

Отзыв официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата химических наук Никифорова Александра Игоревича

на тему: «Физико-химические и каталитические свойства промотированных

Mo-оксидных систем в метатезисе низших олефинов»

по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Метатезис олефинов, открытый более полувека назад, сегодня является одним из наиболее эффективных и постоянно развивающихся процессов органического синтеза, а реакции кросс-сочетания, основанные на метатезисе, считаются наиболее эффективными превращениями, позволяющими образовывать углерод-углеродные связи. Повсеместное использование реакций метатезиса олефинов в химии полимеров, природных и биологически активных соединений, тонкого органического синтеза привело к присуждению Нобелевской премии в 2005 году Иву Шовену, Рихарду Шроку и Роберту Граббсу за разработку метода метатезиса в органическом синтезе. В химической промышленности метатезис олефинов стал процессом широкомасштабного применения с использованием как гетерогенных, так и гомогенных каталитических систем. Ожидается дальнейшее расширение коммерческого применения процессов метатезиса благодаря разработке и совершенствованию высокоактивных катализаторов, толерантных к функциональным группам и устойчивых к влаге и кислороду, а также ввиду благоприятных перспектив для применения в олеохимической индустрии в качестве вклада в устойчивое развитие.

Ожидаемый ввод новых олефиновых комплексов в России потребует использования современных отечественных высокоэффективных катализаторов метатезиса.

Вышесказанное определяет актуальность представленной диссертации Никифорова А.И., направленной на решение задачи установления влияния

промоторов на физико-химические свойства Мо-содержащих катализаторов метатезиса низших олефинов и на разработку способов повышения их активности.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов

Результаты диссертационной работы и научные положения, выносимые на защиту, являются принципиально новыми и оригинальными, обоснованы систематическими экспериментальными данными, квантово-химическими расчетами и теоретическими представлениями. Можно подчеркнуть следующие принципиальные моменты, свидетельствующие о новизне выполненных исследований на уровне лучших мировых практик. С помощью комплекса спектральных методов анализа (ИК-спектроскопия адсорбированных молекул зондов (СО, пиридина, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилпиридина) и исследований реакций метатезиса в режиме *in situ*) впервые показана определяющая роль сильных брэнстедовских кислотных центров в метатезисе пропилена на промотированных $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталитических системах. Установлена оригинальная корреляция между концентрацией сильных брэнстедовских центров и каталитической активностью промотированных образцов.

Автором предложен оригинальный способ синтеза промотированного $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора, позволившего достичь равновесную конверсию пропилена «за проход».

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений

Научные положения, выводы и рекомендации, представленные в диссертации Никифорова А.И., представляются обоснованными, достоверными и соответствуют полученным результатам. Выбор объектов и

цели исследования обоснованы, логичны и своевременны, что следует из анализа большинства доступных литературных источников, посвященных изучению катализаторов метатезиса легких олефинов и промышленных процессов метатезиса, структуры оксида алюминия и молибденсодержащих катализаторов, типа активных центров, их модифицирования для повышения эффективности процесса. Основные положения, выносимые на защиту, и выводы диссертационной работы основаны на конкретном и достаточном материале, полученном с применением экспериментальных и современных физико-химических методов исследования, аргументированы, следуют из обобщения полученных результатов, находятся в согласии с современными научными положениями гетерогенного катализа.

Достоверность представленных в диссертации результатов обусловлена надежностью использованных инструментальных методов анализа (азотной порометрии, рентгенофазовый анализ, КР-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, элементный анализ, ТПД аммиака, ИК-спектроскопия адсорбированных молекул-зондов (СО, пиридина, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилпиридина) и *in situ* исследований, их согласованностью между собой и результатами каталитических экспериментов.

Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики

Научная значимость результатов исследования заключается в установлении причины линейной корреляции между активностью молибденсодержащих катализаторов и содержанием сильных брёнстедовских центров.

Практическая значимость результатов диссертации заключается в том, что был предложен способ синтеза высокоактивного промотированного $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора, позволившего достичь равновесную конверсию

пропилена «за проход» в области низких температур реакции. Получен патент на изобретение.

Полученные в работе закономерности модифицирования оксида алюминия и способы синтеза иерархичных цеолитов будут полезны при совершенствовании других промышленных нанесенных на Al_2O_3 катализаторов, а также каталитических систем, содержащих цеолит MFI.

Общая характеристика диссертационной работы

Содержание отдельных глав, диссертации в целом и автореферата изложено четко, грамотно и последовательно. Существенных недостатков общего характера, которые могли бы значительно изменить или опровергнуть представленные автором результаты, характер их обсуждения, корректность выводов и научных положений, в диссертации не обнаружено. Качество оформления работы следует признать довольно высоким.

К числу замечаний и пожеланий частного и дискуссионного характера в работе можно отнести следующие:

1. По результатам литературного обзора не сформулированы конкретные проблемы, которые требуется решить при создании/совершенствовании Mo-содержащих катализаторов метатезиса низших олефинов. Стр. 48, заключение о том, что каталитические системы на основе нанесенного MoO_3 уступают вольфрамсодержащим аналогам по активности, противоречит сведениям на стр. 24.
2. Из литературного обзора не понятно, почему автором не рассматривается вопрос стабильности работы катализаторов метатезиса и в частности причины дезактивации систем MoO_3/Al_2O_3 . Насколько Mo-содержащие катализаторы чувствительны к ядам по сравнению с W- и Re-содержащими?

3. В продолжении вопроса, анализировались ли отработанные образцы катализаторов после испытания на активность в метатезисе пропилена и какова ожидается стабильность лучшего катализатора?
4. При одинаковом содержании сильных бренstedовских кислотных центров, скажем 10 мкмоль/г (рис. 67, 68, 69), конверсия пропилена изменяется от 3.8 до 8 % на различных катализаторах. Это свидетельствует в пользу того, что не только кислотные центры определяют каталитическую активность. Возникает вопрос, насколько важна степень олигомеризации частиц оксида молибдена и локализация кислотных центров на поверхности MoO_3 или носителя?
5. Хорошо известно, что восстановительная способность нанесенных частиц оксида молибдена существенно зависит от степень их олигомеризации и оксид-оксидного взаимодействия с носителем. В качестве рекомендации можно предложить провести дополнительную сравнительную оценку термопрограммируемого восстановления полученных Mo -содержащих катализаторов.

Приведенные выше замечания не имеют принципиального характера и не могут повлиять на положительную оценку работы в целом. Диссертационная работа оставляет приятное впечатление от прочтения, достаточно компактна, содержит необходимые первичные данные и их обработку для анализа.

Содержание автореферата в целом соответствует диссертационной работе и адекватно отражает полученные автором результаты и основные положения, выносимые на защиту.

Основные результаты диссертации опубликованы в 3-х статьях, индексируемых в Web of Science и Scopus, в т.ч. в авторитетном

журнале Journal of Catalysis, по теме работы получен патент на изобретение.

Тема и содержание диссертационной работы Никифорова А.И. соответствуют специальности 1.4.4 – «Физическая химия» по химическим наукам и свидетельствует о том, что её автор владеет как экспериментальными, так и теоретическими методами изучения гетерогенного катализа и физической химии на уровне, соответствующем ученой степени кандидата химических наук.

Заключение

Рассматриваемая диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему создания высокоактивных Mo-оксидных каталитических систем, обладающих сильными брэнстедовскими кислотными центрами, для метатезиса низших олефинов.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4 – «Физическая химия», а именно следующим её направлениям: механизмы сложных химических процессов и связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции, а также соответствует критериям, определённым пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Никифоров Александр Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент

Доктор химических наук,

Заместитель генерального директора по науке

Акционерного общества «Всероссийский

научно-исследовательский институт по переработке нефти»

Никульшин Павел Анатольевич

02.00.15 – Кинетика и катализ,

02.00.13 – Нефтехимия

1 ноября 2023 года

111116, Москва, ул. Авиамоторная, 6, стр. 2

АО «ВНИИ НП», дирекция

Тел. (495)7874887

e-mail: nikulshinpa@vniinp.rosneft.ru

Подпись П.А. Никульшина заверяю:

И.о. начальника отдела по персоналу и

социальным программам

Акционерного общества «Всероссийский

научно-исследовательский

институт по переработке нефти»

