

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доцента, кандидата химических наук

МАНАЕНКОВА ОЛЕГА ВИКТОРОВИЧА

на диссертацию

ЛАТЫПОВОЙ АДЕЛИ РИШАТОВНЫ

«Физико-химические свойства катализаторов жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на основе Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/C, Pd/SiO₂», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы. Диссертационная работа Латыповой А.Р. посвящена исследованию взаимосвязи структуры палладий содержащих материалов на основе углерода, оксидов кремния и алюминия с их физико-химическими свойствами и каталитической активностью, проявляемой в реакции жидкофазного гидрирования 4-нитроанилина.

Разработка новых и совершенствование уже используемых в промышленности катализаторов – сегодня это одна из самых интересных и актуальных тем в химии, как с точки зрения фундаментальной науки, так и с точки зрения практических основ химической технологии. Создание высокоселективных, стабильных и активных промышленных катализаторов – одна из приоритетных задач современной химической науки, решение которой требует, в том числе, развития теоретических принципов целенаправленного синтеза каталитических систем под различные химические процессы.

В представленной диссертационной работе объектами исследования являются Pd-содержащие катализаторы, используемые в реакции гидрирования 4-нитроанилина. Данный процесс является одним из важнейших в химической промышленности, поскольку продукт реакции – 1,4-фенилендиамин – используется в производстве широкого спектра материалов: полимерных волокон, антиоксидантов каучука, термопластов, сырья для синтеза полиуретанов, красителей и т.д. Анализ литературы показывает, что для данной реакции продолжается активный поиск эффективных катализаторов. Интересные результаты в данной области были получены, например, с использованием фотокатализаторов. Автор диссертационной работы отмечает, что Pd-содержащие катализаторы являются наиболее перспективными в процессе синтеза ароматических аминов посредством восстановления замещённых нитроанилинов, справедливо указывая, что в литературе имеется очень мало сведений о взаимосвязи их каталитической активности со структурой, физико-химическими свойствами.

Таким образом, исходя из вышесказанного, можно утверждать, что тема диссертационной работы Латыповой А.Р., безусловно, имеет

актуальный характер. Цель и задачи, сформулированные автором, находятся в русле современного направления развития химической науки.

Научная новизна и практическая значимость исследований. В диссертационной работе Латыповой А.Р. представлены результаты, обладающие на данный момент и научной новизной, и практической значимостью. В частности, изучены кинетические закономерности жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина в присутствии синтезированных по оригинальным методикам Pd-содержащих композитов: Pd/ γ -Al₂O₃; Pd/C_{AP-д}; Pd/SiO₂-C₃H₆-NH₂; Pd/ γ -Al₂O₃ (HNO₃). Установлено строение, пространственная структура и физико-химические свойства данных композитов, показана их взаимосвязь с каталитической активностью в реакции восстановления 4-нитроанилина.

Результаты, полученные автором диссертационной работы, могут быть использованы в качестве основы научно-практических подходов при разработке новых и совершенствовании существующих методов синтеза активных и стабильных катализаторов гидрирования.

Следует также отметить, что основные результаты исследования были получены при реализации проекта, поддержанного Российским научным фондом, № 18-79-10157 «Каталитические системы в процессах получения синтетического топлива и его компонентов».

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.

Обоснованность и достоверность полученных автором результатов обусловлена использованием большого числа физико-химических методов исследования, корректной и правильной интерпретацией полученных данных, воспроизводимостью экспериментальных данных.

Результаты диссертационной работы были представлены в публикациях в рецензируемых научных журналах, на многочисленных конференциях, в том числе, международных.

Рекомендации по использованию результатов диссертации.

Результаты диссертационного исследования Латыповой А.Р. могут быть использованы в качестве теоретической основы для создания высокоселективных, стабильных и активных промышленных катализаторов для процессов гидрирования нитробензолов и органических веществ с ненасыщенными связями; кросс-сочетания с образованием связей углерод-углерод; риформинга и т.д.

Краткая характеристика основного содержания диссертации.

Диссертационная работа Латыповой А.Р. состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы и приложения. Объём работы 157 страниц, включая 39 таблиц, 113 рисунков и 157 наименований литературных источников.

Во введении автором обосновывается актуальность диссертационного исследования, сформулированы цель работы и решаемые задачи. Кроме того, характеризуется степень новизны результатов, их практическая значимость; изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации, посвящённой литературному обзору, приводятся сведения из научных публикаций, посвящённых исследованию физико-химических закономерностей формирования частиц активной фазы катализаторов. Произведена оценка существующих к настоящему моменту сведений, касающихся стадийности процесса восстановления оксида палладия газообразным водородом. Отдельным образом рассмотрена взаимосвязь структуры, физико-химических свойств и каталитической активности Pd-содержащих материалов. Проведён обзор гетерогенных систем, используемых в реакциях гидрирования ароматических нитросоединений.

В выводах по литературному обзору автор справедливо заключает, что существование фундаментальной базы по каталитически активным материалам, в частности, полученным без использования органических растворителей и прекурсоров, является необходимым условием для организации производства эффективных катализаторов в промышленных масштабах. В целом, выводы по литературному обзору полностью подтверждают актуальность работы, правильность формулирования цели и задач диссертационного исследования.

Во второй главе автором приводятся методики синтеза носителей γ - Al_2O_3 , $\text{C}_{\text{АР-д}}$, SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (HNO_3) и Pd-содержащих катализаторов на их основе. Охарактеризованы использованные в работе структурные и физико-химические методы исследования. Подробно описаны методики кинетических экспериментов, методики анализа катализата. Также приводятся результаты тестирования синтезированных катализаторов в реакции гидрирования 4-нитроанилина в среде водного раствора изопропанола азеотропного состава и данные по кинетике процесса.

В третьей главе изложены результаты диссертационного исследования и их обсуждение.

Автором приводятся результаты изучения процесса восстановления палладия в токе водорода в температурно-программируемом режиме. На основе полученных данных выдвинуто предположение о существовании множества переходных состояний в процессе его восстановления до металлического состояния. Подробно изложены результаты исследования динамики изменений характеристик исходных Pd-содержащих композитов и использованных в реакции гидрирования 4-нитроанилина в водном растворе изопропанола азеотропного состава. В ходе данного исследования, в частности, была изучена взаимосвязь между каталитической активностью композитов и такими параметрами, как дисперсность и размер частиц палладия, физическая и каталитически активная удельная площадь поверхности. Автором аргументировано изложены предположения о причинах изменений характеристик композитов, полностью основанные на полученных данных. Например, показано, что изменение активности Pd-содержащих композитов под воздействием условий жидкофазного гидрирования 4-нитроанилина обусловлено процессом агломерации частиц палладия, а также его частичного окисления до оксидов PdO и PdO₂.

В следующем разделе третьей главы приведены результаты исследований каталитической активности Pd-содержащих композитов на основе модифицированных носителей. В частности, автором обоснованно утверждается, что повышение активности катализатора на основе модифицированного аминопропильными группами диоксида кремния связано со значительным увеличением числа сильных кислотных центров Льюиса, которые также оказывают сильное влияние на динамику потери активности катализаторов в ходе длительного использования.

В заключении автором приведены обоснованные выводы по результатам представленной исследовательской работы.

Основные научные результаты работы состоят в следующем:

1) Показано, что использование метода водно-щелочного гидролиза $H_2[PdCl_4]$ для синтеза Pd-содержащих материалов на основе матриц $\gamma-Al_2O_3$, $C_{AP-д}$, SiO_2 , $SiO_2-C_3H_6-NH_2$, $\gamma-Al_2O_3 (HNO_3)$ позволяет получать композиты с заданными каталитическими свойствами.

2) Показана взаимосвязь между строением и пространственной структурой композитов Pd/ $\gamma-Al_2O_3$; Pd/ $C_{AP-д}$; Pd/ $SiO_2-C_3H_6-NH_2$; Pd/ $\gamma-Al_2O_3 (HNO_3)$ и их каталитической активностью в реакции гидрирования 4-нитроанилина.

3) Охарактеризована взаимосвязь между наличием на поверхности носителя сильных кислотных центров Льюиса и каталитической активностью активной фазы и динамикой её изменения в процессе длительного использования катализатора.

4) Показана возможность управления каталитическими свойствами Pd-содержащих композитов на основе матриц $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 посредством их модификации, в частности, через изменение химического состава поверхности.

В целом, диссертационная работа Латыповой А.Р. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу.

Вопросы и замечания по работе.

Вопросы к содержанию диссертационной работы:

1) В таблицах 28 и 29 приводятся значения площади поверхности исследуемых композитов, полученные с помощью моделей Ленгмюра, БЭТ и t-графика. Возникает вопрос о необходимости использования такого большого количества моделей для описания свойств поверхности исследуемых катализаторов.

2) Оценивалась ли роль межфазной диффузии адсорбированного водорода (спилловера) в исследуемой реакции гидрирования 4-нитроанилина?

3) Был ли проведен расчет плотности заполнения поверхности гранул диоксида кремния линкерами для подтверждения структуры, приведенной на рисунке 76? Возможно ли варьирование плотности заполнения поверхности SiO_2 линкерами, что могло бы положительно сказаться на размерах формируемых наночастиц?

4) Представляется ли возможным произвести расчёт энергии адсорбции водорода на поверхности палладия по профилям температурно-программируемого восстановления (TPR), приведённым на рис. 41 - 43? В свете недостаточности сведений о достоверных значениях температур в локальной области активных центров палладия, о чём автор работы указывает на стр. 103, это могло бы стать хорошим дополнением к проведённым исследованиям.

5) На стр. 120 автор верно отмечает, что высокая активность катализатора может себя не оправдать при его низкой стабильности. Это вдвойне справедливо в отношении промышленных катализаторов, где в ряду ценных свойств активность стоит после селективности и стабильности. Далее, на стр. 121, автор указывает, что для объективного заключения о возможности использования γ - Al_2O_3 , обработанного (модифицированного) азотной кислотой, в качестве носителя каталитических фаз, необходимо увеличить количество циклов или провести тестирование катализатора в условиях непрерывного процесса в проточном реакторе. Возникает вопрос, было ли это сделано? Каков конечный вывод о стабильности данного катализатора?

6) На стр. 99 диссертантом приводится объяснение увеличения удельной площади поверхности по Ленгмюру и БЭТ для отработанных катализаторов 5 % и 4 % Pd/SiO₂, связанное, по мнению автора, с истиранием частиц под воздействием механической мешалки реактора. Данное объяснение представляется весьма сомнительным, учитывая то, что процесс протекает в жидкой фазе, а размер частиц SiO₂, судя по описанию методики синтеза, лежит в нанометровом диапазоне. С учётом сказанного, следует уточнить, проводилась ли оценка размеров синтезированных по методике из п. 2.2.1 частиц диоксида кремния? Например, с использованием метода динамического рассеяния света? Оценивался ли их размер после использования?

7) На стр. 110 автор работы говорит о согласованности результатов определения размеров частиц палладия, полученных методами ПЭМ и импульсной хемосорбции водорода. Однако анализ данных таблиц 35 - 36 и рис. 60 не подтверждает этого со всей очевидностью. Необходимо более подробное обоснование сделанного автором заключения.

Замечания к диссертационной работе:

1) В литературном обзоре, в ряде случаев, ссылки на литературные источники сложно назвать актуальными. Например, на стр. 32 и 33 автор, затрагивая тему полиметаллических катализаторов, ссылается на работы почти сорокалетней давности, хотя даже беглый анализ доступных ресурсов показывает наличие огромного числа современных работ в этой области, содержащих актуальную информацию, полученную с помощью современных методов исследования.

2) Пятый вывод диссертации сформулирован не совсем понятно. Очевидно, что пропущено слово или словосочетание.

3) Кое-где в тексте диссертации встречаются описки, ошибки, но общая грамотность и стиль изложения на высоком уровне.

Указанные недостатки не влияют на высокую оценку работы в целом. Цель проводимых автором исследований, теоретические и экспериментальные методы решения поставленных задач, а также заключительные выводы логически связаны и оптимальны.

Общее заключение. Основные результаты диссертации были опубликованы в 3 статьях в журналах, входящих в международные реферативные базы данных Web of Science и Scopus, а также представлены в виде докладов на различных конференциях, в том числе, с международным участием.

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Латыповой А.Р. соответствует требованиям Положения о присуждении учёных степеней. Диссертация отвечает паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия по п. 3 «Установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», п. 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов» и п. 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

Автор диссертационной работы, Латыпова Адель Ришатовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО "Тверской государственный технический университет" (ФГБОУ ВО «ТвГТУ»), к.х.н.
(02.00.04 – Физическая химия)

О.В. Манаенков

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тверской государственный технический университет"
Адрес: 170026, Тверь, Аф. Никитина, 22.
Телефон: +7 920 690 5913.
Эл. почта: ovman@yandex.ru.

Дата: 25.05.2021

Подпись Манаенкова О.В. удостоверяю:
Ученый секретарь
Ученого совета ФГБОУ ВО "ТвГТУ"

А.Н. Болотов