

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Онищенко Марии Игоревны «Синтез и свойства Pd-содержащих катализаторов на основе ионных жидкостей, иммобилизованных на мезопористых молекулярных ситах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ в диссертационный совет Д 501.001.90 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова.

Диссертационная работа Онищенко М.И. нацелена на решение важной и актуальной научной и практической задачи – созданию научных подходов к синтезу и применению катализаторов на основе переходных металлов в составе ионных жидкостей, иммобилизованных в мезопористых молекулярно-ситовых носителях. Разработанный автором подход позволяет сочетать уникальные свойства ионных жидкостей, особенности пористой структуры носителей и каталитические свойства высокодисперсных металлических катализаторов.

Диссертационная работа изложена на 108 страницах и включает введение, литературный обзор, описание экспериментальной части, обсуждение полученных результатов, основные результаты и выводы, список сокращений и список литературы из 130 наименований.

Во введении автором обоснована актуальность выполненной работы, сформулированы цели работы, решаемые задачи, степень новизны и практическая значимость. Актуальность работы обусловлена рядом преимуществ, связанных с использованием ионных жидкостей (ИЖ) как уникальной среды для проведения каталитических процессов, так и имеющимися трудностями, связанными с их практическим использованием. ИЖ обладают такими уникальными свойствами, как практически нулевое давление насыщенных паров, термическая стабильность, невоспламеняемость, возможность многократного использования. Благодаря этому их широко применяют и как среды для проведения каталитических процессов, и как собственно каталитические агенты. Варьирование

сочетаний катион-анионных пар позволяет подбирать ИЖ для решения конкретных химических задач.

В то же время, широкое применение ионных жидкостей как растворителей требует их значительных расходов, чему препятствует ограниченный объем их полупромышленного производства и высокая стоимость. Высокая вязкость ИЖ и низкие коэффициенты диффузии растворенных в них реагентов накладывают серьезные ограничения на скорость массопереноса, что может снижать эффективность каталитических систем.

Автором предложен подход, позволяющий преодолеть эти недостатки, заключающийся в иммобилизации ИЖ в пористых материалах с развитой внутренней поверхностью с последующим введением в слой нанесенной ИЖ прекурсора активного компонента гетерогенного катализатора (соли, металлокомплекса), подвергающегося восстановлению. При реализации указанного подхода возможно снижение расхода ИЖ, активного компонента – благородного металла, а также проведение каталитического процесса не в периодическом, а в непрерывном режиме. В результате решается актуальная задача разработки более экологичных каталитических систем.

Содержание работы. В первой части обзора литературы, содержащегося в диссертационной работе, рассмотрены сведения о составе, методах получения, свойствах и областях применения ионных жидкостей, в том числе в катализе. Особое внимание уделено приготовлению и использованию катализаторов на основе сорбентов с иммобилизованной ионной жидкостью. Обсуждено влияние природы носителя на свойства получаемых катализаторов в различных реакциях.

Во второй части литобзора рассматриваются методы синтеза, особенности структуры мезопористых молекулярных сит, а также способы исследования физико-химических свойств этих материалов и катализаторов на их основе, содержащих ионные жидкости.

Третья часть обзора литературы посвящена рассмотрению данных о реакциях гидрирования с участием катализаторов на основе ИЖ, иммобилизованных на мезопористых силикатах.

На основании анализа литературных данных автор обоснованно формулирует задачи и цель диссертационной работы.

В экспериментальной части автор приводит описание процедуры приготовления катализаторов, методов исследования катализаторов и описание методики каталитического эксперимента.

Использование современной аппаратуры и методов исследования – ЯМР-спектроскопии, термодесорбции азота, малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, сканирующей электронной микроскопии, ДСК-ТГ, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-абсорбционной спектроскопии и др. указывают на **достоверность** полученных автором **результатов**.

К сожалению, ни в реферате, ни в диссертации не дана оценка личного вклада автора в получение результатов работы.

В разделе «Результаты и обсуждение» из пяти частей, автор приводит полученные в работе экспериментальные данные и выполняет их детальный анализ с привлечением материала литературных источников.

Автором доказаны состав и строение синтезированных ионных жидкостей и носителей, реализована процедура нанесения ионных жидкостей на носители и охарактеризованы свойства полученных материалов. В результате автором показано, что:

- при модифицировании мезопористых силикатов ионными жидкостями ключевым фактором является размер пор носителя;
- независимо от способа иммобилизации ИЖ, в результате модифицирования мезопористого силиката МСМ-41 с диаметром пор около 2 нм, ИЖ локализуется преимущественно на внешней поверхности сферических частиц носителя, что приводит к блокировке пористой структуры МСМ-41 и агрегации его частиц;

- независимо от способа иммобилизации ИЖ, только пористая структура SBA-15 доступна для модификатора благодаря наличию пор, размер которых в несколько раз превосходит размер катиона ИЖ;
- ковалентная иммобилизация ИЖ приводит к изменениям текстуры и морфологии SBA-15, причем степень этих изменений определяется количеством ИЖ, иммобилизованной на носителе.

Автор **обоснованно** делает вывод о целесообразности приготовления палладийсодержащих катализаторов путем введения металла в ионную жидкость именно с использованием в качестве носителя мезопористого молекулярного сита SBA-15.

Изучив состав и текстуру синтезированных силикатных материалов с иммобилизованными Pd-содержащими ионными жидкостями, автор установила, что количество введенной ионной жидкости и способ ее иммобилизации существенно влияют на количество содержащегося в катализаторе палладия, его дисперсность и способ локализации в матрице катализатора. При этом текстура носителя не претерпевает изменений.

Каталитические свойства синтезированных материалов изучались на примере модельной реакции гидрирования гексена-1. Для сравнения изучался катализатор, не содержащий ионной жидкости.

Перевод палладия в активную форму, позволяющий сохранить слой ионной жидкости в катализаторе, осуществлялся путем умеренного нагрева катализатора в токе водорода. Сравнивая каталитическую активность катализаторов, получаемых при различных условиях обработки, автор обосновывает выбор условий предобработки катализаторов. Методом ПЭМ доказывается высокая дисперсность частиц металлического палладия, имеющих размер 2-6 нм.

Изучая активность катализаторов в реакции гидрирования гексена-1 автор показала, что способ иммобилизации ионной жидкости существенно влияет на результаты гидрирования. Катализаторы с привитой ионной жидкостью более активны и селективны, а катализаторы с адсорбированной

ионной жидкостью менее активны в силу протекания побочной реакции изомеризации гексена-1 с образованием продуктов, гидрирование которых затруднено.

Специальными экспериментами по гидрированию гексена-1 в условиях повышения и последующего снижения температуры показано отсутствие температурного гистерезиса, указывающее на стабильность активных центров катализаторов, т.е. отсутствие их агломерации. Показано, что результаты гидрирования гексена-1 сохраняют стабильность на протяжении 6 ч для всех испытанных автором катализаторов.

Наблюдаемые различия в активности и селективности катализаторов с привитой ионной жидкостью автор связывает с размерами частиц палладия, что влияет на возможность формирования неактивной в гидрировании бета-фазы палладия. В случае катализаторов с адсорбированной ионной жидкостью различия в активности катализаторов предлагается связывать с диффузионными ограничениями, влияющими на протекание реакций гидрирования и изомеризации.

Сравнение результатов гидрирования гексена-1 на катализаторах содержащих ионную жидкость и не содержащих ее показало, что катализатор с привитой ионной жидкостью более активен и селективен, чем образец без ионной жидкости, тогда как образец с адсорбированной ионной жидкостью малоактивен и преимущественно ведет реакцию изомеризации гексена-1.

К наиболее интересным и важным **результатам**, полученным в диссертационной работе, можно отнести следующие.

- 1 Выявление ключевого фактора – размера пор силикатного носителя, определяющего возможность его использования для модифицирования ионными жидкостями, причем количество ионной жидкости влияет на степень изменения текстурных характеристик носителя.
- 2 Обнаружение влияния способа иммобилизации ионной жидкости на носителе SBA-15 не только на размер наночастиц металла, образованных в слое ионной жидкости, но также и их распределение по объему катализатора.

3 Установление зависимости способа модифицирования носителя SBA-15 имидазольной ионной жидкостью (ковалентное связывание или физическая адсорбция) на активность и селективность Pd-содержащих катализаторов в гидрировании гексена-1.

4 Демонстрация положительного влияния наличия ковалентно связанной ионной жидкости на активность и селективность катализатора Pd-SBA-15 в гидрировании гексена-1.

Совокупность перечисленных результатов, отраженных в 2-х статьях в периодических изданиях, входящих в перечень ВАК и апробированных в виде докладов на 7 российских и международных научных конференциях, указывает на несомненную **новизну** и **практическую значимость** выполненной диссертационной работы.

Практическая значимость работы определяется возможностью создания катализаторов на основе металлов, диспергированных в иммобилизованной ионной жидкости, применимых для проведения процесса в реакторе проточного типа и позволяющих существенно уменьшить количество ионной жидкости, используемой для проведения процесса. Кроме того, результаты работы создают задел для реализации производства таких катализаторов.

По содержанию диссертационной работы и реферата можно высказать несколько замечаний.

1. Можно было бы более подробно обосновать выбор именно тех ионных жидкостей, которые использовал автор.

2. Из материала литобзора не вполне очевиден выбор именно материалов MCM-41 и SBA-15 в качестве носителей.

3. Приведенное автором объяснение низкой активности и селективности катализаторов на основе адсорбционно связанной ионной жидкости не является исчерпывающим. Следовало бы более конкретно пояснить, каким образом диффузионные ограничения влияют именно на протекание гидрирования.

4. К замечаниям технического характера относятся отсутствие оценки личного вклада автора, наличие небольшого числа опечаток, стилистических ошибок и неудачных терминов. В ряде случаев не указаны условия проведения экспериментов.

Тем не менее, даже с учетом высказанных замечаний, следует отметить, что рассматриваемая диссертация по своему объему, теоретическому и практическому уровню, новизне, достоверности и важности полученных результатов соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842. Она, несомненно, может быть оценена как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития представлений в области катализа, а также изложены научно обоснованные технические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны. Автор работы Онищенко М.И., несомненно, заслуживает присвоения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 - Кинетика и катализ. Автореферат и опубликованные работы отражают содержание диссертации.

Профессор кафедры общей и неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина»

д.х.н.



Локтев Алексей Сергеевич
«29» мая 2015 г.

al57@rambler.ru
(499)507-81-57

119991, Москва, Ленинский пр. 65, корпус 1

Подпись д.х.н. Локтева А.
начальник отдела кадров
«РГУ НГ имени И.М. Губкина»



Лопатина Н.С.