

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
академику
Егорову Михаилу Петровичу

Я, Паренаго Олег Павлович, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник
Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, согласен быть
официальным оппонентом диссертационной работы Рассолова Александра
Викторовича на тему **«Pd-Ag катализаторы с регулируемой структурой
поверхности в селективном гидрировании замещенных алкинов»**,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ в диссертационный совет
Д 002.222.02 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

д.х.н., проф., г.н.с
Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева

О.П. Паренаго

Подпись О.П. Паренаго заверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН

к.х.н., доц. 2+



Ю.В.Костина

Сведения об официальном оппоненте

1. ФИО оппонента: Паренаго Олег Павлович

2. Ученая степень: доктор химических наук

3. Специальность: 02.00.13 – Нефтехимия

4. Список публикаций оппонента по теме диссертации за последние 5 лет:

4.1. Лядов А.С., Кочубеев А.А., Паренаго О.П., Хаджиев С.Н. Разложение окисленных серосодержащих компонентов нефти и нефтепродуктов в условиях наногетерогенного катализа // Наногетерогенный катализ. – 2018. – Т. 3, № 1. – С. 299-303.

4.2. Pavelko G. F., Bordubanova E. G., Zaimovskaya T. A., Bondarenko G. N., Lyadov A. S., Parenago O. P. Anomalous Dependence of Wear Properties on the Mixture Composition of Hydrocarbon Oils with Polyorganosiloxanes // Journal of Friction and Wear. – 2018. – Т. 39, № 3. – С. 241-244.

4.3. Parenago O. P., Timashev P. S., Karakhanov E. A., Maximov A. L., Lazhko A. E., Zolotukhina A. V., Bagratashvili V. N. Obtaining of highly-active catalysts of unsaturated compounds hydrogenation by using supercritical carbon dioxide // The Journal of Supercritical Fluids. – 2018. – Т. 140. – С. 387-393.

4.4. Гюльмалиев А.М., Сафиева Р.З., Винокуров В.А., Паренаго О.П. Моделирование структуры и расчет энергии взаимодействия фрагментов макромолекул целлюлозы // Химия твердого топлива. – 2019. - № 3. – С. 66-72.

4.5. Parenago O. P., Kuz'mina G. N., Zaimovskaya T. A. Sulfur-containing molybdenum compounds as high-performance lubricant additives (Review) // Petroleum Chemistry. – 2017. – Т. 57, № 8. – С. 631-642.

4.6. Лядов А. С., Кочубеев А. А., Колева Л. Д., Паренаго О. П., Хаджиев С. Н. Синтез наноразмерного оксида железа(III) и изучение особенностей его формирования // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61, № 11. – С. 1440-1444.

4.7. Епифанов Е.О., Шубный А.Г., Минаев Н.В., Рыбалтовский А.О., Юсупов В.И., Паренаго О.П. Синтез нанесенных гетерогенных катализаторов при лазерной абляции металлического палладия с осаждением на оксид алюминия в среде сверхкритического диоксида углерода // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2019. – Т. 14, № 3. – С. С. 64-70.

5. Полное наименование организации, являющейся основным местом работы на момент написания отзыва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

6. Должность оппонента: главный научный сотрудник

д.х.н., проф.

главный научный сотрудник

Института нефтехимического синтеза

имени А.В. Топчиева



О.П. Паренаго

Подпись О.П. Паренаго заверяю:

ученый секретарь ИНХС РАН, к.х.н., доц.



Ю.В. Костина

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н. Паренаго Олега Павловича о диссертационной работе Рассолова Александра Викторовича «Pd-Ag катализаторы с регулируемой структурой поверхности в селективном гидрировании замещенных алкинов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

Актуальность диссертационной работы

Среди многих каталитических процессов следует выделить реакцию гидрирования органических соединений, лежащую в основе целого ряда современных технологий в нефтепереработке и нефтехимии, при получении функциональных материалов, в процессах тонкого органического синтеза и т.п. Общеизвестно, что современные гетерогенные катализаторы, помимо высокой активности, стабильности каталитического действия и устойчивости к действию различных каталитических ядов, должны обладать высокой селективностью по выходу целевых продуктов. Это важное свойство обеспечивает экономическую эффективность процессов, ресурсосбережение и экологические показатели.

Давно и хорошо известно, что катализаторы на основе палладия проявляют высокую активность, а главное, селективность в реакции гидрирования ненасыщенных соединений, в частности, сопряженных диенов и алкинов в олефины. Эта реакция широко используется в крупномасштабных процессах очистки олефинов от следов диенов и алкинов, являющихся каталитическими ядами при полимеризации олефиновых мономеров, а также в процессах тонкого органического синтеза, например, при получении феромонов насекомых, витаминов, душистых веществ и пр. Катализаторы с участием палладия прошли долгий путь модификации и совершенствования, начиная от классического катализатора Линдлара (1952 г.) и заканчивая современными нанесенными наноразмерными палладиевыми катализаторами, включающими однородные активные центры определенной структуры. Особый интерес и перспективу представляют биметаллические системы, в которых частицы активного металла (палладий) отделены друг от друга частицами неактивного компонента. Такой подход обеспечивает создание моноатомных активных центров, обладающих высокой селективностью и термодинамической стабильностью. В связи со сказанным, диссертационная работа, посвященная изучению условий формирования и свойств моноатомных палладиевых центров на поверхности биметаллических наночастиц Pd-Ag, выполнена в актуальной и важной области каталитической химии.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, их достоверность

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы обеспечивается проведенным автором систематическим анализом российской и зарубежной научно-технической литературы, выбором и применением современных физико-химических методов исследования, а также использованием общепринятых научных представлений при трактовке найденных закономерностей. Достоверность экспериментальных данных и выводов обусловлена воспроизводимостью полученных результатов и их статистической обработкой.

Основные результаты диссертационной работы прошли апробацию в виде выступлений автора и обсуждения на научных конференциях и семинарах различного уровня, результаты также изложены в 12 печатных работах, в том числе в 5 публикациях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Научная новизна и практическая значимость

При использовании различных соединений-прекурсоров и твердых носителей на основе разных форм оксида алюминия предложены новые пути получения нанесенных биметаллических Pd-Ag-катализаторов и детально изучено формирование их структуры в зависимости от условий синтеза. С привлечением широкого круга современных физических методов анализа получены данные о фазовом составе катализаторов, их поверхностной структуре и размерных характеристиках. В частности, методом ПЭМ показано, что частицы катализатора являются наноразмерными (6-8 или 10-12 нм) с достаточно узким распределением по размеру. Определена устойчивость Pd-Ag-систем в условиях окислительно-восстановительных обработок, что является важным для процессов регенерации катализаторов.

Синтезированные образцы катализаторов различного состава и структуры были исследованы в процессе жидкофазного селективного гидрирования ацетиленовых соединений. Подробное изучение кинетики реакции и состава продуктов позволило сделать заключение о специфических особенностях селективности процесса в зависимости от строения субстрата. Предложен метод сегрегации поверхности нанесенных катализаторов путем адсорбции молекул, обладающих высоким сродством к поверхностным активным центрам (кислород, монооксид углерода), что приводит к заметному возрастанию каталитической активности систем.

Полученные результаты могут найти практическое применение в процессах гидрирования непредельных органических соединений, нуждающихся в высокой

активности и селективности гетерогенных катализаторов (гидропроцессы в нефтехимии, тонкий органический синтез, медицинская химия и др.)

Краткая характеристика основного содержания диссертации

Структура диссертационной работы традиционна. Она включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и обсуждение, выводы, список сокращений и условных обозначений, а также список литературы из 263 наименований. Диссертация изложена на 152 стр. машинописного текста и содержит 9 таблиц и 44 рисунка.

Во введении представлена актуальность работы, сформулированы ее цель и задачи, а также научная новизна и практическая значимость, приведены остальные атрибуты диссертационного исследования.

В главе 1 (Литературный обзор) рассмотрена зависимость селективности гетерогенных катализаторов от структуры их активных центров, в связи с чем обсуждается концепция одноцентровых катализаторов и приводятся химические и физические методы их приготовления. Большое внимание уделено созданию и свойствам моноатомных биметаллических катализаторов, представлены основные классы таких систем и их особенности. Рассмотрен перспективный представитель этого типа, биметаллический Pd-Ag-катализатор, уже получивший практическое применение в ряде процессов селективного гидрирования. Приведены фазовые диаграммы этих систем, теплоты образования сплавов и структура поверхности. В заключительной части обзора показано применение палладий-серебряных катализаторов в реакции селективного гидрирования алкинов. Завершается обзор критическим анализом рассмотренного материала и примерами нерешенных проблем. В целом обзор построен логично, он изложен ясным хорошим языком и дает полное представление о состоянии вопроса в исследуемой области.

Экспериментальная часть (глава 2) знакомит читателя с используемыми в работе реактивами и материалами, а также с методами приготовления катализаторов. Далее следует подробное описание применяемых физических методов исследования (ПЭМ, РФА, температурно-программированное восстановление водородом, ТПВ-Н₂, и десорбция водорода, ТПД-Н₂, ИК-спектроскопия-Фурье с приставкой диффузного отражения) и методик проведения экспериментов. Отдельное внимание уделено изложению каталитических экспериментов, включающих кинетику процесса жидкофазного гидрирования, анализу продуктов реакции и обработке полученных данных.

Глава 3 (Результаты и обсуждение) начинается с описания предложенной автором методики синтеза Pd-Ag катализаторов с изолированными активными центрами, где в качестве исходных соединений металлов были использованы либо гетеробиметаллический комплекс, включающий атомы Pd и Ag, либо растворы нитратов этих металлов, а

носителями служили α - Al_2O_3 или γ - Al_2O_3 . Восстановление исходных соединений до металлов, изученное методом ТПВ- H_2 , позволило определить температуру этой стадии (550°C), а методом РФА было показано образование биметаллического сплава. Важная информация была получена при изучении поверхностной структуры биметаллических катализаторов с использованием метода ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода. Оказалось, что для этих систем имеет место лишь линейная форма адсорбции молекул CO на одном атоме Pd , т.е. реализуется формирование моноатомных активных палладиевых центров.

Далее для изучения процесса образования изолированных активных центров Pd в работе были синтезированы две серии катализаторов с различным соотношением Ag/Pd , нанесенные на γ - и α - Al_2O_3 . Значительный интерес представляют данные по их морфологии и по размерным характеристикам, полученные с помощью ПЭМ. Так, например, для образцов (γ - Al_2O_3) с различным содержанием серебра образовывались сферические наночастицы, равномерно распределенные по поверхности носителя. При этом наблюдалось относительно узкое унимодальное распределение частиц по размерам, 6-8 нм. Для образцов, нанесенных на α - Al_2O_3 , распределение было более широким, а размер частиц несколько крупнее, 10-12 нм. Использование метода РФА позволило получить количественные данные о составе наночастиц с помощью правила Вегарда. Отдельного внимания заслуживают результаты, полученные методом ТПД- H_2 , которые демонстрируют возможность избежать образования в составе катализатора гидрида палладия, снижающего селективность реакции, при введении значительного избытка серебра в составе наночастиц. Положительное влияние этого фактора было также показано методом ИК-спектроскопии при изучении стабильности моноатомных палладиевых центров, структур которых также оставалась неизменной после 5 циклов окислительно-восстановительных обработок.

В следующем разделе этой главы приведены результаты изучения каталитических свойств полученных систем в жидкофазном гидрировании алкинов различного строения: дифениацетилена (ДФА), 1-фенил-1-пропина и фенилацетилена. На основании кинетических данных, в предположении стадийного присоединения водорода к алкину и далее к образующемуся алкену, рассчитаны значения скоростей обеих стадий и величины их удельной активности. ГЖХ-анализ продуктов реакции, выполненный при разных конверсиях субстратов, дал возможность оценить селективность катализаторов. Как было показано, катализаторы на основе γ - Al_2O_3 в 5-10 раз были активнее по сравнению с α -формой, предположительно ввиду меньшего размера наночастиц и большей дисперсности. Увеличение содержания серебра в составе катализатора хотя и снижало активность в гидрировании приводило к заметному повышению селективности реакции, в ряде случаев

до 94-96% при 90%-ной конверсии субстрата. ГЖХ-анализ содержания алкенов в ходе гидрирования привел к выводу о преимущественном влиянии кинетического контроля селективности над термодинамическим в случае гидрирования интернальных алкинов и, напротив, о превалировании термодинамического фактора в случае терминального алкина.

Заключительный раздел главы посвящен модификации (сегрегации поверхности) биметаллических катализаторов для повышения их активности. С этой целью в работе была проведена обработка восстановленных катализаторов в токе СО или О₂, т.е. соединений, обладающих высокой адсорбционной способностью по отношению к компонентам катализатора. Например, в случае обработки СО методом ИК-спектроскопии было показано, что помимо моноатомных центров Pd в системе образуются димерные центры Pd₂, что вызывает более, чем 2-х кратное увеличение активности в гидрировании без снижения селективности.

Замечания по работе

1. Автор полагает (стр. 66), что гидрирование алкинов протекает как последовательная 2-х стадийная реакция, где на первой стадии гидрируется только исходный субстрат, а на второй стадии водород присоединяется к уже образовавшемуся алкену. Такой вариант возможен в случае строгого термодинамического контроля селективности, когда все активные центры заняты координированным на них субстратом. При кинетическом контроле возможно протекание одновременного гидрирования исходного алкина и образующихся при этом алкенов, что и наблюдалось в диссертационной работе (рис. 3-19 и 3-22).

2. К сожалению, в работе не приведены данные о стереоизомерии образующихся алкенов. Обычно на палладиевых катализаторах с высоким содержанием формируются цис-структуры, что является важным при получении биологически активных материалов.

3. Отсутствуют также сведения о стабильности каталитического действия предложенных катализаторов. Сколько циклов гидрирования возможно провести на одном образце?


4. Диссертация не свободна от некоторых неточностей и ошибок. Например, при указании размерности r_1 и r_2 (стр. 66, 98 и далее) в знаменателе не должно быть множителя $\Gamma_{\text{кат}}$; на рис. 3-11а (стр. 87) две точки на оси ординат, лежащие вне экспериментальной кривой, не поясняются ни в тексте, ни в подписи к рисунку; на рис. 3-19а (стр. 104) в подписи к рисунку должно быть указано $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; на стр. 121 в обозначении образца вместо СО следует читать О₂.

Заключение

Сделанные замечания не имеют принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования Рассолова А.В. Выполнено большое по объему, хорошо спланированное и систематическое исследование, вносящее заметный вклад в синтез и характеристику свойств новых биметаллических катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых соединений.

Автореферат и опубликованные статьи полностью и адекватно отражают основное содержание диссертации.

Таким образом, диссертационное исследование «Pd-Ag катализаторы с регулируемой структурой поверхности в селективном гидрировании замещенных алкинов» является завершенной научно-квалификационной работой, которая по совокупности признаков, по актуальности, по объему, по научной новизне и практической значимости полученных результатов и выводов соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Рассолов Александр Викторович, вне сомнений, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Главный научный сотрудник лаборатории «Химия нефти и нефтехимического синтеза», доктор химических наук, профессор  Паренаго Олег Павлович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева
Российской академии наук, 119991 Москва, Ленинский проспект, 29
e-mail: parenago@ips.ac.ru
тел. 8 (495) 955-42-36

Подпись руки д.х.н., проф. О.П.Паренаго заверяю
ученый секретарь ИНХС РАН, к.х.н., доц.



Ю.В. Костина