

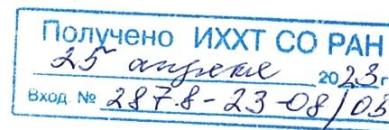
ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., Долуды Валентина Юрьевича на диссертацию

Санду Марии Петровны

"Катализаторы Pd-Vi в реакции селективного окисления глюкозы в глюконовую кислоту", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Разработка эффективных методов получения фармацевтических субстанций является важной научной и технической задачей современной химии и химической технологии. Глюконовая кислота нашла широкое применение в фармацевтической химии для стабилизации лекарственных форм различного строения. При этом современное промышленное получение глюконовой кислоты основано на биотехнологических и электрокаталитических способах. Получение глюконовой кислоты каталитическим окислением глюкозы представляет собой привлекательную альтернативу существующим методам в связи с более высокой производительностью. При этом, несмотря на широко проводимые исследования, реакции окисления D-глюкозы в течение последних лет с использованием гомогенных и гетерогенных катализаторов недостаточно полно изучены особенности применения гетерогенных катализаторов, в том числе на основе биметаллических наночастиц. Всё вышеуказанное обуславливает актуальность проведенных исследований. Диссертационное исследование Санду Марии Петровны находится в тренде современных тенденций в этой области и заключается в определении закономерностей реакции окисления D-глюкозы в присутствии биметаллических Pd/Vi катализаторов. Для выполнения поставленной цели, были успешно решены задачи аналитического, теоретического и прикладного планов: Разработаны методы оценки каталитической активности в реакции окисления D-глюкозы, оценена активность синтезированных катализаторов различного строения в реакции окисления D-глюкозы, определено влияние состава наночастиц и текстурных свойств катализатора на их активность в реакции окисления D-глюкозы, разработаны методы контроля активности и селективности



биметаллических Pd/Vi катализаторов в реакции окисления D-глюкозы, получены кинетические закономерности протекания реакции окисления D-глюкозы на исследованных катализаторах.

Научная новизна выполненного исследования заключается в получении новых данных об особенностях протекания реакции окисления D-глюкозы в присутствии Pd/Vi систем различного строения. Впервые выявлено, что совместное нанесение активного компонента на Al_2O_3 приводит к формированию крупных биметаллических частиц Pd/Vi (до 16 нм) по сравнению с Pd/Vi частицами полученным последовательным нанесением (до 9 нм). При этом более крупные наночастицы сохраняют стабильность в реакционном цикле окисления D-глюкозы, в то время как более мелкие частицы Pd/Vi склонны к переокислению поверхности.

Работа построена традиционным образом, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы. Текст изложен на 175 страницах, включает 56 рисунков и 27 таблиц, список литературы содержит 215 наименований использованных источников.

Во введении представлена постановка проблемы, определена цель, сформулированы задачи исследования, приведена краткая характеристика работы.

В первой главе, проведен глубокий анализ источников информации по рассматриваемой проблеме. Проведенный обзор достаточно широк (215 источников), и он доказывает необходимость комплексного подхода к изучению реакции окисления D-глюкозы и к синтезу эффективных катализаторов получения глюконовой кислоты.

Во второй главе работы приведены основные методы и методики проводимых исследований, включая методики проведения реакции окисления D-глюкозы, методики физико-химического исследования использованных катализаторов, а также методики исследования их дезактивации.

Третья глава содержит основные данные о влиянии способа получения и соотношения палладия к висмуту на физико-химические характеристики и стабильность Pd/Vi катализаторов. В ходе выполнения работы изучены текстурные, каталитические свойства исследуемых систем и их влияние на активность образцов

в реакции окисления D-глюкозы. Определено влияние способа получения катализаторов на размер, элементный состав, соотношение Me^0/Me^{x+} в частицах и локализацию биметаллических частиц на поверхности носителя. При совместном нанесении активной фазы на Al_2O_3 формируются Pd/Bi частицы, которые содержат 50% Me^0 и 50% Me^{x+} . Формирование сплавов в биметаллических катализаторах подтверждается появлением в профилях термопрограммируемого восстановления пиков восстановления смешанных оксидных форм.

Четвертая глава содержит данные о синтезе и исследовании катализаторов $Pd_x:Bi_y/Al_2O_3$ различного состава в реакции окисления глюкозы. На основании теоретических расчетов, выполненных с помощью эволюционного кода «USPEX», установлено, что наиболее стабильные частицы формируются с обращенной структурой. Выявлено снижение каталитической активности в ряду $Pd3:Bi1/Al_2O_3 > Pd5:Bi2/Al_2O_3 > Pd2:Bi1/Al_2O_3 > Pd1:Bi1/Al_2O_3 > Pd1:Bi2/Al_2O_3$ в результате избыточного содержания висмута при формировании структуры типа - «core-shell» вследствие блокировки центров палладия атомами висмута.

Пятая глава содержит результаты исследования влияния условий проведения окисления D-глюкозы на каталитические свойства и стабильность $Pd3:Bi1/Al_2O_3$ катализатора. Установлены зависимости, детально описывающие влияние кислотности среды на селективность и выход глюконата натрия в присутствии катализатора $Pd3:Bi1/Al_2O_3$ в диапазоне pH от 3,4 до 12. Изучена стабильность катализатора в пяти последовательных реакционных циклах и установлено, что образец сохраняет свою активность и стабильность в трех каталитических испытаниях в реакции окисления глюкозы ($X_{Glu} = 57-63\%$, $S_{GluNa} > 99,0\%$) с незначительным снижением конверсии глюкозы и селективности по глюконату натрия к четвертому и пятому циклу ($X_{Glu} = 41,2\%$, $S_{GluNa} = 94,3\%$).

В выводах приведены наиболее значимые результаты, а также подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских конференциях. По результатам исследований опубликовано 16 печатных работ, в том числе 3 в изданиях, рекомендованных ВАК и приравненных к ним.

Содержание опубликованных работ в полной мере отражает сущность проведенных исследований. Результаты проделанной работы в полной мере отражены в автореферате.

Достоверность полученных экспериментальных данных обеспечена применением современных физико-химических методов исследования катализаторов и анализа состава продуктов реакции, подтверждается сходимостью полученных результатов и отсутствием противоречий с данными ранее опубликованных работ.

Научная значимость работы заключается в изучении основ реакции получения глюконовой кислоты в присутствии биметаллических катализаторов. Рассмотренные в работе Pd/Vi катализаторы могут быть использованы в промышленности для получения глюконовой кислоты.

Положения, выносимые на защиту, обоснованы и показывают детальную проработку вопросов проведения реакции окисления D-глюкозы с получением глюконовой кислоты на Pd/Vi катализаторах.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

Вопросы по содержанию диссертации и автореферата:

- 1) Было ли проверено практически предположение автора о первом порядке реакции по глюкозе и кислороду?
- 2) На рисунке 5.3 диссертации представлен график зависимости константы скорости от температуры в координатах уравнения Аррениуса и приведены результаты расчётов энергии активации, в связи с чем возникает вопрос: была ли рассчитана истинная или кажущаяся энергия активации?
- 3) Проводилась ли оценка влияния парциального давления кислорода на процесс окисления глюкозы в глюконовую кислоту?
- 4) На рисунке 14 автореферата представлен возможный механизм проведения процесса окисления глюкозы с образованием пероксида

водорода. В связи с чем возникает вопрос: наблюдалось ли образование пероксида водорода в процессе окисления глюкозы?


Замечания по содержанию диссертации и автореферата:

- 1) В главе 1, стр. 14-15, 1 абзац диссертации, касающийся широкого применения глюконовой кислоты, требует ссылок на литературные источники.
- 2) Раздел диссертации «1.5 Моделирование биметаллических нанокластеров на основе палладия и предсказание их каталитической активности» включает в основном обзор моделей каталитически активных систем, используемых в реакциях гидрирования, при этом моделирование процесса окисления глюкозы с получением глюконовой представлено только одной работой.
- 3) В диссертации не приведены примеры полученных хроматограмм при анализе реакционной смеси.
- 4) Под таблицей 2, рисунком 8, 11, 15, 17 автореферата следовало бы привести условия проведения реакции окисления глюкозы.
- 5) На странице 12 автореферата не приведены полные единицы измерения количества поглощённого водорода «82,9 ммоль Н₂», вероятно ммоль(Н₂)/г(Катализатора).

В тексте автореферата и диссертации имеются орфографические и стилистические ошибки. Указанные замечания носят дискуссионный характер, не затрагивают существа работы и основных выводов. По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия по п. 11 «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений,

находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среди и белковом окружении», по п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии». В ходе выполнения диссертационной работы автором решена важная научная задача по разработке физико-химических основ получения глюконовой кислоты с использованием стабильных биметаллических катализаторов. Таким образом, диссертант Санду Мария Петровна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», д.х.н., специальность 02.00.15 – «Кинетика и катализ», e-mail: doludav@science.tver.ru, science@science.tver.ru, тел: +7(4822) 78-93-

 Валентин Юрьевич
Долуда
17 апреля 2023

17

170026, г. Тверь, Наб. А. Никитина 22, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», тел: +7(4822) 78-63-35, +7(4822) 78-69-71, <http://www.tstu.tver.ru/>, common@tstu.tver.ru, ac.tstu.tver@mail.ru

Подпись Долуды Валентина Юрьевича заверяю, Ученый секретарь Ученого Совета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет»

21 апреля 2023 _____ д.т.н., проф. Болотов Александр Николаевич

