

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата 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)

Получение и очистка олефинов от ацетиленовых углеводородов является важной задачей современной нефтехимии, которая в настоящее время решается как использованием физических способов разделения, в том числе мембранного разделения и низкотемпературной ректификации, так и каталитическим гидрированием ацетиленовых соединений до олефинов или насыщенных углеводородов. При этом широко используемые катализаторы типа Ni-Ренея и катализатора Линдлара не обеспечивают как высокой стабильности, так и высокой селективности в процессах гидрирования ацетиленовых углеводородов, в связи с чем разработка новых катализаторов для повышения эффективности протекания вышеуказанных процессов является актуальной. Несмотря на достаточно глубокую изученность темы и наличие большого количества катализаторов и других технических решений для вышеуказанного процесса, создание новых каталитических систем с улучшенными свойствами представляет значительный научный интерес. Пористые ароматические каркасы с нанесенными металлами являются одними из наиболее перспективных материалов в связи с возможностью одновременного протекания адсорбционных и каталитических процессов с образованием продуктов химических превращений. Все это обуславливает актуальность и перспективность проведенных диссертантом исследований.

Диссертационное исследование Макеевой Дарьи Андреевны находится в тренде современных химических исследований и заключается в разработке катализаторов на основе наночастиц палладия, иммобилизованных в структуру пористых ароматических каркасов, модифицированных азотсодержащими функциональными группами для гидрирования ацетиленовых углеводородов. Для выполнения поставленной цели были успешно решены задачи аналитического, теоретического и прикладного планов: выявлена оптимальная морфология адсорбционно-каталитических систем на основе

пористых ароматических каркасов; установлены оптимальные параметры их синтеза; оценено влияние их состава на активность в процессе каталитического гидрирования модельных ацетиленовых соединений.

Научная новизна выполненного исследования заключается в разработке новых методов синтеза пористых ароматических каркасов, модифицированных азотсодержащими функциональными группами. Впервые исследована зависимость текстурных характеристик пористых ароматических каркасов (удельная площадь поверхности, объем пор, распределение пор по размерам) от выбранного способа модификации: пост-, пре- или комбинации двух методов синтеза. Показано, что структура материала и тип функциональных групп определяют морфологию наночастиц палладия наряду с электронными характеристиками их поверхности, способствуют их стабилизации и регулярному распределению в порах материала.

В качестве теоретической значимости можно отметить, что структура носителя и природа функциональных групп определяют морфологию формирующихся наночастиц палладия и существенно влияют на активность и селективность каталитических систем в гидрировании ацетиленовых и диеновых субстратов.

Работа построена традиционным образом, состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка литературы. Текст изложен на 158 страницах, включает 88 рисунков и 16 таблиц, список литературы содержит 136 наименований использованных источников.

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

В главе «Обзор литературы» приведен анализ источников информации по рассматриваемой проблеме. Проведенный обзор достаточно широк, и он доказывает необходимость разработки новых каталитических систем для гидрирования ацетиленовых соединений.

В экспериментальной части приведены основные методы и методики проводимых исследований, включая методики получения и модификации каталитических материалов для каталитического гидрирования ацетиленовых соединений, методики гидрирования модельных субстратов, методики используемых физико-химических исследований.

В главе «Обсуждение результатов» содержатся основные результаты проведенной научно-исследовательской работы, в ходе которой установлено, что что

характер распределения и средний размер образующихся частиц зависят от стратегии модификации каркаса. Так, для катализаторов Pd-PAF-20-NH₂-пост и Pd-PAF-30-NH₂-пост распределение близко к нормальному с максимумами при 2.9 и 3.5 нм, в то время как Pd-PAF-20-NH₂-пре и Pd-PAF-30-NH₂-пре описываются гамма-распределениями с максимумами при 2.6 и 4 нм, соответственно. Для палладиевых катализаторов на основе серии пре-/пост- было характерно наибольшее соотношение N/Pd и наибольшая доля частиц размером менее 2 нм. На примере данных систем показано, что пропитка материалов более концентрированным раствором ацетата палладия ведёт к росту доли как ультрамалых (менее 2 нм) частиц в порах, так и крупных (4-6 нм) частиц на поверхности носителя. Для катализаторов на основе каркасов, модифицированных фрагментами диэтанолamina, средний размер частиц определяло поколение заместителя: для Pd-PAF-20-G0-OH и Pd-PAF-30-G0-OH он составил 3 нм, для Pd-PAF-20-G1-OH и Pd-PAF-30-G1-OH – 6 нм и 9 нм, соответственно. Установлено, что высокая доля частиц размером менее 2 нм и структурные ограничения каркасов в случае серии пре-/пост- определяли высокую активность и низкую селективность данных катализаторов в гидрировании диенов и октина-4. Для терминальных алкинов (гексин-1, октин-1, фенилацетилен) была характерна обратная закономерность – активность катализаторов была значительно ниже, но селективность по моноенам превышала 90%. Показано, что активность и селективность катализаторов на основе материалов, модифицированных фрагментами диэтанолamina, были обусловлены поколением заместителя. Катализатор Pd-PAF-20-G0-OH был наиболее активен в гидрировании гексина-1 (TOF ≈ 100 тыс. ч⁻¹, селективность 96%), в то время как Pd-PAF-30-G0-OH был активен в гидрировании C8-субстратов с селективностью по моноенам более 95% (TOF более 100 тыс. ч⁻¹). Катализаторы Pd-PAF-20-G1-OH и Pd-PAF-30-G1-OH демонстрировали активность только в гидрировании гексина-1.

В выводах подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских съездах, симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 9 печатных работ, в том числе 4 статьи в журналах, включенных в международные базы данных, и в изданиях из перечня, рекомендованного ученым советом Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Содержание опубликованных работ в полной мере отражает сущность проведенных исследований, а результаты проделанной работы отражены в автореферате.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

- 1) Чем обусловлено проведение экспериментов по гидрированию модельных ацетиленовых соединений с использованием только монометаллических катализаторов?
- 2) Как изменились кислотно-основные свойства поверхности используемых каталитических систем после проведения реакции?
- 3) Какова дисперсность распределения Pd по поверхности исследуемых материалов?
- 4) Какова ошибка определения концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции в проводимых экспериментах?
- 5) Для более точной конкретизации влияния ароматических каркасов на процесс гидрирования ацетиленовых соединений было бы целесообразно включить в работу исследования по определению энергии адсорбции реагирующих веществ на поверхности исследуемых систем.

Приведенные замечания не снижают общую высокую оценку диссертационной работы. Диссертация Макеевой Дарьи Андреевны является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с проблемой разработки новых способов получения модифицированных каталитических систем гидрирования ацетиленовых и диеновых соединений с выявлением закономерностей их превращения в зависимости от природы носителя, которые были решены в ходе проведенного исследования, несомненно, имеют важное значение для развития нефтехимической отрасли.

Диссертация «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. 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:

доктор химических наук, профессор,
профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации Химико-технологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной технической университет»

Сульман Михаил Геннадьевич

Дата:

25.08.2023

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7(482)278-93-17, рабочий e-mail: science@science.tver.ru Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.04 – «Физическая химия»

Адрес места работы: 170026, г. Тверь, набережная Афанасия Никитина, д. 22; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственной технической университет», Химико-технологический факультет.

Тел.: +7(482)278-93-17, e-mail: science@science.tver.ru

Подпись сотрудника ФГБОУ ВО ТвГТУ Сульмана М.Г. удостоверяю:

Ученый секретарь Ученого совета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной технической университет»

д.т.н. проф. Болотов А.Н.