

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Латыповой Адель Ришатовны «Физико-химические свойства катализаторов  
жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на основе Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/C, Pd/SiO<sub>2</sub>»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.04 – физическая химия

Известно, что основным свойством катализаторов, которое обеспечивает их применение в том или ином процессе, является специфичность действия. Многочисленные исследования процессов гидрогенизации органических соединений различной функциональности с последующей реализацией на практике показали, что применение здесь находят катализаторы на основе широкого ряда металлов. Наряду с металлами платиновой группы используются и металлы «тяжеловесы» - железо, медь, никель. Однако, катализаторы на основе перечисленных металлов различаются по своей активности и селективности. Эти свойства катализаторов определяются не только природой металла и носителя, способом приготовления, но и природой гидрируемого соединения. В результате каждый разрабатываемый каталитический процесс требует выбора индивидуальной каталитической системы и соответствующей технологии её получения.

В этой связи диссертация Латыповой Адель Ришатовны, посвященная исследованию особенностей гидрирования 4-нитроанилина в жидкой фазе с использованием гетерогенных палладиевых катализаторов (Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/C, Pd/SiO<sub>2</sub>), где большое внимание уделено их приготовлению с использованием модифицированных носителей, а также оценке физико-химических характеристик, определяющих активность и установлению сложной взаимосвязи *«структура - физико-химические свойства катализатора - селективность»* представляется **важной и актуальной**.

Продукт гидрогенизации 4-нитроанилина - 1,4-фенилендиамин востребован отечественной промышленностью в производстве арамидных

полимерных волокон с высокой прочностью и модулем упругости «Кевлар», используется в качестве активного красителя «Черный Д» для шерсти и меха и других целей. Показанная возможность совершенствования технологии его получения путем использования активных, стабильных и экологически безопасных катализаторов определяет **практическую значимость** выполненной диссертационной работы.

### **Общая характеристика работы**

Диссертационная работа построена традиционно и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, список литературы и приложение. Объем диссертации составляет 157 страниц печатного текста, включает 39 таблиц и 113 рисунков. Список использованных источников литературы содержит 157 наименований.

В главе 1 «Обзор литературы» автором работы приведен материал, касающийся анализа результатов публикаций, посвященных физико-химическим закономерностям формирования каталитически активных частиц, взаимосвязи структуры и химического состава поверхности с их каталитической активностью, особенностям жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов при использовании различных каталитических систем.

Необходимо отметить, что здесь обобщены сведения, имеющие прямое отношение к теме настоящей диссертации и опубликованные, в основном, зарубежными авторами в течение последних 25-ти лет. Это подчеркивает значимость и своевременность выполненного автором исследования. Обзор легко читается, даёт четкие представления о современных достижениях в области получения и методах исследования структуры каталитических систем, что формирует к нему несомненный интерес у специалистов, работающих в этом направлении. В свою очередь, логичность и полнота изложения литературных сведений, включающая неясные и спорные моменты, позволила автору четко определить цели и задачи настоящего исследования.

В Главе 2 «Экспериментальная часть» описаны методики получения носителей и каталитически активных материалов, перечислены методы исследования их структурных и физико-химических свойств, представлена методика проведения кинетических исследований реакции гидрирования и обработки получаемых при этом результатов. *Несомненным достоинством* диссертационной работы Латыповой А.Р. является использование широкого спектра физико-химических методов исследования в сочетании с современным приборным обеспечением. Здесь ИК-Фурье- и рентгенофотоэлектронная спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ, температурно-программируемые восстановление и десорбция аммиака, импульсная хемосорбция водорода и непременно газожидкостная хроматография для анализа реакционных смесей гидрирования. В результате, многочисленные и весьма разнообразные экспериментальные данные, приведенные в работе, следует признать *достоверными*.

*Глава 3 «Обсуждение результатов»* посвящена непосредственному обсуждению полученных автором экспериментальных данных, характеризующих физико-химические свойства поверхности носителей ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , уголь марки AR-D,  $\text{SiO}_2$ ), а также синтезированных на их основе палладиевых катализаторов до и, в ряде случаев, после их участия в процессе гидрогенизации 4- нитроанилина. Среди них в сопоставлении детально рассматривались: величина химически активной площади поверхности; концентрация и сила кислотных центров; химический состав; дисперсность, размер частиц палладия и его электронное состояние в композитах а, именно, те свойства, которые определяют активность катализатора в реакции гидрирования.

Отдельное внимание было уделено анализу физико-химических свойств поверхности аминомодифицированного кремнезема и  $\gamma$ -оксида алюминия, модифицированного азотной кислотой, в сопоставлении с немодифицированными образцами и последующей оценке активности

палладиевых катализаторов на модифицированных носителях в реакции гидрирования. Установленный факт серьёзного увеличения активности палладиевого катализатора в результате модификации поверхности носителя – кремнезёма - веществами, содержащими аминпропильные группы (~ в 12 раз) несомненно является успешным завершением диссертационной работы, как достаточно сложного по экспериментальному исполнению, но интересного в научном и практическом отношении исследования.

Полученные результаты составляют *научную новизну* и могут быть использованы для развития *научно-обоснованных подходов* к подбору эффективных, но стабильных каталитических систем для процессов гидрогенизации.

*Заключение* по работе отражает полноту выполнения поставленных задач. *Список литературы* оформлен в соответствии с требованиями, принятыми для библиографических ссылок.

При ознакомлении с текстом диссертационной работы Латыповой А.Р. возник ряд следующих *вопросов и замечаний*:

1. Методика получения палладий-содержащих нанесенных катализаторов, представленная в экспериментальной части диссертационной работы (стр. 53) как способ нанесения палладия на матрицу носителя, является, по-видимому, *оригинальной*. Она приведена в 9-ти публикациях автора. Однако, в настоящей работе нет указаний на отличие и преимущество используемого способа по сравнению с известными.

2. В настоящей работе в качестве носителей использовались промышленные образцы гамма оксида алюминия и угля марки АР-Д, доступные на химическом рынке. Неясно, почему немодифицированный кремнезем – только один из трех носителей – был получен по специальной методике, а не приобретался аналогичным образом?

3. Модификация кремнезёма аминпропиловыми функциональными группами способствует увеличению ~ в 12 раз активности получаемого на его основе палладиевого катализатора, имеющего формулу «5% Pd/SiO<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NH<sub>2</sub>»

(стр. 120). В то же время в методике получения аминомодифицированного кремнезёма в качестве аминосодержащего органического соединения используются N,N-диметилдодециламин-N-оксид и аминопропилтриметоксисилан (стр.52). Каким образом их совместное применение приводит к получению катализатора, имеющего указанную формулу?

4. При изложении 5-го вывода в заключении диссертационной работы допущена стилистическая ошибка (4 лишних слова на 2-ой строчке).

#### ***Общее заключение по работе***

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общее хорошее впечатление о работе.

Диссертация Латыповой А.Р. представляет собой логически завершенное научное исследование, в котором ***решена поставленная задача*** по установлению взаимосвязи между структурой материалов на основе палладия, нанесенного на твердофазные матрицы с их физико-химическими свойствами и каталитической активностью в процессе жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина.

Основные результаты работы изложены в 3-х статьях, опубликованных в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий и/или индексирующихся в международных базах цитирований Scopus и WoS, а также в тезисах 6-ти докладов, опубликованных в материалах конференций различного уровня.

Содержание диссертации и автореферата соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия по областям исследования: п.7 в части «...механизмы сложных химических процессов...» и п.10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

Считаю, что по своей актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов, диссертация «Физико-химические свойства катализаторов жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на основе Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/C, Pd/SiO<sub>2</sub>» отвечает критериям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 (в действующей редакции), а её автор, Латыпова Адель Ришатовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Антонова Татьяна Николаевна,  
профессор кафедры «Общая и физическая химия»  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего профессионального образования  
«Ярославский государственный технический университет»,  
доктор химических наук по специальности 05.17.04 – технология продуктов  
тяжелого (основного) органического синтеза, профессор

ФГБОУ ВО «ЯГТУ»

150023, г. Ярославль, Московский проспект, 88а, корпус «Б»

Тел.(4852) 44-35-47, 44-13-69 Эл. почта: antonovatn@yustu.ru


« 28 » мая 2021г. 

/Антонова Т.Н./

Согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного Совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись руки профессора Антоновой Т.Н.

заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета, д.к. 

\_\_\_\_\_ /Личак Н.А./

« 28 » мая 2021г.