

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Аксенова Ивана Андреевича
«Наноструктурированные катализаторы селективного гидрирования
ацетиленовых и диеновых углеводородов»,
представляемую на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.13 – нефтехимия

Актуальность поставленной и решаемой в диссертационной работе Аксенова И.А. задачи не вызывает сомнений.

Производство легких олефинов пиролизом является крупнотоннажным процессом в современной нефтехимии. Наряду с целевым продуктом образуются ацетиленовые и диеновые углеводороды, которые необходимо селективно удалять при получении фракций, идущих на полимеризацию, поскольку эти углеводороды способны отравлять катализаторы данного процесса. Наиболее экономически выгодным является их селективное гидрирование до олефинов. В промышленности для этих целей используются катализаторы, содержащие в качестве активного компонента платиновые металлы. Однако данные катализаторы обладают рядом недостатков. Относительно высокое содержание драгоценного металла и часто ограниченная доступность активной фазы из-за особенностей носителя влекут за собой высокую стоимость катализатора и большой расход драгоценного металла. В промышленности подобные катализаторы получают методом пропитки, в котором существуют определенные трудности варьирования размеров частиц и содержания активного компонента без уменьшения активности катализатора. Таким образом, постановка диссертационной работы И.А. Аксенова, посвященной разработке катализаторов с ультрамалым содержанием активного компонента и узким распределением частиц по размерам, является актуальной и с практической точки зрения.

Структура работы. Диссертационная работа И.А. Аксенова хорошо структурирована. Она состоит из введения, трех глав (обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части), выводов, списка цитируемой литературы (176 источников). Она изложена на 150 страницах и включает 82 рисунка и 29 таблиц.

Во введении автор обосновывает актуальность темы и указывает основные направления исследования.

В обзоре литературы автор приводит имеющиеся в мировой литературе сведения о нанесенных катализаторах и методах их синтеза; различных типах носителей для

нанесенных катализаторов. Автор рассматривает конкретные примеры катализаторов и различных факторов, играющих роль в селективном гидрировании.

В обсуждении результатов приведены результаты исследования палладиевых и палладий-серебряных катализаторов, полученных методом лазерной абляции и палладиевых катализаторов, полученных с использованием в качестве носителя мезопористого полимера. Большое внимание уделено исследованию влияния размеров получаемых частиц на каталитическую активность в гидрировании различных субстратов.

Из наиболее интересных и **новых** результатов следует отметить:

1. Автором получены нанесенные палладиевые и палладий-серебряные катализаторы с узким распределением частиц металла по размерам, которые оказались высокоактивными и селективными в гидрировании фенилацетилена и диенов.
2. Полученные методом лазерной абляции палладий-серебряные катализаторы проявили практически 100% селективность по стиrolу в гидрировании фенилацетилена и практически 100% селективность по олефинам в гидрировании изопрена.
3. Получены палладиевые катализаторы на основе мезопористых полимеров, которые проявили близкую к 100% селективность по стиrolу и олефинам в гидрировании фенилацетилена и диенов, что значительно выше, чем у коммерчески доступного Pd/C.

В экспериментальной части автор подробно описывает аппаратуру и методологию синтеза катализаторов с помощью лазерной абляции, методики синтеза мезопористых носителей и катализаторов на их основе. В разделе также приведены методика и данные экспериментов по гидрированию субстратов.

Тем не менее, по диссертационной работе возникает ряд **замечаний**.

- Было бы более корректно сравнить палладиевые катализаторы, полученные методом лазерной абляции и методом пропитки.
- Автор обосновывает повышение каталитической активности катализаторов на углеродной ткани, содержащей диоксид кремния на поверхности, с образованием силицидов палладия. Однако не объясняет, почему образуются силициды палладия и каков возможный механизм влияния силицидов на каталитическую активность.
- В работе приведены данные по гидрированию смеси фенилацетилена (85%) и стиrolа (15%). Однако смесь, приближенная к промышленной, содержит гораздо меньше стиrolа. Поэтому для модельной смеси содержание стиrolа следовало бы уменьшить до 1-2%.

- Не проведены исследования кинетики реакции в присутствии новых катализаторов, что могло бы дать интересную информацию о механизме реакции.

Замечания оформительского характера:

- В обсуждении результатов даны многочисленные ссылки на таблицы и рисунки, находящиеся в экспериментальной части. Для удобства автору следовало бы часть результатов, приведенных в экспериментальной части, перенести в обсуждение результатов.

Замечания к автореферату:

- Сноски к таблице 3 следовало бы оформить непосредственно под таблицей.

Тем не менее, высказанные замечания не влияют на высокую оценку выполненной работы.

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в российском и зарубежном журналах и 6 тезисов докладов. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Диссертационная работа Аксенова И.А. по объему экспериментальной работы, научной новизне и практической значимости отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК

Исходя из вышеизложенного можно заключить, что диссертация Аксенова И.А. «Наноструктурированные катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 02.00.13 – нефтехимия и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, Аксенов Иван Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия.

Профессор кафедры физической химии
профессор, доктор химических наук

Беренблум Анатолий Семенович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова», 119571 Москва, проспект Вернадского 86, тел.: +7 (495) 434-74-44.

Подпись

А.С. Беренблума

УДОСТОВЕРЯЮ

Ученый секретарь

МИТХТ им. М.В. Ломоносова



А.С. Беренблума