

Отзыв

официального оппонента 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 диссертации

Реакции жидкофазной гидрогенизации находят широкое применение в технологиях тонкого органического синтеза, а также лежат в основе многих крупнотоннажных производств. В настоящее время происходит активное обновление и расширение как теоретической, так и практической базы гетерогенно-каталитических процессов жидкофазной гидрогенизации. Расширение областей применения теории адсорбции и исследований кинетики, механизмов гетерогенно-каталитических процессов выделено как приоритетное направление развития теории катализа, сформулированное Европейской федерацией каталитических обществ EFCATS. Согласно известным теоретическим представлениям, закономерности адсорбции определяют активность и селективность гетерогенных катализаторов. В свою очередь адсорбционные свойства катализатора будут определяться составом и морфологией поверхности, природой подложки, методами синтеза и т.д.

Цель представленной диссертационной работы сформулирована автором как «исследование физико-химическими методами состава и структуры Pd и Pd-Cu композитных систем на основе сверхсшитого полистирола и их изучение в процессе селективного гидрирования фурфурола до фурфуролового спирта». Сверхсшитый полистирол удовлетворяет основным требованиям к потенциальным носителям катализаторов гидрирования, он обладает развитой поверхностью, высокими сорбционными свойствами, термически стоек, устойчив к действию многих растворителей. Однако, органические материалы нельзя назвать традиционно используемой подложкой при создании каталитических систем. Таким образом, выбор объектов исследования является, несомненно, актуальным как с практической, так и с фундаментальной точек зрения.

Научная новизна выполненных исследований

В работе впервые синтезированы гетерогенные композиты на основе Pd-Cu наночастиц закрепленных на поверхности сверхсшитого полистирола, проведено сравнение их физико-химических свойств со свойствами монометаллических

палладийсодержащих наночастиц. Свойства синтезированных в работе каталитических систем исследованы с помощью целого комплекса физико-химических методов, включая термический анализ, низкотемпературную адсорбцию газа, рентгенофлюоресцентный анализ, рентгеновскую дифракцию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, малоугловое рентгеновское рассеяние, просвечивающую электронную микроскопию. Установлено, что сформированные частицы на поверхности сверхсшитого полистирола имеют структуру сплава, поверхность частиц обогащена атомами меди и содержит долю катионных частиц Pd и Cu.

Установлено влияние природы прекурсоров палладия на каталитические свойства полимер-стабилизированных частиц Pd и Cu в реакции жидкофазной гидрогенизации фурфурола. Проведен подробный анализ условий протекания селективного восстановления фурфурола. Показано, что возможно подобрать оптимальный состав и строение Pd-Cu наночастиц обеспечивающих высокие значения конверсии фурфурола (90.9%) и селективности по фурфуроловому спирту (99%), а также стабильности композита при многократном использовании.

Предложена формально-кинетическая модель реакции, гипотеза о механизме селективного гидрирования фурфурола до фурфуролового спирта в присутствии Pd-Cu наночастиц, стабилизированных в порах сверхсшитого полистирола.

Теоретическая и практическая значимость

В работе приводятся подробные описание методов синтеза каталитических систем и оптимизации их свойств для эффективного гидрирования фурфурола. Исследования показали, что добавление Cu в Pd-полимер-стабилизированные наночастицы приводит к увеличению селективности гидрирования по фурфуроловому спирту, что делает каталитические системы на основе Pd-Cu-полимер-стабилизированных наночастиц более перспективными для лабораторного и промышленного применения, чем просто Pd-полимер-стабилизированные наночастицы.

Проведено детальное исследование текстурных свойств синтезированных катализаторов. Подобраны условия восстановления закрепленных на поверхности оксидов металлов.

Определены оптимальные параметры селективного гидрирования фурфурола: гидродинамические режимы, природа растворителя, начальные концентрации акцептора водорода, масса катализатора, температура, давление водорода. Проведена оценка стабильности работы предложенных каталитических систем. Автором предпринята попытка подобрать математическое описание процесса селективного гидрирования фурфурола на полимер-стабилизированных наночастицах.

По теме исследования автором опубликовано 26 печатных работ, в том числе 10 статей в профильных рецензируемых журналах входящих в перечень ВАК, получен патент на изобретение.

Основное содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, содержащего 152 ссылки (75,6% источников литературы составляют публикации за последние 10 лет). Материалы представленной работы были изложены на 151 страницах машинописного текста и содержат 82 рисунка и 14 таблиц.

Введение имеет традиционную структуру и отражает: актуальность выбранной темы исследования, новизну, теоретическую и практическую значимость, степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи исследования, положения выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор литературных источников по теме диссертационного исследования. Приводится обоснование выбора гидрируемого соединения, рассмотрены подходы к селективному паровому и жидкофазному гидрированию фарфуrolа. Отдельно проанализирован опыт применения моно- и биметаллические каталитические системы в процессах восстановления фурфуrolа. Приведено обоснование целесообразности исследования возможности использования сверхсшитого полистирола в качестве носителя катализаторов жидкофазного гидрирования. На основании аналитического обзора литературы сделаны выводы и обобщения, которые позволили сформулировать цель и задачи исследования.

Вторая глава содержит сведения о используемых реактивах, подробно описаны методики синтеза катализаторов на основе сверхсшитого полистирола, представлен список и условия проведения физико-химических методов анализа. Подробно описана установка и методика проведения кинетических экспериментов. Приведены условия хроматографического анализа гидрогенизата. Весь комплекс проведенного эксперимента описан достаточно детально, что позволяет при необходимости воспроизвести проделанный эксперимент.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов.

В первом разделе третьей главы приведены результаты исследования термической устойчивости выбранной подложки, показана возможность восстановления композита на основе оксидов палладия и меди газообразным водородом при температуре до 300 °С.

Далее представлены данные по структуре и физико-химическим свойствам Pd-содержащих композитов. Представлены результаты исследований текстурных свойств полученных композитов с содержанием 3% Pd полученных с использованием разных

прекурсоров, которые позволяют сделать следующие основные обобщения: во всех полученных образцах катализатора преобладают микропоры, таким образом, формирование палладиевых наночастиц возможно, как в мезо-, так и в макропорах; данные методов малоуглового рентгеновского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии позволили оценивать размер частиц палладия, а также утверждать о равномерности их нанесения на выбранную подложку; данные о количественном анализе нанесенных палладиевых катализаторах получены с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Соотношение металлической и оксидной форм нанесенного палладия практически не зависело от природы прекурсора.

В разделе 3.2 приведены результаты тестирования Pd-содержащих композитов в процессе гидрировании фурфурола. Подбор условий проведения процесса заключался в оценке влияния целого ряда параметров на скорость и селективность реакции восстановления: скорость перемешивания, природу растворителя, начальную концентрацию исходного вещества, массу композита, парциальное давление водорода, температуру реакции и время процесса. Показано, что при скорости вращения лопастной мешалки более 1000 об/мин удается снять влияние внешнего массопереноса на результаты кинетического эксперимента. В качестве растворителей автором выбран ряд: вода, метанол, этанол, пропанол-2, гексан. Автором сделан справедливый вывод о том, что гидрирование фурфурола является сложным многостадийным процессом, поэтому для каждой стадии надо подбирать свой растворитель.

Кроме того определялась устойчивость работы катализатора путем многократных последовательных вводах гидрируемого соединения, при этом селективность каталитической системы практически не изменялась.

В п. 3.3 приведены результаты аналогичных (разделы 3.1 и 3.2) экспериментов по определению текстурных характеристик и особенностей восстановления фурфурола, при использовании в качестве катализатора Pd-Cu-содержащих композитов. Восстановление медьсодержащих катализаторов проводили в среде водорода при температуре 275 °С. Синтезирован ряд биметаллических катализаторов с разным соотношением палладия и меди. Показано, что катализаторы с содержанием активного металла в количестве 3 мас.% показывают наибольшую селективность по фурфуроловому спирту, а при увеличении доли активного металла в системе селективность снижается с 99,0 до 87,3 % соответственно. При изучении кинетических особенностей восстановления фурфурола на биметаллических катализаторах в качестве растворителя использовался пропанол-2.

Предложены формально-кинетическая модель реакции и гипотеза о механизме селективного гидрирования фурфурола в присутствии Pd-Cu наночастиц, стабилизированных в порах сверхсшитого полистирола.

В разделе «**Основные результаты и выводы по диссертационной работе**» представлены основные результаты полученные автором. Выводы в полной мере отражают содержание работы, основаны на полученных экспериментальных данных, имеют полное соответствие цели и поставленным задачам.

Достоверность результатов и выводов

С позиции достоверности результатов у оппонента к автору нет претензий: все методики апробированы, надежны, причем автор подробно описывает все детали эксперимента, что, несомненно, является достоинством диссертационной работы.

Вопросы и замечания по диссертации

1. При синтезе катализатора использовались различные соли палладия, медь же вводилась с помощью только ацетата меди, почему выбрана именно такая соль? Температура разложения, например, нитрата меди значительно ниже ацетата. При синтезе катализатора на основании чего выбиралась концентрация соли в растворе?
2. При увеличении давления водорода в системе до максимального значения в данной работе (8 МПа) при проведении реакции восстановления наблюдались ли на хроматограммах продукты деструктивной гидрогенизации фуранового кольца?
3. В работе при изучении кинетических закономерностей гидрирования фурфурола с целью исключить влияние внешнего массопереноса подбирались режимы перемешивания гидрогенизата, проводилась ли оценка влияния внутреннего массопереноса на результаты кинетического эксперимента? Варьировался ли размер частиц катализатора?
4. Какова точность определения экспериментальных величин в кинетическом эксперименте? Как можно оценить погрешность расчета констант скорости?
5. В таблице 3.11 (стр. 123 диссертации) приведены рассчитанные константы скорости реакции образования фурфуролового спирта, проводилось ли сопоставление полученных констант с данными литературы?

Высказанные замечания не являются принципиальными и не влияют на общую положительную оценку диссертации.

Заключение по работе

Рецензируемая работа Сальниковой Ксении Евгеньевны на тему «Физико-химические особенности селективного гидрирования фурфурола в присутствии Pd- и Pd-Cu-полимер-стабилизированных наночастиц» является законченной квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по исследованию физико-

химических, структурных и эксплуатационных свойств новых Pd и Pd/Cu-содержащих катализаторов жидкофазной гидрогенизации фурфурола, нанесенных на сверхсшитый полистирол.

Диссертационная работа Сальниковой Ксении Евгеньевны удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям, опубликованным в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, по пунктам 9-14. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по пункту 7. Считаю, что Сальникова К.Е. заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, специальность
02.00.04 – физическая химия,
заведующий научно-исследовательской
лабораторией синтеза, исследований и
испытания каталитических и
адсорбционных систем для процессов
переработки углеводородного сырья
e-mail: prozorovda@mail.ru
8-905-059-40-24

Прозоров Дмитрий Алексеевич

28.04.2023

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» 153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, д. 7
Контактные телефоны: телефон: +7 (4932) 32-92-41; Факс: +7 (4932) 41-79-95
Адреса электронной почты: rector@isuct.ru

Подпись Прозорова Д.А. заверяю:

Ученик с