

## ОТЗЫВ

Официального оппонента к.х.н., с.н.с. Исаевой Веры Ильиничны на диссертационную работу Аксенова Ивана Андреевича «Наноструктурированные катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия» в диссертационный совет Д 501.001.97 при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова.

Актуальность темы. Селективное гидрирование полиненасыщенных соединений является областью пристального внимания исследователей, начиная с 60<sup>х</sup> гг, однако интерес к этому направлению не снижается, что обусловлено задачами повышения эффективности катализаторов, а также понимания факторов, определяющих селективность процесса. Примером является парциальное гидрирование полиненасыщенных соединений, например, диеновых и ацетиленовых производных с получением моноенов. В промышленном масштабе стадия каталитического гидрирования ацетиленовых соединений является составной частью процессов гидроочистки - удаления примесей ацетиленов и диенов из олефинов из продуктов (алкенов) при процессах полимеризации. Например, присутствие фенилацетилена при производстве полистирола оказывает негативный эффект на катализатор полимеризации, поэтому предельно допустимый уровень его содержания в полимере составляет менее 10 ppm.

Парциальное жидкофазное гидрирование диеновых и ацетиленовых производных, как путь синтеза алкенов, широко используется как в лабораторной практике, так и в тонком органическом синтезе.

Значительное число работ, относящихся к проблеме парциального гидрирования алкинов связано с изучением роли различных факторов, таких как параметры процесса, дисперсность металла, отложение углерода на поверхности катализатора, промоторы и т. д. на хемо- и стереоселективность этого процесса. В сложившейся ситуации разработка новых подходов к синтезу катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов, несомненно, является практически важной задачей.

Что касается разработки эффективных гетерогенных систем, ускоряющих реакцию парциального гидрирования, известно, что системы на основе наночастиц металлов являются активными и селективными катализаторами для различных процессов. Однако практическое их применение затрудняет лабильность активных частиц. В гетерогенном катализе агломерацию наночастиц до и после каталитической реакции можно избежать путем их закрепления на соответствующем носителе. Взаимодействие носителя с активной фазой играет ключевую роль, определяющую каталитические свойства гетерогенной системы. В этой связи, эффективными подходами к синтезу гетерогенных катализаторов является создание новых носителей и разработка новых методов закрепления и стабилизации активной фазы – наночастиц металлов.

Таким образом, цель диссертационной работы Аксенова И. А. - синтез наноструктурированных катализаторов на основе Pd и Ag с ультранизким содержанием металлов с помощью метода лазерной абляции, синтез Pd катализаторов на основе мезопористых полимеров, а также оценка активности и селективности полученных катализаторов в гидрировании диеновых и ацетиленовых углеводородов - представляется чрезвычайно актуальной.

**Формальные признаки диссертации.** Представленная автором диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ.

Структура и объем диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к квалификационным работам. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включает введение, 4 главы: литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и библиографию, включающую 176 наименований литературных источников. Диссертация содержит 82 рисунка и 29 таблиц.

**Анализ содержания диссертационной работы.** В первой главе - **Во введении** - обоснована актуальность темы выполненной работы и сформулированы цели исследования. Во второй главе - **литературном обзоре** - диссертационной работы приведены сведения об основных закономерностях и механизме парциального гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов каталитических реакций, а также о составе получаемых продуктов. В **третьей главе** (Результаты и обсуждение) изложены экспериментальные результаты и их обсуждение. **Четвертая глава** (Экспериментальная часть) посвящена описанию методик приготовления исследуемых катализаторов, методов их исследования, а также методик каталитических экспериментов.

Для решения поставленных в диссертационной работе задач В исследовании, проведенном Аксеновым И.А., были применены оригинальные подходы к созданию нанесенных палладийсодержащих катализаторов реакции парциального гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов. Первый подход основан на использовании метода лазерной абляции для синтеза корочковых катализаторов с ультранизким содержанием драгоценного металла. Второй подход основан на использовании в качестве носителя и стабилизатора наночастиц мезопористого полимера, позволяющего контролировать размеры частиц активной фазы в процессе синтеза каталитической системы.

К наиболее важным результатам диссертационной работы, которые имеют существенное значение для теории и практики приготовления новых каталитических систем в процессах парциального селективного

гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов, можно отнести следующие:

1. Несомненно, заслуживает внимания проведенный впервые синтез методом лазерной абляции корочковых катализаторов на углеродном носителе и оксиде алюминия с ультранизким содержанием благородного металла – наночастиц палладия - с высокой дисперсностью и мономодальным распределением по размерам. Синтезированные таким способом катализаторы отличаются высокой активностью и селективностью в исследуемой реакции парциального гидрирования.
2. С помощью метода лазерной абляции синтезированы биметаллические палладий-серебряные катализаторы с ультранизким содержанием палладия (0.004-0.016%) и серебра (0.003-0.011%), при исследовании которых было установлено, что селективность по моноолефинам в гидрировании ацетиленовых и диеновых углеводородов возрастает при увеличении содержания серебра.
3. Синтезированные в ходе выполнения диссертационной работы материалы, представляющие собой наночастицы палладия, нанесенных на мезопористые носители, демонстрируют существенно более высокую каталитическую активность, чем активность коммерчески доступного катализатора (Pd/активированный уголь).
4. Заслугой автора является комплексное исследование текстуры и структурных свойств носителей и активной фазы, а также ее электронного состояния с применением набора современных физико-химических методов: РФЭС, ПЭМ, РФА, ЯМР спектроскопия твердого тела, адсорбционные методы.
5. Что касается фундаментальных аспектов полученных в диссертационной работе результатов, то несомненный интерес представляет обнаруженные в ней для катализаторов на основе мезопористых носителей размерный и молекулярно-ситовые эффекты.

**Достоверность результатов.** Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе Аксенова И.А., получены с применением комплекса современных физико-химических методов, интерпретация и выводы, сделанные на их основе, не вызывают сомнения.

При выполнении диссертационной работы Аксеновым И.А. поставлена и решена актуальная в теоретическом и практическом отношении задача: с применением новых оригинальных подходов разработаны каталитические системы различных типов, представляющие собой корочковые палладийсодержащие и биметаллические палладий-серебросодержащие катализаторы с ультранизким содержанием благородного металла, а также наночастицы палладия, нанесенные на мезопористые носители, которые демонстрируют высокую активность и селективность в реакции парциального жидкофазного гидрирования производных ацетиленовых и диеновых углеводородов.

Рассматриваемая работа, однако, не свободна от некоторых недостатков, некоторые из них перечислены ниже:

**Замечания по работе.**

1. Несколько неудобной является расположение глав диссертации: экспериментальная часть (Глава 4) находится после Главы 3 – Результаты и обсуждение, что затрудняет восприятие этого раздела.
2. Как следует из экспериментальной части диссертации, оценка активности и селективности синтезированных катализаторов проводилась в условиях жидкофазного парциального гидрирования, однако эти условия специально не оговариваются. Например, при чтении автореферата только из подписей к таблицам становится ясно, что речь идет о парциальном гидрировании. Во Введении (Глава 1) обоснование актуальности диссертационной работы дается в основном для промышленных процессов газофазного гидрирования. В Литературном обзоре (Глава 2), в основном, содержатся сведения по парциальному гидрированию в газовой фазе. Было

бы желательно в Литературном обзоре привести данные по селективному жидкофазному гидрированию.

3. Отсутствуют исследования морфологии синтезированных мезопористых носителей. При приготовлении этих носителей на основе мезопористых полимеров не приводятся температуры их термического разложения в условиях статического нагрева при отжиге темплата при температурах выше 350°C. Например, температура разложения фенол-формальдегидных смол составляет 300°C. В этой связи, вероятно, формулировка «Катализаторы на основе мезопористых полимеров» является неточной. Как следует из экспериментальной части, полимеры использовались в качестве темплатов, а также для создания углеродной основы материала, а синтезированные носители представляют собой мезопористые углеродные материалы (текстурные свойства). Действительно, иногда автор называет их так и называет. Такое разночтение затрудняет восприятие работы.

4. Продолжением предыдущего замечания является следующее: в автореферате Раздел 2 озаглавлен «Синтез палладиевых катализаторов на основе мезопористых полимеров», а далее следует предложение: «В работе были синтезированы палладиевые катализаторы на основе мезопористых углеродных материалов».

5. В Подписи к рисунку 4.42. (с. 127, Глава 4, Экспериментальная часть) говорится о «Синтезе азотсодержащих мезопористых полимеров на основе фенол-формальдегидных мономеров». Проводилось ли исследование элементного состава синтезированных мезопористых материалов, например, определялось ли в них содержание азота?

6. Из диссертационной работы не ясно, оценивался кинетический фактор селективности - отношение скоростей гидрирования диена/ацетилена и моноена. Между тем, как этот параметр является весьма важным при

изучении реакции парциального гидрирования диеновых и ацетиленовых соединений.

7. Разделы «Новизна» и «Практическая ценность», прежде всего, в автореферате, заслуживают более четкой формулировки.

8. В работе приводится сравнение активности и селективности синтезированных катализаторов, определенных экспериментальным путем, с этими характеристиками, т.н. «классических» (по определению автора) систем, известных из литературы. Однако, сравнительное тестирование в одинаковых условиях разработанных в ходе выполнения диссертационной работы каталитических систем и известных промышленных катализаторов было бы весьма информативным, и позволило бы оценить реальные перспективы дальнейших НИОКР с использованием каталитических материалов, разработанных автором при выполнении настоящего исследования.

9. Имеется ряд замечаний технического характера – в работе имеются опечатки и стилистические ошибки. Например, в соответствии с правилами русского языка, выражение «самый оптимальный ...» является неудачным. В автореферате отсутствует нумерация страниц. Диссертация отформатирована неполностью,

Отмеченные недостатки не являются, однако, существенными и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

**Заключение.** Анализ в целом диссертации Аксенова И.А., как квалификационной работы, показывает, что в ней на высоком экспериментальном уровне получены новые данные, связанные с решением актуальной и важной в теоретическом и практическом отношении задачи: разработки эффективных наноструктурированных катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов. Рассматриваемая диссертационная работа представляет законченное научное исследование. Автореферат и публикации, в том

числе, в рецензируемых журналах, полностью отражают основные результаты и выводы диссертационной работы.

Диссертационная работа **Аксенова И. А.** по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор – **Аксенов И. А.** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности **02.00.13 – «Нефтехимия».**

Официальный оппонент

К.х.н., с.н.с. ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Исаева Вера Ильинична

Адрес: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: 84991358991

E-mail: [sharf@ioc.ac.ru](mailto:sharf@ioc.ac.ru)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)

Подпись к.х.н., с.н.с. Исаевой В.И. заверяю.

Ученый секретарь ИОХ РАН

К.х.н., с.н.с.

27.11.2014 г.



Коршевец И.К.