторов различными физико-химическими методами приводит автора работы к выводу о том, что Pd-Cu наночастицы образуют сплав, который имеет электронную структуру, отличную от структуры чистого Pd. Это приводит к изменению каталитических свойств сплавных наночастиц. Максимальные значения конверсии ФФ и селективности по ФС составили 90.9% и 99.0% для образца Pd-Cu/СПС-г (восстановленного) и 78.0% и 90.3% для образца Pd/СПС-г, (восстановленного), соответственно. Таким образом, экспериментально было показано, что добавление меди к палладию существенно улучшает каталитические свойства катализаторов в гидрировании ФФ.

На основе установленных кинетических закономерностей автором была предложена схема каталитического гидрирования ФФ и разработана кинетическая модель. На основании анализа всех полученных результатов, автор работы выдвигает гипотезу о механизме реакции гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта в присутствии Pd-Cu наночастиц.

При рассмотрении диссертации Сальниковой К.Е. важно отметить, что эта работа представляет собой значительное по объему проделанной работы законченное исследование. В работе грамотно применен набор физико-химических методов, позволяющий решить поставленные задачи по определению влияния меди на состав, структуру и свойства Pd-Cu/СПС катализатора гидрирования фурфурола в фурфуриловый

спирт. Диссертант проводит глубокий анализ полученных данных, достаточно полно описывает и сопоставляет результаты исследования катализаторов различными физико-химическими методами, проводит корреляцию между данными о гидрирующей способности палладиевых и медно-палладиевых композитов. Учитывая характер образующихся побочных продуктов, автор выдвигает гипотезу о путях их образования исходя из свойств палладия, меди и их сплава. Безусловная новизна работы заключается в том, что в ней впервые показано, как природа прекурсора палладия в синтезе композитных систем на основе СПС влияет на их состав и каталитические свойства в селективном гидрировании ФФ до ФС. С помощью ряда физических методов установлены размер и состав палладийсодержащих наночастиц, сформированных в мезопорах сверхсшитого полистирола. Показано, что реакция селективного гидрирования ФФ является процессом, зависимым от размера наночастиц Pd. Для синтезированных палладиевых композитов на основе СПС впервые исследовано влияние природы растворителя на конверсию ФФ и селективность по ФС. Установлено, что в связи со сложными гидрофобно-гидрофильными взаимодействиями между композитом на полимерном носителе, субстратом, растворителем и продуктом, оптимальным растворителем по конверсии ФФ и селективности по ФС является пропанол-2.

При выполнении данного диссертационного исследования впервые синтезированы новые катализаторы на основе Pd-Cu наночастиц в порах СПС, проведено сравнение их строения и каталитических свойств с монометаллическими катализаторами, содержащими наночастицы Pd и установлено влияние меди, как модификатора.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации: основные результаты диссертационной работы представляют научный и практический интерес для организаций, которые занимаются исследованиями и созданием катализаторов для переработки растительного сырья, в частности -ИК СО РАН, ИПХЭТ СО РАН, Северный (Арктический) Федеральный Университет, МГУ, ИХХТ СО РАН, а также промышленные отечественные компании, которые занимаются синтезом октаноповышающих добавок и улучшением качества моторных топлив. Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы в специальных учебных дисциплинах по катализу и технологиям переработки возобновляемого сырья при подготовке бакалавров, магистров, аспирантов по химическим специальностям. Практическая значимость работы подтверждается полученным Сальниковой К. Е. патентом на изобретение (пат. 2775227 «Способ получения фурфуролового спирта с помощью магнитоотделяемого катализатора»).

Обоснованность и достоверность научных положений и результатов работ:

Научные положения и выводы диссертации Сальниковой К.Е. являются достоверными и подкрепляются большим объемом экспериментального материала. Достоверность полученных результатов подтверждается дополняющими друг друга экспериментальными данными, полученными автором с применением современных подходов и методик исследования катализаторов, а также воспроизводимостью результатов для одинаковых объектов исследования с сохранением выявленных закономерностей для разных серий катализаторов. При описании экспериментов сделанные выводы хорошо согласуются с данными литературы.

Публикации и апробация работы: Результаты диссертационного исследования достаточно полно опубликованы с участием автора диссертации в 26 работах, в том числе в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных Scopus, Web of Science и рекомендованных ВАК – 10; Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-38-90049 «Разработка новых эффективных каталитических систем для создания ресурсосберегающей технологии селективного восстановления фурфурола») и Фонда содействия инновациям в рамках программы «У.М.Н.И.К.» (договор 13741ГУ/2018 «Разработка технологии получения фурфурилового спирта селективным гидрированием фурфурола с использованием магнитноотделяемых нанокомпозитов»), а также в рамках стипендиальной программы Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики с темой (договор СП-2555.2022.1 «Разработка технологии получения фурфурилового спирта с помощью рутениевых катализаторов на различных носителях»). Результаты исследования докладывались на десяти российских и зарубежных конференциях.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает содержание работы. В целом работа выполнена на высоком научном уровне. Диссертация написана хорошим языком, рисунки и таблицы хорошо иллюстрируют текст.

По работе имеются некоторые замечания:

1. Во введении и в обзоре литературы говорится о дешевом источнике химических веществ, альтернативном нефти, в виде лигноцеллюлозы. Почему, по мнению соискателя, до сих пор 98% химических веществ (по оценке авторов Biofine процесса) получают все-таки из нефти, природного или попутного газа?

2. При обсуждении производства платформенного вещества -фурфурола в промышленных масштабах, (раздел 1.1.2 диссертации) на наш взгляд, следовало бы

отметить, что основные сложности в его получении, связаны с необходимостью обеспечения быстрого выделения, образующихся при переработке гемицеллюлоз низших карбоновых кислот – муравьиной и уксусной. Это необходимо осуществлять для исключения образования побочных продуктов олигомеризации т.н. «гуминов».

3. При изучении влияния различных растворителей на эффективность гидрирования фурфуурола в фурфуриловый спирт, максимальная конверсия ФФ в изопропиловом спирте может быть объяснена не только его высокой полярностью, но и способностью выступать в качестве донора водорода. Проверка наличия ацетона в продуктах реакции и оценка его количества, позволило бы установить, что кроме водорода из газовой фазы, в процессе гидрирования принимает участие и водород из изопропанола. Такое объяснение более адекватно описывает закономерности результатов гидрирования ФФ в изопропаноле, тем более что автор допускает влияние этого процесса со ссылкой на работы других исследователей на странице 21 диссертации.

4. В пункте 4 Основных положений, выносимых на защиту, следующая цитата, по видимому, ошибочна «Модификация и обогащение поверхности Pd-Cu медью приводит к подавлению «адсорбции фуранового кольца и его гидрированию, что обеспечивает высокую селективность по ФС». По- видимому, всё-таки, подавлению гидрирования кольца, а не его гидрированию.

5. В диссертации и автореферате несколько раз встречается слово «гемицеллюлоза» в единственном числе. Однако это название, в отличие от названия целлюлозы, в единственном числе не употребляется, поскольку гемицеллюлозы не являются индивидуальными соединениями, а представляют собой целый класс соединений разного состава.

Указанные замечания носят дискуссионный характер, они не затрагивают основных положений и выводов диссертационной работы.

Диссертантом поставлена и решена важная научно-техническая задача, имеющая существенное значение для области физической химии: впервые установлено влияние природы прекурсора палладия в синтезе композитных систем на основе сверхшистого полистирола (СПС) на их состав и каталитические свойства в селективном гидрировании фурфуурола до фурфурилового спирта. Разработаны новые композиты на основе Pd-Cu наночастиц в порах СПС, отличающихся высокой активностью, селективностью и стабильностью в реакции гидрирования фурфуурола до фурфурилового спирта.

В результате выполненной работы сформулированы теоретические основы селективного гидрирования ФФ до ФС в присутствии Pd и Pd-Cu композитов на основе СПС.

Диссертационная работа Сальниковой Ксении Евгеньевны «Физико-химические особенности селективного гидрирования фурфурола в присутствии Pd и Pd-Cu-полимер стабилизированных частиц» по своей актуальности, новизне, практической значимости, обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций отвечает требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции, предъявляемым к кандидатским диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Сальникова Ксения Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Отзыв обсужден и утвержден на научном семинаре ИХХТ СО РАН «Химия природного органического сырья» 28 апреля 2023 года, протокол № 3, председатель семинара док. хим. наук, проф. Кузнецов Б.Н.

Отзыв подготовил:

Руководитель научного направления
ФИЦ КНЦ СО РАН, г.н.с. лаборатории
химии природного органического сырья ИХХТ СО РАН
заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор

Кузнецов Борис Николаевич

Подпись Б.Н. Кузнецова заверяю
Ученый секретарь ИХХТ СО РАН
канд. хим. наук



Ю.Н. Зайцева

05 мая 2023 г.

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ИХХТ СО РАН)
660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, строение 24
E-mail: chem@icct.ru, тел.: +7 391 205-19-50