

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Никифорова Александра Игоревича на тему: «Физико-химические и каталитические свойства промотированных Мо-оксидных систем в метатезисе низших олефинов» по специальности:

1.4.4. – Физическая химия

Диссертационная работа Никифорова А. И. направлена на решение проблемы повышения эффективности катализаторов метатезиса олефинов на базе комплексного анализа их строения и физико-химических характеристик. **Актуальность работы** определяется, прежде всего, ее **практической значимостью**, связанной с растущими потребностями в производстве низших олефинов и масштабом их производства с помощью каталитического метатезиса. Существующие катализаторы на основе молибдена, рения или вольфрама имеют ряд недостатков, связанных с их недостаточной эффективностью и устойчивостью к дезактивации. В виду их низкой активности проведение процесса становится возможным только в жестких условиях. Существенное улучшение характеристик известных систем или создание принципиально новых катализаторов возможно только в результате глубокой научной проработки вопросов, связанных со строением, физико-химическими характеристиками и механизмом действия катализаторов. Именно эти аспекты проблемы, определяющие **научную значимость** работы, детально проанализированы в представленной диссертации на примере метатезиса пропилена в присутствии промотированных Мо-оксидных систем. Основное внимание в работе уделено анализу влияния вводимых соединений разной природы (NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, H_3BO_3) на строение, физико-химические свойства и активность катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Проведенный комплексный анализ его строения и механизма действия в присутствии указанных добавок позволил автору впервые убедительно показать участие в процессе сильных брэнстедовских кислотных центров, присутствующих на поверхности катализатора. Этот факт обуславливает **научную новизну** проведенного исследования, поскольку вопросы природы активных центров и механизма метатезиса до сих пор остаются дискуссионными. Полученные знания необходимы для решения **практических задач** по прогнозированию и созданию нового поколения катализаторов с улучшенными характеристиками. Важным достижением работы является тот факт, что модифицированные Мо-оксидные катализаторы, предложенные автором, позволяют осуществлять метатезис пропилена в существенно более мягких условиях по сравнению с известными системами.

Таким образом, можно уверенно сказать, что содержание диссертации соответствует **научной специальности** - 1.4.4. Физическая химия, а именно следующим ее направлениям:

3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях.
9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.
12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Представленная работа состоит из введения, 3-х глав, содержащих обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и их обсуждения, включает заключение, список сокращений и условных обозначений, список литературы и приложение. Работа изложена на 124 страницах, содержит 76 рисунков и 16 таблиц. Список литературы включает 144 наименования. В приложение включены вспомогательные программы, созданные при выполнении работы:

Обзор литературы (Глава 1) достаточно подробно раскрывает ситуацию в области исследований, включает проблемы в области разработки методов синтеза олефинов в реакции метатезиса, показывает недостатки существующих каталитических технологий и демонстрирует отсутствие однозначных представлений о роли кислотных центров в механизме метатезиса, что не позволяет делать предсказания и разрабатывать новые каталитические системы с улучшенными свойствами. На основании анализа литературных данных автор заключил, «что каталитические системы на основе оксида молибдена, нанесённого на носитель оксид алюминия, являются востребованными», однако нуждаются в существенном улучшении их характеристик. На этом основании основным направлением работы стала разработка способов повышения активности Мо-содержащих систем в метатезисе олефинов, в частности, за счет введения кислотных добавок.

Глава 2 «Экспериментальная часть» включает методики формирования нанесённых каталитических систем $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, введения промотирующих добавок, получения Мо-оксидных систем на цеолитных носителях и описание использованных физико-химических методов анализа полученных композиций.

Глава 3 посвящена изложению результатов работы и их обсуждению. В ней рассматривает вопросы, связанные с оптимизацией методик синтеза и предобработки модифицированных нанесённых систем $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, физико-химическим анализом их строения и установленной взаимосвязью кислотных

характеристик и каталитических свойств. В работе использован ряд оригинальных методик по проведению КР- и ИК-исследований образцов с использованием адсорбированных зондов и специальных ячеек для проведения экспериментов *in situ*, позволяющих делать достаточно однозначные выводы о состоянии активных компонентов в реакционных условиях. Такие эксперименты являются достаточно трудоемкими и свидетельствуют о высокой профессиональной квалификации автора. Полученные результаты впервые позволили подтвердить предсказанный недавно механизм метатезиса пропилена с участием кислотных центров Брэнстеда, для которого ранее не было экспериментальных доказательств. Несомненной заслугой автора, бесспорно подтверждающий этот факт, являются результаты, полученные в условиях селективного отравления катализатора; можно отметить, что в результате проведенных исследований автором решена основная задача работы и найдены пути повышения эффективности достаточно простых Мо-содержащих катализаторов, при проведении экспериментов при достаточно низкой для этого процесса температуре 100 °С автору удалось достичь величины конверсии пропилена, близкой к термодинамически возможной.

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов работы следует из совпадения основных результатов, полученных с использованием широкого набора современных методов анализа структуры и свойств образцов, и квалифицированного анализа полученных данных. В работе использован комплекс современных физико-химических методов анализа, включающих спектроскопии ИК, КР и ЯМР, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, порошковую рентгеновскую дифракцию, сканирующую электронную микроскопию совместно с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, низкотемпературную адсорбцию-десорбцию азота. Для интерпретации колебательных спектров и оптимизации структуры катализаторов автор обоснованно использовал квантово-химические расчёты.

Представленный в работе материал в целом хорошо изложен, оформлен и иллюстрирован. Основные результаты диссертации опубликованы в 4 печатных работах, включая 3 статьи в международных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «физическая химия», и 1 патент РФ на изобретение. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Однако некоторые недостатки работы и изложения материала следует отметить:

1. Прежде всего представлялось бы полезным с точки зрения обоснования выбора соединений-промоторов в литературном обзоре уделить описанию примеров их использования большее внимание;
 2. Не совсем раскрыта тема использования цеолитов в качестве носителей для Мо-содержащих катализаторов, провести сравнение с детально изученными катализаторами на оксиде алюминия не представляется возможным в силу разных условий проведения экспериментов. Заключение на стр. 100 о том, что предложенные промоторы позволяют улучшить каталитическую активность молибденоксидных систем, нанесённых на цеолитный носитель, не подтверждено экспериментальными результатами.
 3. Автором получены весьма интересные и неожиданные данные по зависимости активности образцов от атмосферы их термообработки, наилучшие результаты получены при использовании азота. Этому факту стоило бы уделить больше внимания.
 4. Предложенные автором катализаторы ведут целевой процесс образования низших олефинов с высокой эффективностью, достигая значений 92-97%, однако автор не обсуждает состав побочных продуктов, есть ли среди них кислород-содержащие соединения, а также возможные причины некоторых различий в составе продуктов. К тому же эти величины определены за 2 часа проведения процесса и, возможно, соответствовали разным степеням конверсии пропилена.
 5. Из данных рис. 66 следует, что конверсия пропилена снижается в ходе проведения процессов, следовало бы обсудить причины дезактивации катализаторов и предложить возможные пути их устранения.
 6. Следует отметить не совсем удачное представление данных по интерпретации ИК-спектров в таблице на рис. 35 (и почему ряд подобных таблиц назван рисунками?), где указаны только фамилии авторов работ и обозначения типов колебаний ОН- групп без пояснений. В табл. 7 на стр. 71 автор использует уже другие обозначения.
 7. Некоторые положения работы не совсем удачно сформулированы, в их числе: обсуждение высокой активности разработанных катализаторов при низких температурах (стр. 6), следовало бы пояснить, что понимается под высокой активностью и низкими температурами; не совсем корректно говорить про значения констант равновесия процесса в двух фразах подряд (стр. 18), что они отличаются от известных данных и в тоже время в целом находятся в хорошем соответствии с ними.
- Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени

М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. – Физическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, диссертация оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата 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, доцент,
ведущий научный сотрудник химического факультета
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Ростовщикова Татьяна Николаевна

07.11.2023

Контактные данные:

тел.: +7(495)9393498, e-mail: rtn@kinet.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.15 – кинетика и катализ

Адрес места работы:

119991, г. Москва Ленинские горы, д.1, стр. 3

МГУ имени М.В. Ломоносова

Тел.: +74959393571; e-mail: dekanat@chem.msu.ru

Лично
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА