

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук **Баженовой Марии Александровны** на тему:

"Гидрооблагораживание компонентов лигнинной бионефти на гетерогенных катализаторах на основе пористых ароматических каркасов"

по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Создание современных технологий получения углеводородов и ценных продуктов основного и нефтехимического синтеза из возобновляемого сырья является важной научной и технической задачей, включающей необходимость всестороннего практического и теоретического изучения особенностей современной нефтехимии, химической технологии и катализа. На текущем этапе развития нефтехимии вопросам изучения облагораживания лигнинсодержащих жидкостей посвящено достаточно большое количество работ, однако, многие аспекты этого процесса остаются недостаточно исследованными и требуют дополнительного изучения.

Диссертационное исследование Баженовой Марии Александровны является актуальным, соответствует современным тенденциям развития химической технологии и заключается в выявлении фундаментальных основ трансформации лигнинсодержащей бионефти на гетерогенных катализаторах, синтезированных путем иммобилизации наночастиц переходных металлов (Pt, Pd, Ru) в пористый ароматический каркас методом пропитки. Для достижения поставленной цели были успешно решены задачи аналитического, теоретического и прикладного плана, в частности, оптимизированы свойства катализатора за счет введения в состав носителя активных групп (SO_3H , NH_2 , TEA), выявлены методы регулирования условий синтеза катализатора с целью направленного создания наночастиц переходных металлов требуемой морфологии, определены методы управления степенью взаимодействия каталитически активного металла с носителем путем модификации состава катализатора.

Научная новизна выполненного исследования заключается в том, что в работе впервые установлено протекание процессов алкилирования спиртами

ароматических субстратов в ходе их гидродеоксигенации в присутствии катализаторов на основе пористых ароматических каркасов, содержащих в структуре сульфогруппы. Кроме того, показана возможность получения углеводородов нафтенового ряда при переработке компонентов лигнинной бионефти, а также достигнута высокая стабильность применяемых катализаторов.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученных результатов для создания современных технологий гидродеоксигенирования компонентов бионефти.

В качестве теоретической значимости можно отметить важность полученных закономерностей взаимодействия в системе "металл – ароматический каркас – носитель" для становления теоретической базы каталитических превращений.

Работа построена традиционным образом, состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Текст изложен на 142 страницах, включает 68 рисунков и 24 таблицы, список литературы содержит 228 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 литературы показывает необходимость развития каталитических процессов деоксигенации бионефти с использованием переходных металлов.

Во второй главе «Экспериментальная часть» проведено детальное обсуждение путей и способов формирования наночастиц Pt, Pd, Ru на ароматических пористых каркасах. Все реакции гидрирования-деоксигенации проводили в стальном автоклаве, продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе «Hewlett-Packard» с пламенно-ионизационным детектором и колонкой. В качестве газа-носителя использовали гелий при постоянном давлении 1.5 атм.

В главе «Обсуждение результатов» описаны основные результаты изучения каталитических свойств синтезированных наночастиц Pt, Pd, Ru, нанесенных на пористый ароматический каркас в модельных реакциях деоксегенации компонентов бионефти. Показано, что активность катализаторов на основе сульфированных носителей и состав продуктов в реакциях с ними зависят от расположения наночастиц металлов относительно сульфогрупп, что определяется методикой нанесения металла. В том случае, когда наночастицы металла расположены преимущественно не в порах носителя, а на поверхности его зёрен, катализаторы проявляют крайне высокую активность в гидродеоксигенации благодаря отсутствию стерических препятствий для диффузии молекул субстрата к поверхности наночастиц металла и далее к сульфогруппам. В то же время, при иммобилизации наночастиц металла в поры носителей (особенно в случае использования носителей с большим содержанием сульфогрупп) диффузионные ограничения могут привести к потере активности катализатора гидрирования вплоть до его полной деактивации. Установлено, что введение слишком большого количества металла в поры носителя способно заблокировать подход молекул субстратов к сульфогруппам, в результате чего они перестают участвовать в превращении молекул субстратов, а состав продуктов превращения становится аналогичен тому, который образуется на катализаторах на основе немодифицированных носителей. Поэтому для обеспечения протекания как процессов гидрирования, так и кислотно-катализируемых процессов дегидратации и алкилирования катализаторы на основе иммобилизованных в поры носителей наночастиц должны обладать оптимальным соотношением между содержанием металла и сульфогрупп с учетом особенностей размера и строения пор в структуре носителя.

В заключении подчеркнута новизна диссертационного исследования, а также его теоретическая и практическая значимость. Основные научные положения работы докладывались на международных и российских конференциях. По результатам исследований опубликовано 11 печатных работ, в том числе 7 статей 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) Рассматривал ли автор исследования возможности восстановления активности синтезированных каталитических систем после проведения реакции и их повторного использования в последующих реакционных циклах?

2) В структуру исследования процессов каталитической деоксигенации было бы уместно включить варьирование концентраций субстрата, катализатора и параметров давления в связи с тем, что оптимальные условия изучаемых реакций не всегда могут соответствовать литературным данным.

3) Насколько устойчивыми, по мнению автора, могут считаться активные группы, используемые для модификации носителя, в условиях проведения изучаемых реакций (т.е. при высоких значениях температуры и давления)?

4) Как автор диссертационного исследования видит возможность распространения полученных результатов на катализаторы с другими металлами?

5) Было бы уместно включить в текст работы отдельные выводы по главам.

Указанные вопросы и замечания носят дискуссионный характер, не затрагивают существа работы и основных выводов. Считаю, что диссертация Баженовой Марии Александровны является законченной научно-квалификационной работой, а поставленные в работе задачи, связанные с проблемой изучения каталитических систем в процессе деоксигенации бионефти, были успешно решены в ходе проведенного исследования и, несомненно, имеют важное значение для планомерного развития нефтехимии.

Таким образом, диссертация Баженовой Марии Александровны «Гидрооблагораживание компонентов лигнинной бионефти на гетерогенных катализаторах на основе пористых ароматических каркасов» отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует 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 Баженова Мария Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

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

Сульман Михаил Геннадьевич

подпись

Дата: 05.02.2025

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7(4822) 78-93-17; рабочий e-mail: science@science.tver.ru.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.04 – «Физическая химия» (химические науки)

Адрес места работы: 170026, г. Тверь, набережная Афанасия Никитина, д. 22;
ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Химико-технологический факультет. Тел.: +7 (4822) 78-82-88, e-mail: htf.dekanat@mail.ru

Подпись Сульмана М.Г. заверяю:

Ученый секретарь ученого совета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» подпись, печать д.т.н., проф. А.Н. Болотов