

Отзыв

официального оппонента

о диссертации Сальниковой Ксении Евгеньевны ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ Pd- И Pd-Cu-ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Актуальность работы не вызывает сомнений. Фурфурол представляет собой одну из платформенных молекул, которые известными способами можно получить из возобновляемого сырья - биомассы, и затем превратить посредством химических процессов в разнообразные востребованные химические продукты и интермедиаты (в случае фурфурола – в фурфуриловый спирт, 2-метилфуран, тетрагидрофурфуриловый спирт, 2-метилтетрагидрофуран и др.). Превращения платформенных молекул каталитическими путями обеспечивают повышенную селективность получения целевых продуктов и экономию энергии, поэтому такие процессы относятся к «зеленой» химии.

При переработке биомассы и платформенных молекул из этого сырья основной задачей является повышение селективности получения отдельных продуктов. Фурфурол содержит различные связи, способные подвергаться восстановительным превращениям (C-C, C=O, фурановое кольцо). Достижения высокой селективности в отношении целевых продуктов можно добиться за счет целенаправленного дизайна каталитических систем, например, путем использования биметаллических катализаторов и подбора носителей для металлических компонентов. Оба фактора способны оптимизировать адсорбционные свойства катализаторов в отношении реагентов (фурфурол и водород) и правильно ориентировать реагирующие вещества, что способствует активации нужных связей. Именно такой подход использован в настоящей работе. Ее цель состояла в разработке катализаторов на основе меди, палладия и сверхсшитого полистирола для повышения селективности превращения фурфурола в фурфуриловый спирт.

Научная новизна определяется в первую очередь выбором состава композитных катализаторов. В таком сочетании композитные медь-палладиевые катализаторы приготовлены впервые; ранее их физико-химические свойства каталитическую эффективность в гидрировании фурфурола не изучали. В ходе работы продемонстрирована структурная чувствительность реакции гидрирования фурфурола на данных катализаторах. Выявлено влияние прекурсора палладия, растворителя, и, что наиболее важно, роль меди и особенности воздействия ее добавления на каталитические свойства палладиевых катализаторов на сверхсшитом полистироле. Это позволило автору предложить формально-кинетическую модель реакции и возможный механизм селективного гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт в присутствии приготовленных в работе биметаллических композитных катализаторов.

Практическая ценность работы определяется двумя обстоятельствами. Во-первых, она состоит в том, что работа дает возможность получить продукт с высокой добавленной ценностью – фурфуриловый спирт – из возобновляемого сырья, а именно из платформенной молекулы фурфурола, с высокой селективностью и высоким выходом. Во-вторых, она определяется востребованностью фурфурилового спирта. Он служит мономером для производства полимеров, например, фурановых смол; его применяют в качестве растворителя и пленкообразователя, в составе полимербетона, вкусовых и ароматических добавок, топлив, а также в качестве полупродукта при синтезе фармацевтических препаратов.

Работа состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, она содержит также список цитируемых источников из 152-х наименований, а также список сокращений и условных обозначений. Объем диссертации составляет 151 страницу, она включает 82 рисунка и 14 таблиц.

Во **введении** обоснован выбор темы и методология представленного диссертационного исследования, сформулированы его цель и задачи.

Первая глава - обзор литературных данных - содержит все разделы, необходимые для понимания научных достижений и разработок в области каталитического гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт, механизмов работы и состава предложенных ранее каталитических систем для осуществления

реакции в паровой и жидкой фазах. На основании литературной работы выбрана область, в которой автор намеревалась внести свой вклад в изучение этого процесса.

Вторая глава – «Материалы и методы» - представляет собой детальное описание методик эксперимента по синтезу и исследованию катализаторов физико-химическими методами, проведению каталитических тестов и анализу продуктов реакции, и описание способов обработки результатов.

В третьей главе представлены и обсуждены результаты диссертационного исследования.

Сначала автор проводит сравнение двух палладиевых катализаторов на сверхсшитом полистироле (СПС), полученных из разных прекурсоров - бис(ацетонитрил)хлорида палладия и ацетата палладия. Автор систематически изучила физико-химические свойства восстановленных катализаторов, выявила их текстуру (методом низкотемпературной физисорбции азота), морфологию (метод ПЭМ), размер частиц металла (методы рентгенофазового анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии), окислительное состояние палладия (установлено присутствие значительной фракции катионов Pd^{2+} наряду с Pd^0 , причем это соотношение зависит от природы прекурсора палладия) и его реальное содержание (методом рентгенофлуоресцентного анализа). Далее проведено систематическое исследование каталитических свойств в гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта путем выявления кинетического режима и оптимальных условий процесса (температура, загрузка катализатора, содержание металла, давление водорода, продолжительность, природа растворителя и др.) с целью сравнения катализаторов, полученных с использованием различных прекурсоров. В ходе этой работы определены оптимальные режимы проведения каталитического тестирования для достижения высокой конверсии и селективности по фурфуриловоому спирту. Установлено, что оптимальным растворителем является изопропанол, а максимальная эффективность характерна для катализаторов, приготовленных из бис(ацетонитрил)хлорида палладия. В семи последовательных циклах испытаний показана хорошая стабильность обеих приготовленных каталитических систем.

В следующем разделе приготовлены биметаллические палладий-медные катализаторы на СПС. В качестве прекурсоров в данном случае выбраны ацетаты металлов. По той же схеме, что и в первом разделе, охарактеризованы текстура, морфология, размеры частиц, окислительные состояния металлов на поверхности и другие физико-химические свойства. Надежно установлено образование сплава меди и палладия в составе восстановленных катализаторов. С использованием нескольких методов определено распределение частиц сплава по размерам, выявлены обогащение поверхности сплавных частиц медью и структурная чувствительность реакции гидрирования фурфурола.

Подробно охарактеризованы каталитические свойства биметаллических катализаторов в реакции гидрирования фурфурола, оптимизированы параметры проведения реакции. Проведено подробное сравнение биметаллического и монометаллических катализаторов (медных и палладиевых), выявлены вклады каждого из металлов. Показано, что биметаллический катализатор обеспечивает повышенную конверсию фурфурола и селективность по фурфуриловому спирту в сравнении с монометаллическим палладиевым катализатором. Оптимизация позволила выявить условия достижения очень хороших показателей каталитической реакции - высокой конверсии и селективности по фурфуриловому спирту, которые приближаются к 100%. В семи последовательных циклах каталитических испытаний показана высокая стабильность работы биметаллического композита.

Проведен первичный кинетический анализ процесса гидрирования фурфурола на биметаллических катализаторах.

Оппоненту особенно понравилось использование оригинальной разновидности метода малоуглового рентгеновского рассеяния для определения размеров частиц металла и сплава в катализаторах. Полученные результаты хорошо согласуются с данными других методов (рентгенофазовый анализ, ПЭМ).

Диссертационная работа грамотно спланирована, в ней получен ряд достоверных результатов, с успехом применены современные физико-химические методы. В диссертационной работе получен очень хороший практический результат – синтезированный в работе биметаллический катализатор с массовым содержанием палладия и меди около 3 масс.%, нанесенных на сверхсшитый полистирол,

обеспечил в оптимальных условиях конверсию фурфурола 90.9% и селективность по фурфуриловому спирту 99%.

Вместе с тем, по автореферату и диссертации у оппонента возник ряд замечаний:

1. В автореферате заявлено, что «Присутствие окисленно-восстановленных пар ($\text{Pd}^{2+} - \text{Pd}^0$ и $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^0$) на поверхности Pd-Cu наночастиц является благоприятным для диссоциативной адсорбции водорода». С этим можно поспорить, так как для диссоциативной адсорбции водорода все-таки, как принято считать, нужен восстановленный палладий. Присутствие частично окисленной формы может способствовать активации фурфурола, но не водорода.

2. Известно, что гидрирование фурфурола может протекать как за счет водорода из газовой фазы, так и за счет переноса водорода от органических доноров, например, от изопропанола. В диссертации отсутствует обсуждение возможности его участия в реакции в качестве донора протонов для гидрирования фурфурола, что может служить одной из причин повышенной эффективности катализаторов при использовании этого спирта в качестве растворителя. В литобзоре такая возможность обсуждена. В связи с этим представляются спорными кинетические расчеты, сделанные без учета этой возможности.

3. Аппроксимирующие кривые, приведенные на рис. 13а автореферата и рис. 3.59 диссертации, плохо описывают наблюдаемые точки, по крайней мере при высоких начальных концентрациях фурфурола. На рисунках не указаны доверительные интервалы. Непонятно, почему на рис. 13б автореферата точки аппроксимированы не прямой, а несколькими отрезками. На рис. 3.51 и 3.51 диссертации, где приведены линейаризации зависимости скорости реакции от температуры, отсутствуют доверительные интервалы для значений, а точки явно отклоняются от проведенной аппроксимирующей прямой. Это делает расчет ненадежным. Кривые гораздо лучше линейаризовались бы без учета последних точек (при малых температурах). Достоверность аппроксимации на кривых не указана, а она явно недостаточна.

4. В работе есть данные об окислении палладия в ходе реакции, которое в принципе способно приводить к дезактивации катализаторов. Однако возможны и другие причины – спекание частиц палладия, их вымывание в раствор, которые в

работе практически не обсуждены. При описании биметаллических катализаторов указано, что осаждение карбонатом натрия предотвращает «выпадение металла из пор СПС». Почему же тогда такой обработки не делали в случае монометаллических палладиевых катализаторов? Почему не оценивали степень такого «выпадения», т.е. вымывания частиц палладия в раствор? Они могут вносить вклад в каталитические превращения.

5. Непонятно, почему автор исключает возможность формирования активных металлических или биметаллических частиц в микропорах носителя. Приведенные распределения частиц палладия по размерам включают и частицы более малых размеров, чем верхняя граница микропор (2 нм).

6. Учитывая точность определения величин удельной поверхности, сложно говорить о ее снижении в результате нанесения металлов. В работе не указаны точности определения приведенных в таблицах и на рисунках величин, что вряд ли допустимо в работе по физической химии. То же относится к якобы снижению величины удельной поверхности при восстановлении. Учитывая точность анализа, величины 1111 и 1047 м²/г не различаются (табл. 3 автореферата). Также точность определения не указана для величин конверсии фурфурола и селективности по фурфуриловому спирту. Так, автор пишет на с. 92 «конверсия изменилась после семи последовательных циклов с 86.9% до 84.9%, как и селективность изменилась с 94.4% до 92.5%). С учетом точности, можно ли назвать значимыми изменения конверсии в 2%?

7. Почему полный состав продуктов приводится только в разделе, посвященном свойствам биметаллических катализаторов, а в разделе про монометаллические катализаторы в качестве результатов приведены только конверсия фурфурола и селективность по фурфуриловому спирту?

8. На с. 116 диссертации написано «С повышением температуры конверсия ФФ возрастает и при 140°C достигает 84.7%». Однако из рис. 3.49 видно, что конверсия фурурола максимальна при 120°C, а при более и менее высоких температурах она ниже. Что касается приведенного конкретного значения конверсии, неясно, к какому моменту реакции оно относится, ведь конверсия зависит от времени реакции.

9. Диссертация содержит много стилистических и грамматических ошибок в словосочетаниях или предложениях, нарушений морфологических и синтаксических норм. Особенно это характерно для литературного обзора.

10. Непонятно, зачем в список работ включены патент, в котором заявлен катализатор совершенно иного состава по сравнению с описанным в диссертационной работе (3% RuFe₃O₄ /СПСМN270.) и публикация I. Alibegovic, K. Efficient Furfuryl Alcohol Synthesis from Furfural over Magnetically Recoverable Catalysts: Does the Catalyst Stabilizing Medium Matter? / K. Alibegovic, D.G. Morgan, Yar. Losovyj, M. Pink, B.D. Stein, N.V. Kuchkina, E.S. Serkova, K.E. Salnikova, Z.B. Shifrina, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, L.M. Bronstein // ChemistrySelect. – 2017. - Vol. 2. - P. 1945 – 5845, в которой также речь идет о магнитноотделяемых катализаторах, в число которых изученные в данной работе медь-палладиевые системы не входят. По Положению ВАК, все приведенные в диссертации результаты должны быть опубликованы в приложенных публикациях, и материал всех приложенных публикаций должен быть освещен в диссертационном исследовании. Даже без учета этих публикаций у автора достаточно работ для защиты кандидатской диссертации.

Перечисленные замечания не затрагивают сути и основных выводов работы и являются в некоторой части пожеланиями.

Выводы полностью соответствуют содержанию работы и полученным результатам.

Таким образом, в диссертации К.Е. Сальниковой решена актуальная научная задача – разработаны физико-химические основы синтеза монометаллических палладиевых и биметаллических палладий-медных катализаторов на носителе из сверхсшитого полистирола, а также физико-химические основы процесса гидрирования в их присутствии платформенной молекулы фурфурола, полученной из возобновляемого сырья, с получением фурфурилового спирта с высокой конверсией (более 90%) и селективностью (99%), что вносит существенный вклад в развитие области знания «Физическая химия».

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 - «Физическая химия», в частности:

п. 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

п. 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация.

п. 8. Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц.

Можно заключить, что диссертационная работа Сальниковой Ксении Евгеньевны «Физико-химические особенности селективного гидрирования фурфурола в присутствии Pd- и Pd-Cu-полимер-стабилизированных наночастиц» по содержанию, научной новизне, актуальности, объему и обоснованности результатов полностью соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации и авторефераты диссертаций на соискание ученых степеней («Положение о присуждении ученых степеней», утвержденное Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (ред. От 11.09.21)), а ее автор, Ксения Евгеньевна Сальникова, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Профессор кафедры физической химии

Федерального государственного

бюджетного учреждения

высшего образования

«Московский государственный

университет имени М.В.Ломоносова»,

Доцент, д.х.н.

Локтева Екатерина Сергеевна

И.о. декана химического факультета

Проф.

Карлов С.С.

15.05.2023

ФГБУВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Адрес: 119991 Москва, Ленинские горы 1.

Телефон +74959393337

e-mail: LES@kge.msu.ru

<https://istina.msu.ru/profile/Lokteva/>