

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук

Маховой Виктории Александровны

на тему: «**Окисление углеводородов различных классов на**

катализаторах на основе пористых ароматических каркасов»

по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Окислительные процессы играют ведущую роль в современной химической и нефтехимической технологии. Они позволяют преобразовывать относительно доступное сырьё в востребованные высокомаржинальные продукты. Зачастую традиционные процессы окисления сопряжены с ограниченной селективностью по целевым продуктам и использованием реагентов, делающих процессы более затруднительными с технологической точки зрения и неблагоприятными для экологии. Поэтому поиск альтернативных подходов, ориентированных на снижение энергоёмкости и повышение экологической безопасности на сегодняшний день является весьма актуальной задачей.

В представленной работе предлагается использовать пористые ароматические каркасы в качестве носителей для создания на их основе гетерогенных катализаторов окислительных процессов. Полимерные ароматические каркасы обладают весьма развитой площадью поверхности, а также высокой физико-химической стабильностью. Данные характеристики важны при разработке гетерогенных катализаторов с высокой каталитической эффективностью и возможностью вторичной переработки. Поэтому исследование Маховой В.А. представляется **актуальным** как в рамках фундаментальных исследований в области катализа, так и для задач прикладной нефтехимии.

Структура представленной работы состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и библиографического списка.

Во *введении* обосновывается актуальность выбранной темы, сформулированы цель и основные задачи исследования. Представлены Положения, вынесенные на защиту, которые в полной мере отражают содержание диссертации. Существенный объём экспериментального материала, на котором они основаны, а также корректная интерпретация данных с применением современных физико-химических методов анализа подтверждают достоверность полученных результатов.

В разделе «*Обзор литературы*» описаны механистические особенности реакций окисления в зависимости от природы металла и выбранных условий процесса. Рассмотрены современные подходы к созданию гетерогенных катализаторов для окисления алкилароматических соединений и эпоксидирования олефинов, что позволило показать перспективность дальнейших исследований в данном направлении, включая использование пористых ароматических каркасов в качестве основы для каталитических систем.

Экспериментальная часть содержит описание методик синтеза и модификации пористых ароматических каркасов и разработанных на их основе каталитических систем, а также сведения о применённых методах физико-химической характеристики и условиях проведения каталитических экспериментов и анализа получаемых продуктов реакции.

В разделе «*Обсуждение результатов*» приведено последовательное рассмотрение этапов исследования. Были синтезированы молибден- и вольфрамсодержащие катализаторы как на основе исходного полимера, так и на основе его функционализированных производных. Дополнительно изучено карбоксилирование эпоксидов с применением систем, модифицированных четвертичными аммонийными солями. Рассмотрена возможность использования полученных материалов в tandemных процессах эпоксидирования олефинов и последующего карбоксилирования эпоксидов. Кроме того, разработаны медь- и железосодержащие катализаторы для

окисления алкилароматических соединений с участием пористых ароматических каркасов, содержащих катионообменные группы.

Одной из сильных сторон представленной работы является применение широкого спектра современных физико-химических методов анализа полученных образцов каталитических систем. Выполнена большая систематическая работа по синтезу различных каталитических систем и проведены серии экспериментальных исследований с использованием полученных катализаторов. Представленные результаты и их обсуждение позволяет проследить взаимосвязь структуры катализаторов с их активностью и селективностью.

По работе есть несколько комментариев:

Обзор литературы:

1. В обзоре литературы представлен достаточно обширный анализ каталитических систем окисления различных углеродсодержащих веществ, проведен их анализ эффективности, а также описано достаточно много методик по модернизации данных систем с целью увеличения эффективности и селективности рассматриваемых катализаторов. При этом достаточно скудно представлены выводы по проделанному обзору литературы. В заключении слабо отражено почему были выбраны именно пористые ароматических каркасы в качестве носителя катализатора и почему их модификация производилась именно выбранными функциональными группами.

Экспериментальная часть:

2. Почему при синтезе PAF-30-CH₂Cl использовали два метода?
3. Почему при синтезе материала PAF-30-NO₂ масса катализатора увеличивается, в то время как при синтезе остальных катализаторов она уменьшалась?
4. Почему в Таблице 4. Текстуальные характеристики и содержание металлов для материала PAF-30 и катализаторов на его основе [193,208] указаны ссылки

на сторонние работы? Соискатель не исследовал текстурные характеристики и содержание металлов в полученных W и Mo содержащих катализаторов?

5. Из каких соображений выбирался объем растворителя?

Обсуждение результатов:

6. Изучение влияние мольного соотношения ТБГП к циклогексену, катализатор Mo/PAF-30. Предположение о снижении конверсии циклогексена при увеличении соотношения ТБГП/циклогексен: «...предположительно связано с адсорбцией кислородсодержащих соединений, в особенности воды, содержащейся в растворе окислителя, на поверхности катализатора частиц молибдена, что приводит к дальнейшей дезактивации катализатора...». Как объяснить незначительное снижение конверсии при более низкой загрузке катализатора рис. 73б?

7. Кинетические кривые реакции эпоксидирования циклогексена трет-бутилгидропероксидом при различных температурах (рис. 74.). Выдвинуто предположение, что «В ходе реакции протекает как окисление субстрата, так и вымывание металла под действием окислителя и присутствующей в системе воды». То есть в ходе процесса происходит перераспределение скоростей вымывания металла катализатора водой окислителя и окислением субстрата? Было бы интересно посмотреть кинетические кривые для соотношения ТБГП: циклогексен = 1:0,5 и 1:3.

8. Там же выдвинуто предположение: «В начале реакции происходит окисление поверхности наночастиц молибдена, в результате чего образуются активные центры катализатора», а дробная подача окислителя не позволит снизить вклад процесса вымывания?

9. Рисунок 82. Чему соответствует пик при 64 м.д.?

10. Рисунок 96. Чему соответствуют пики при 2350 см⁻¹?

11. Рисунок 98. Не указаны условия процесса циклоприсоединения CO₂ к эпихлоргидрину. Процесс без катализатора проводился в отличных от оптимальных условий реакции циклоприсоединения CO₂, которые были определены после?

Представленные замечания носят частный характер и не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку диссертационной работы.

Автореферат и публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК, индексированных в Scopus и/или Web of Science, полностью соответствует содержанию диссертации, в них изложены основные положения диссертационной работы, которые предоставляют полную информацию об обоснованности защищаемых положений. По содержанию и оформлению диссертация соответствует всем требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация Маховой Виктории Александровны представляет собой цельную и завершённую научно-квалификационную работу. В ней успешно решены задачи, направленные на разработку и исследование новых гетерогенных катализаторов окисления углеводородов на основе пористых ароматических каркасов. Полученные результаты имеют существенное значение для развития нефтехимии и подтверждают актуальность проведённого исследования.

Диссертация «Окисление углеводородов различных классов на катализаторах на основе пористых ароматических каркасов» Маховой Виктории Александровны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.12. Нефтехимия (химические науки), 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 М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Махова Виктория Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,

старший научный сотрудник лаборатории окисления углеводородов
Отдела горения и взрыва Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической
физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Никитин Алексей Витальевич

Дата: 19.09.2025

Контактные данные:

рабочий тел.: +7 (495) 939-72-87;

рабочий e-mail: alexey.nikitin@chph.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 02.00.15 – «Кинетика и катализ» (химические науки)

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4;

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.
Семенова Российской академии наук (ФГБУН ФИЦ ХФ РАН).

Тел.: +7 (495) 939-72-87; e-mail: alexey.nikitin@chph.ras.ru

Подпись сотрудника ФГБУН ФИЦ ХФ РАН Никитина А.В. удостоверяю:

Ученый секретарь,

кандидат физико-математических наук

М.Г. Михалёва