

## 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»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Переработка биомассы в компоненты моторных топлив является востребованной задачей нефтехимической промышленности. Актуальность тематики обусловлена современными тенденциями к снижению использования ископаемых ресурсов. Поиск процессов с привлечением альтернативных источников углеводородного сырья ставит перед исследователями сложную научно-техническую задачу.

Перспективным источником углеводородного сырья является биомасса. Ее преимуществом служит наличие готовых углеводородных фрагментов. В то же время наличие кислородсодержащих групп приводит к высокой кислотности пиролизной бионефти, и, как следствие, склонности к полимеризации. В связи с этим актуальной задачей является снижение содержания кислорода и повышения доли водорода в сырье путем каталитического гидрооблагораживания исходной бионефти. Этот процесс заключается в проведении гидродеоксигенации для получения компонентов топлив и ценных ароматических соединений. Проведение реакции при повышенном давлении снижает вклад процессов коксообразования, предотвращая катализатор от дезактивации. Природа используемых катализаторов может существенно влиять на конечный состав смеси. Как известно, свойства активной поверхности гетерогенных катализаторов зависят от многих факторов, например размера частиц активного компонента, способ его приготовления, возможность влияния на силу

взаимодействия нанесенного компонента с носителем. В связи с этим тематика диссертационной работы Баженовой М.А. является актуальной и обоснованной.

В диссертационной работе для создания новых катализаторов процессов гидрирования и гидродеоксигенации соединений лигнинной бионефти выбран путь иммобилизации наночастиц палладия, платины и рутения в структуре пористых ароматических каркасов. **Новизна** диссертационной работы Баженовой М.А. определяется полученными результатами и выявленными зависимостями свойств катализатора. Получены новые сведения о влиянии сульфо-группы в структуре пористого ароматического каркаса на активность и селективность катализаторов на основе наночастиц благородных металлов.

Полученные в работе результаты, несомненно, представляют **практическую значимость** для современной химической промышленности в области нефтехимии и разработки технологий переработки возобновляемого биосырья. Выявленные закономерности могут быть в дальнейшем использованы для разработки методик синтеза гетерогенно-каталитических систем с целью улучшения качества фракций бионефти.

Материал диссертации изложен на 142 страницах машинописного текста, содержит 68 рисунков и 24 таблицы. Список цитируемой литературы включает 228 наименований. Структура работы традиционная и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение и список цитируемой литературы.

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, изложены цели и поставлены задачи, сформулирована научная новизна, а также практическая значимость результатов исследования.

В разделе «Обзор литературы» приведены сведения о способах получения, составе и свойствах лигнинной бионефти. Проведен анализ имеющихся в литературе сведений о механизме каталитической гидродеоксигенации компонентов лигнинной бионефти, а также о катализаторах на основе благородных и неблагородных металлов. На основании сравнения литературных

данных об активности катализаторов на основе различных металлов (Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Ru и др.) обоснован выбор благородных металлов в качестве активного компонента.

Глава «Экспериментальная часть» содержит полный перечень использованных реактивов, описание методик синтеза пористых ароматических каркасов и катализаторов на их основе, 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.

Из наиболее важных результатов работы можно выделить следующие:

- Выявлена каталитическая активность наночастиц Ru, Pt и Pd, нанесённых на пористые ароматические каркасы, в реакциях гидрирования и гидродеоксигенации целого ряда ароматических кислородсодержащих соединений (гваякола, пирокатехина, вератрола, этил- и пропилгваяколов, эвгенола, 2-метоксигидрохинона, 2,6-диметоксифенола и его 4-метил- и 4-аллил-производных).
- Установлена возможность влияния на каталитическую активность и повышения выхода продуктов деоксигенации посредством модифицирования поверхности пористых ароматических каркасов сульфо-группами. Кроме того, выявлена критическая роль взаимного расположения наночастиц металлов и сульфо-групп на поверхности катализатора.
- Показана возможность применения синтезированных катализаторов для переработки смесей ароматических соединений, близких по составу к реальным образцам лигнинной бioneфти.

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 7 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра РИНЦ «eLibrary Science Index», международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ.

Текст автореферата в полной мере отражает содержание работы.

В качестве замечаний можно выделить следующие:

1. В работе при описании пористой структуры отмечается, что «кривые адсорбции и десорбции не замыкаются даже при давлении  $p/p_0 = 0.05$ , что характерно для материалов с узким устьем входа в поры». Какой размер подразумевается под понятием «узкое устье»?

2. Не совсем понятно распределение наночастиц в структуре катализатора. Если судить по распределению по размерам, частицы размером от 1 – 2 нм и более. В то же время в структуре носителя размер пор существенно меньше, менее 2 нм (Рис.27). Какая доля нанесенного металла находится внутри пор? Как из данных ПЭМ делали вывод, что частицы находятся внутри пор носителя?

3. Как подтверждали структуру и чистоту полученных пористых ароматических каркасов. Сравнение ИК спектров говорит лишь о наличии функциональных групп.

4. Для образца Pd-PAF-30-SO<sub>3</sub>H/7.5 на микрофотографии ПЭМ присутствуют крупные частицы размером около 11-12 нм, а на распределении по размерам максимальный размер 8.3 нм. Хотя далее в тексте отмечено присутствие в образце крупных частиц, но не ясно насколько этих частиц много, ведь их присутствие может сказываться на каталитической активности.

5. Есть вопросы по некоторым терминам:

- Автор оперирует понятием «значение максимума распределения частиц по размерам». Почему брали именно значение максимума, а не среднее значение?
- Использование термина TOF представляется не совсем корректным. Величина, рассчитанная в диссертационной работе, относится к удельной активности. Для оперирования понятием TOF необходимо убедиться, что в каталитическом превращении задействованы все активные центры, а не часть.

6. Снижение активности автор связывает с вымыванием металла из структуры катализатора. Хорошо было бы привести распределения частиц по размерам после каталитических испытаний. Это позволило бы определить есть ли также вклад агрегации в снижение активности.

7. Поскольку кислотные центры модифицированных пористых ароматических каркасов оказываются вовлеченными в каталитическую активность, возникает вопрос, проявляют ли они собственную активность, без нанесенных наночастиц металлов.

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

Диссертация Баженовой Марии Александровны является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с проблемой разработки катализаторов процессов повышения качества лигнинной бионефти, которые были решены в ходе проводимого исследования, несомненно, имеют важное значение для развития нефтехимии.

Диссертация «Гидрооблагораживание компонентов лигнинной бионефти на гетерогенных катализаторах на основе пористых ароматических каркасов» Баженовой Марии Александровны 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, доцент,  
доцент кафедры физической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Голубина Елена Владимировна

*11.03.2025*

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7(495)939-33-37, рабочий e-mail: golubina@kge.msu.ru.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

1.4.14. Кинетика и катализ (химические науки)

Адрес места работы: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова». Тел. +7 (495) 939-35-71, e-mail: dekanat@chem.msu.ru

