ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Прозорова Дмитрия Алексеевича** «Адсорбционные и каталитические свойства никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы диссертации

Реакции жидкофазной каталитической гидрогенизации различных классов органических соединений являются процессами, имеющими большую практическую значимость в химии и химической технологии. Тщательный химический анализ таких процессов является весьма важной научной задачей, сочетающей несомненную практическую ценность с выраженным фундаментальным характером проводимых исследований.

В общих чертах механизм каталитической гидрогенизации сформулирован уже давно, однако многие важные аспекты до настоящего времени остаются не раскрытыми. Особое место здесь принадлежит исследованию кинетики каталитических процессов, выявлению связи с термохимическими параметрами адсорбированных форм реагирующих веществ, что в столь сложной реакционной системе возможно только при использовании всего арсенала современной физической химии. В связи с этим не вызывает сомнений **актуальность диссертационной работы** Прозорова Д.А., основной целью которой являлось «создании научно-обоснованных подходов к синтезу каталитических систем реакций жидкофазной гидрогенизации на основе переходных металлов, с заданными параметрами активности и селективности при восстановлении различных классов органических соединений, работа выполнена на примере никелевых катализаторов».

Научная новизна выполненных исследований

В представленной диссертационной работе получен ряд принципиально важных для развития теории каталитических реакций результатов. Автором поставлен и решен целый комплекс задач, касающихся подходов к поиску научно-обоснованных подходов к созданию катализаторов жидкофазной гидрогенизации, корреляции кинетических параметров восстановления кратных углеродных связей и нитрогруппы в различных органических соединениях с термохимическими характеристиками водорода адсорбированного на активных центрах поверхности никелевых катализаторов. При этом оригинальность методического подхода и фундаментальный характер поученных данных придает им несомненную **научную новизну**.

Нужно отметить, что в работе четко сформулирована и теоретически обоснована экспериментальная задача, суть которой заключается в определение скоростей реакций гидрогенизации и поверхностных концентраций форм адсорбированного водорода, при контролируемой дезактивации поверхности катализатора. Для этого автор провел подробный и вполне корректный анализ кинетических закономерностей и механизмов протекания реакции жидкофазного восстановления кратной углеродной связи газообразным водородом. В результате делается вполне обоснованный вывод о том, что в качестве параметров активности катализаторов гидрирования в режиме исследования целесообразно использовать скорости реакции нулевого порядка по гидрируемому соединению или константы скорости при низких степенях превращения. **Мне представляется, что предложенный подход и определил успех последующего экспериментального исследования.**

Существенно, что в работе не просто предложен принцип определения реакционной способности адсорбированного водорода и получены количественные характеристики вклада отдельных форм адсорбированного водорода в общую скорость процесса, но и показана экспериментальная

возможность применения полученных результатов для синтеза промышленно важных соединений.

Теоретическая и практическая значимость

Проведено систематическое обобщение экспериментальных и литературных данных по влиянию условий синтеза никелевых катализаторов гидрогенизации на структурно-механические свойства поверхности, выявлены уточненные корреляции «условие синтеза – состав и структура поверхности – каталитические свойства» массивных и нанесенных никелевых катализаторов.

Впервые проведено систематическое исследование по определению активности никелевых катализаторов в реакциях гидрогенизации различных классов органических соединений, а также термохимических характеристик процесса адсорбции водорода в условиях целенаправленной частичной дезактивации катализатора в растворителях различной природы и состава.
Разработан принцип определения констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Рассчитаны константы реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода, связанные поверхностью катализатора из различных растворителей.

Показана возможность измерения прямым экспериментальным методом величин адсорбции реакционно-способного водорода с помощью методов адсорбционной калориметрии, комплекса термического анализа и масс-спектрометрии.

Установлено, что константы реакционной способности и энергетические характеристики индивидуальных форм адсорбированного водорода в первую очередь определяются структурой и составом поверхности катализатора, а также природой растворителя. Показано, что целенаправленная частичная дезактивация никелевого катализатора каталитическими ядами не приводит к существенному изменению характера зависимости теплоты адсорбции водорода от степени заполнения

поверхности, теплоты реакции гидрогенизации газообразным водородом и констант реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в исследуемых реакциях, а лишь изменяет их поверхностные концентрации.

Предложенные в работе подходы к исследованию реакционной способности адсорбированного на поверхности катализатора водорода, выявление причин действия растворителя на кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации позволили сформулировать научные основы предвидения активности и селективности никеля в реакциях восстановления различных классов органических соединений.

Основное содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, и 6 глав с результатами исследований и их обсуждением, выводов, списка цитируемой литературы из 342 наименований. Работа изложена на 335 страницах текста, содержит 51 таблицу, 123 рисунка, а также 2 приложения.

Первая глава представляет из себя обзор литературы. Рассмотрены характеристики адсорбционных состояний водорода, связанного поверхностью катализаторов гидрогенизации на основе переходных металлов (в основном никеля), реакционная способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации кратной углеродной связи и нитрогруппы в различных органических соединениях, взаимодействие каталитических ядов с поверхностью катализаторов гидрогенизации и обсуждены основные причины влияния дезактивации на активность и термодинамические характеристики адсорбированного водорода. На основании аналитического обзора литературы установлено, что адсорбция водорода на поверхности переходных металлов и катализаторов на их основе протекает с образованием ограниченного числа индивидуальных форм адсорбированного водорода. Реакционная способность форм адсорбированного водорода по отношению к различным классам органических соединений различна.

Однако информация о реакционной способности форм адсорбированного водорода в реакциях гидрогенизации в литературе отсутствует. Рассмотрены кинетические закономерности восстановления различных классов органических соединений газообразным водородом. Сделаны общее выводы и обобщения.

Во **Второй главе** описаны вещества, объекты исследования и их синтез, а также методы исследования, использованные в диссертации.

При выполнении экспериментальной части работы были использованы стандартные методы физико-химических исследований: лазерный анализатор дисперсности частиц Analysette 22 Compact, ИК-спектроскопия выполнена на приборе Avatar 360 FT-IR ESP в области 350-4000 $см^{-1}$ (использован как экспресс анализ пробы гидрогенизата), атомно-абсорбционные методы определения концентраций, рентгенофазовый (РФА) анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $Cu_{K\alpha}$ –излучения (λ = 0,15406 νμ, νΰοπ□ζενθε 40 кВ, 20 мА, углы снятия $2\Theta=10^{o}\div90^{o}$, скорость сканирования 4°/мин, дискретность – 0,01°. Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовались база данных PDF-4 и кристаллографическая база данных МИНКРИСТ), метод низкотемпературной адсорбции азота, потенциометрическое определение ионов в пробах гидрогенизата. Микрофотографии получены с помощью растрового электронного микроскопа VEGA 3 TESCAN. Измерение величин адсорбции индивидуальных форм водорода и их термохимических характеристик проводили с помощью адсорбционной калориметрии, а также комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии, который включает в себя: прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH и масс-спектрометр QMS 403 C Aëolos®, системы дозирования реакционных газов PulseTA®, системы вакуумирования, а также высокотемпературную печь и сенсор для STA 449 F3 Jupiter®. Приведены характеристики использованных веществ, методики синтеза массивных и нанесенных никелевых катализаторов, описаны конструкции установок для

исследования кинетических закономерностей реакций гидрогенизации и адсорбционного калориметра, изложены основные методики эксперимента и обработки результатов, а также приведены основные экспериментальные данные, полученные при выполнении работы.

Третья глава посвящена теоретическому описанию предложенного метода определения параметров реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации различных классов соединений. Рассмотрены стехиометрический механизм и кинетика элементарного химического акта реакции гидрогенизации протекающей по механизмам Лэнгмюра-Хиншельвуда и Ридиела-Или. Анализ механизмов протекания жидкофазных гетерогенно-каталитических реакций гидрогенизации показал, что скорость и селективность определяются адсорбционными состояниями реагирующих веществ, для реакций гидрогенизации в первую очередь - водорода. Согласно методу региональных скоростей предложен ряд кинетических уравнений для расчета констант скорости реакции гидрогенизации, учитывающих вклад каждой индивидуальной формы адсорбированного водорода в общую скорость реакции гидрогенизации. В главе подробно описана методика контролируемой дезактивации, которая по своей сути предлагает проводить «отравление» катализатора в режиме титрования, с последующим восстановлением катализатора в среде водорода. Экспериментально показано, что такой подход к дезактивации активных центров никеля позволяет необратимо блокировать их, что является одним из важнейших условий для использования принципа расчета констант реакционной способности адсорбированного водорода предложенного в работе.

Методики синтеза и физико-химические свойства исследуемых в работе катализаторов на основе никеля описаны в **Главе четыре**. Проанализированы все стадии синтеза скелетного никеля, от измельчения никель-алюминиевого сплава в шаровой планетарной мельнице-активаторе, до методик удаления остаточного реакционно-способного алюминия после процесса обработки сплава растворами гидроксида натрия при различных условиях. Разработаны методики проведения рентгенофазового анализа поверхности образцов катализатора, без потери его активности, показана возможность оценки активности катализатора в реакциях

жидкофазного восстановления по наличию рефлексов на рентгенограммах. Рентгенофазовый анализ проводили как непосредственно в растворе, катализатор при этом был насыщен водородом, так и на воздухе применяя метод пассивации поверхности. Показаны методики синтеза нанесенного на силикагель катализатора с различной концентрацией активного металла, проанализирована его активность от условий восстановления. Проведен энергодисперсионный анализ, показано, что предложенные методики синтеза позволяют получить равномерное распределение активного металла по поверхности катализатора, установлено влияние на структуру поверхности дезактивации катализатора и протекания каталитического процесса.

Пятая глава посвящена изучению величин и термохимические характеристики адсорбции водорода на исследуемых никелевых катализаторах. Эксперимент проводили тремя методами: химическое обезводораживание, адсорбционная калориметрия, и синхронный термический анализ и масс-спектрометрия. Результаты адсорбционной калориметрии обрабатывались с помощью подходов математической модели поверхности с дискретной неоднородностью. Синхронный термический анализ и масс-спектрометрия позволяли получать величины адсорбции не прибегая к приближениям какой-либо модели. В результате были получены зависимости энтальпий адсорбции водорода от степени заполнения поверхности, и величины индивидуальных реакционно-способных форм адсорбированного водорода с различной энергией связи с активным центром поверхности катализатора. Представлены функции распределения водорода на поверхности катализатора по теплотам адсорбции.

В **Шестой главе** представлены результаты изучения кинетики протекания реакций жидкофазной гидрогенизации в условиях контролируемой дезактивации активных центров поверхности катализатора, а также характера процесса дезактивации. В качестве основного параметра характеризующего активность катализатора автор предлагает использовать скорости и константы скоростей определенные при низких степенях превращения. Кинетические закономерности исследованы в различных условиях протекания реакции (температура, давление водорода, природа гидрируемого соединения и растворителя). Установлено, что степень дезактивации никелевых катализаторов сульфид-ионом не влияет на

характер кинетических кривых восстановления кратных углеродных связей и нитрогруппы, а лишь снижает активность катализатора, причем зависимость падения активности от концентрации каталитического яда в не симбатна. Кроме того, в данной главе оценено влияние природы и состава растворителя, процесса дезактивации катализатора, адсорбции водорода, протекания химической реакции в различных условиях на структуру поверхности катализатора. На основании полученных экспериментальных данных сделаны выводы о том, что с помощью введение в систему каталитического яда и подбором растворителя можно изменять характер дезактивации катализатора с селективного до антиселективного. Проводя анализ массива полученных экспериментальных данных автор выявил причину влияния природы растворителя на основные адсорбционные и каталитические свойства никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации.

Седьмая глава представленной диссертации содержит в себе сформулированные принципы прогнозирования каталитических свойств переходных металлов в реакциях гидрирования, основываясь на комплексе знаний величин адсорбции водорода. Экспериментально показано, на примере нескольких систем, применимость предложенных подходов для контроля активности и селективности в реакциях восстановления различных классов органических соединений. По сути, в данной главе продемонстрирована возможность практического применения теоретических предположений на которых основывается вся работа.

Замечания и вопросы

1. При измерении величин адсорбции водорода различными методами автор получил результаты различающиеся в четыре раза, как это можно объяснить? (например, адсорбция водорода из воды на никеле Ренея: метод химического обезводораживания 19 $см^3/г$, синхронного термического анализа и масс-спектроскопии 3,8 $см^3/г$)
2. Весь ли адсорбированный водород является реакционно-способным и участвует в реакции восстановления выбранных в работе соединений?
3. Чем обусловлен выбор растворителей и ненасыщенных органических соединений использованных в работе?

4. При расчете величин и теплоты адсорбции водорода из данных калориметрического эксперимента использовалась модель гетерогенной поверхности с дискретной неоднородностью, проводились ли попытки использовать другие подходы для решения данной задачи?

5. Есть ли данные литературы подтверждающие дискретность энергетической неоднородности поверхности катализаторов?

6. При рассмотрении кинетики реакций гидрогенизации автор считает, что именно химическая реакция на поверхности является лимитирующей стадией процесса, почему?

7. В тексте диссертации встречаются опечатки и неудачные стилистические выражения.

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.

Основные выводы диссертации являются достоверными и вытекают из логичного и корректного анализа экспериментальных данных, а также всестороннего сопоставления их с литературными сведениями.

Заключение по работе

Результаты, полученные в ходе исследования, могут быть рекомендованы для использования научными организациями и предприятиями, занимающимися тонким органическим синтезом, такими как ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова» г. Дзержинск, ОАО «НИИК» г. Дзержинск, ОАО «Химпром» г. Новочебоксарск, ПАО «Сибур Холдинг» г. Москва, ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР" г. Новомосковск, ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» г. Ишимбай, предприятия нефтеперерабатывающей и пищевой промышленности, а также научно-исследовательские институты ИК им. Г.К. Борескова СО РАН г. Новосибирск, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина г.

Москва, Институт нефтехимии и катализа РАН г. Уфа, Институт нефтехимического синтеза РАН им. А. В. Топчиева г. Москва и другие.

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

По актуальности темы исследования, научной новизне, достоверности полученных экспериментальных и теоретических результатов, обоснованности выводов и однозначной практической ценности диссертация Прозорова Дмитрия Алексеевича на тему «Адсорбционные и каталитические свойства никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации» соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», , утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, предъявляемым к докторским диссертациям по специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки), а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук.

Официальный оппонент,
профессор кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии»
Института физико-химических технологий
и материаловедения (ИФХТиМ),
доктор химических наук
Малышев Владимир Михайлович (В.М. Малышев)
«15» октября 2019 года

Паспорт 22 03 № 169961 выдан УВД Нижегородского района гор. Нижнего Новгорода 25.03.2003 года.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»
603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д.24;
Тел.: +7(831) 436-03-61;
ftmet@nntu.nnov.ru;

Личную подпись В.М. Малышева заверяю
Сотрудник ОК
15 октября 2019 г.