

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук

Макеевой Дарьи Андреевны на тему:

«Селективное гидрирование непредельных соединений с использованием палладиевых катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов»

по специальности 1.4.12. Нефтехимия (химические науки)

Диссертационная работа Макеевой Дарьи Андреевны посвящена исследованию каталитического гидрирования непредельных органических соединений в присутствии наночастиц палладия, иммобилизованных в пористые ароматические каркасы. Эффективное проведение реакций гидрирования непредельных углеводородом, таких как ацетилены и диены, представляет собой важную задачу для разработки нефтехимических процессов. Особые требования предъявляются к селективности процесса, что обусловлено необходимостью сохранения углеводородного сырья для последующего использования. **Актуальность работы** обусловлена необходимостью разработки эффективных катализаторов гидрирования. Сложности в проведении реакции связаны с задачей повышения селективности образования промежуточного продукта в последовательном превращении. Это требует реализации оптимальных адсорбционных свойств поверхности катализатора и поиска новых способов их достижения. Дополнительно, катализатор должен быть стабильным и сохранять свои свойства на протяжении нескольких циклов превращения.

Изменение адсорбционных характеристик гетерогенного катализатора может быть достигнута различными способами. Известны подходы, в которых используют биметаллические активные центры, проводят варьирование свойств за счет изменения природы носителя. В представленной диссертационной

работе для создания эффективных катализаторов выбран подход, основанный на стабилизации наноразмерных частиц палладия. Автором выбран интересный тип стабилизации наночастиц за счет иммобилизации в структуре пористых ароматических каркасов. Такой подход существенно отличается от традиционных способов стабилизации наночастиц на поверхности твердого оксидного или углеродного носителя. *Новизна* диссертационной работы Макеевой Д.А. определяется полученными результатами и выявленными зависимостями свойств катализатора (размера частиц активного компонента, электронных характеристик, активности и других) от способа модифицирования пористого ароматического каркаса. Получены *новые* сведения о влиянии размера частиц и структурных характеристик катализатора на активность и селективность.

Полученные в работе результаты, несомненно, представляют *практическую значимость* для современной химической промышленности. Выявленные закономерности могут быть в дальнейшем использованы для разработки методик направленного синтеза гетерогенно-каталитических систем, как в области фундаментальных исследований, так и для практически ориентированных работ.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, обзора литературы, описания методов и методик экспериментов, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 158 страницах машинописного текста, содержит 88 рисунков и 16 таблиц. Список литературы включает 236 наименований.

В разделе «Обзор литературы» подробно проанализированы имеющиеся в литературе сведения об активности наночастиц палладия в селективном гидрировании непредельных соединений. Автором рассмотрены различные типы каталитических систем, от традиционных нанесенных катализаторов до стабилизации небольших индивидуальных кластеров. Отдельная часть посвящена обзору литературы, посвященной применению пористых

органических полимеров для стабилизации наночастиц металлов. В разделе перечислены и *обоснованы* наиболее важные направления для дальнейшей оптимизации каталитических систем и повышения их эффективности.

Глава «Экспериментальная часть» содержит перечисление реактивов, использованных в работе, описание методик синтеза и модифицирования пористых ароматических каркасов, а также методики физико-химических исследований и каталитических испытаний. Представленный в этом разделе материал дает полное представление о ходе выполнения работы, а достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Глава «Результаты и обсуждение» содержит результаты проведенных автором экспериментальных исследований, а также обсуждение полученных данных. Проведено подробное исследование структурных характеристик исходных и модифицированных пористых ароматических каркасов с использованием комплекса физико-химических методов (ИК спектроскопия, ЯМР, низкотемпературная адсорбция азота). В разделе описаны и обсуждаются результаты исследования наночастиц палладия, в том числе влияния обработки пористых ароматических каркасов на характеристики наночастиц. В работе установлено, что размер наночастиц палладия можно варьировать от 2 до 9 нм путем модифицирования ароматической матрицы. Изменение размера частиц активного компонента именно в этом интервале как правило является наиболее важным для изменения каталитических свойств. В работе выявлено, что присутствие частиц размером менее 2 нм обеспечивает низкую селективность по целевому продукту. Обнаружены зависимости конверсии от текстурных характеристик использованного пористого каркаса и размера молекулы субстрата. Получены экспериментальные результаты, показывающие возможность повторного использования синтезированных каталитических систем а реакции гидрирования.

Результаты работы и выводы, перечисленные в главе «Основные результаты и выводы» в достаточной степени обоснованы. Основные результаты прошли обсуждение на российских и международных научных

конференциях. По материалам работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и РИНЦ и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия, и 5 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

По рассматриваемой диссертационной работе Макеевой Дарьи Андреевны можно сделать следующие замечания:

1. При анализе формы изотерм адсорбции/десорбции автор отмечает, что «для всех синтезированных в данной работе каркасов наблюдали открытую петлю гистерезиса вплоть до значения относительного давления, равного 0.00125, что характерно для ряда углеродных материалов и органических полимеров содержащих щелевидные или бутылкообразные поры, в которых десорбция азота протекает не до конца» (Sun J.S., Jing L.P., Tian Y., Sun F., Chen P., Zhu G. Task-specific design of a hierarchical porous aromatic framework as an ultrastable platform for large-sized catalytic active site binding // *Chemical Communications*. – 2018. – Vol. 54, № 13. – P. 1603–1606)

Приведенные автором описания незамкнутой петли гистерезиса и формы пор не совсем корректны. В процитированном литературном источнике изотермы адсорбции/десорбции не являются разомкнутыми, хотя ветви адсорбции и десорбции действительно не совпадают в области низких давлений. Несомненно, вопрос незамкнутого гистерезиса является не простым. Полученная автором в работе форма изотерм характерна для ультрамикропористых материалов, в которых размер пор сравним с размерами молекулы азота. В этом случае заполнение пор оказывается затрудненным и времени измерения оказывается недостаточным для достижения адсорбционного равновесия.

2. При разложении спектров РФЭС сильно меняется полуширина линий, отвечающих различным состояниям азота. Большие величины полуширины не имеют физического обоснования, к тому же меняются от образца к образцу. Все компоненты в спектре азота должны быть примерно одинаковы, а не так сильно отличаться. При разложении спектров на компоненты следовало бы ограничить значение полуширины.
3. Было бы целесообразно сравнить зависимости конверсия – селективность. Автор оперирует заполнением поверхности и эти сведения по сравнению селективности при одинаковом значении конверсии, вероятно, дали бы дополнительные сведения о заполнении и изменении заполнения поверхности катализатора
4. В работе не указано количество частиц, учтенное для построения распределения по размерам и расчета среднего размера. Вероятно, средний размер рассчитывали как среднее по количеству частиц, это также следовало бы указать в работе.
5. Из текста работы неясно, чем обусловлен выбор 15 или 30 мин для расчета TOF. Почему для сравнения активности выбрано именно это время?
6. В работе используются сокращения на двух языках. Лучше приводить сокращения единообразно на том языке, на котором написан текст, особенно при наличии устоявшихся сокращений.
7. Нет ссылки на программу ImageJ. Программа бесплатная, но на своем сайте авторы программы указали несколько ссылок, которые просят указывать при использовании их программы. Например, Schneider C. A., Rasband W. S., Eliceiri K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis// Nature Methods. 2012. V.9. P.671. <http://dx.doi.org/10.1038/nmeth.2089>
8. В тексте работы встречаются неточности:

- a. «РФЭС – рентгеновская фото-эмиссионная спектроскопия» РФЭС - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- b. «EXAFS – протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения»: если речь идет о методе, что лучше писать «EXAFS-спектроскопия»
- c. На Рис. 83 и 86 непонятно, к какой из осей какие значения относятся.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общее хорошее впечатление о работе.

Диссертационная работа Макеевой Дарьи Андреевны является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с проблемой получения эффективных катализаторов селективного гидрирования ацетиленов и диенов, которые были решены в ходе проводимого исследования, несомненно, имеют важное значение для развития нефтехимической отрасли.

Диссертационная работа «Селективное гидрирование непредельных соединений с использованием палладиевых катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов» Макеевой Дарьи Андреевны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.12. Нефтехимия (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, и оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Макеева Дарья Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия (химические науки).

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, доцент,

доцент кафедры физической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Голубина Елена Владимировна

Дата: 30.08.2023

Контактные данные:

Рабочий тел.: 8(495) 939-33-37, рабочий e-mail: golubina@kge.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.15 – Кинетика и катализ

Адрес места работы:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет.

8(495) 939-33-37, e-mail: golubina@kge.msu.ru

Личную подпись *Голубина Е.В.*
ЗАВЕРЯЮ:
Нач. отдела делопроизводства
химического факультета ИГУ

Паланская В