

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Кононенко Елизаветы Сергеевны
«Развитие методов ядерного магнитного резонанса для исследований гетерогенных
каталитических процессов гидрирования с использованием параводорода»,
представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических
наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

Детальное понимание элементарных механизмов гетерогенно-каталитических реакций, а также сопутствующих процессов массо- и теплопереноса в условиях, приближенных к реальным промышленным процессам, является одной из фундаментальных задач современной химической физики. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и магнитно-резонансная томография (МРТ) предоставляют уникальные возможности для неинвазивной *operando*-диагностики реакционных сред. Однако применение данных методов к газофазным гетерогенным системам сталкивается с фундаментальными ограничениями: крайне низкой спиновой плотностью газов и выраженной неоднородностью магнитного поля, возникающей из-за различий магнитной восприимчивости гранулированного каталитического слоя и реакционной смеси.

В связи с этим диссертационная работа Е. С. Кононенко, направленная на преодоление указанных ограничений за счёт сочетания методов гиперполяризации на основе параводорода (ИППЯ), специализированных импульсных последовательностей и рационального дизайна геометрии реакторов и носителей катализатора, является в высшей степени актуальной и своевременной.

Научная новизна работы заключается в разработке и успешной апробации комплекса взаимодополняющих физических и аппаратурно-методологических подходов:

- Экспериментально доказано и теоретически обосновано негативное влияние антифазного характера намагниченности, возникающей в условиях PASADENA, на качество и отношение сигнал/шум (ОСШ) МР-изображений. Предложена и оптимизирована импульсная последовательность, преобразующая антифазную намагниченность в синфазную, что позволило более чем в два раза повысить ОСШ при МРТ-картировании газофазного гетерогенного реактора.
- Впервые реализован подход к получению спектров ЯМР высокого разрешения в сильнонеоднородных полях гранулированного слоя катализатора с использованием двухквантовых когерентностей (DQC) в двумерной импульсной последовательности COSY, сформированных из индуцированного параводородом спинового порядка.

- Доказана эффективность использования альтернативных геометрий каталитических систем — полых стеклянных трубок с нанесенным слоем и тонкостенных полых сфер из (~0,05 мм). Данные носители минимизируют искажения магнитного поля (сужая линию ЯМР с ~340 до 25–30 Гц) и открывают возможности для количественного одномерного и двумерного *operando*-анализа состава, селективности и температурных градиентов без потери спектрального разрешения.

Практическая ценность работы определяется созданием готовых методик количественного мониторинга конверсии, пространственного распределения реагентов и продуктов, а также профилей температуры внутри модельных каталитических реакторов проточного типа.

Замечания по содержанию и оформлению автореферата

При общем высоком научном уровне диссертационного исследования по материалам автореферата можно сделать следующие замечания:

1. В разделе 3.2 показана высокая эффективность регистрации двуквантовых когерентностей (DQC) в последовательности COSY для подавления неоднородного уширения линий. Вместе с тем из рисунка 6 следует, что спектр продуктов газофазного гидрирования получен в режиме статической остановки потока («после остановки потока смеси пропена и $n\text{-H}_2$ »). В тексте автореферата недостаточно освещен вопрос о том, насколько данный 2М-подход применим для непрерывного *operando*-мониторинга при стационарном газовом потоке. Варьирование времени эволюции t_1 при быстром протекании газа и высокой молекулярной диффузии может приводить к выносу поляризованных молекул из чувствительного объема катушки и искажению фазы сигналов.

2. Предложенные в разделе 3.3.2 полые сферы из Al_2O_3 толщиной около 50 мкм отлично решают задачу снижения магнитной восприимчивости слоя катализатора. Однако в автореферате не приведены сведения об их механической прочности и устойчивости к разрушению/истиранию при перепадах давления в реальном газовом потоке. Кроме того, реакция гидрирования пропена характеризуется значительным тепловыделением (на рис. 11В зафиксирован локальный разогрев выше 80 °C). Остаётся неясным, как низкая теплоемкость и малая толщина стенки полых сфер сказываются на эффективности отвода тепла и вероятности возникновения локальных критических перегревов («горячих точек») по сравнению со стандартными сплошными гранулами.

В подписи к рисунку 7 допущена смысловая ошибка: на схеме 7А изображена реакция гидрирования 1,3-бутадиена, тогда как в подписи ошибочно указано: «схема реакции гидрирования пропина параводородом...» и «продуктов реакции гетерогенного гидрирования пропина...».

На рисунках 8 и 9 подписи не содержат орфографическую ошибку: «Интенсивность, отн. ед.». В тексте также встречаются досадные опечатки («представлены», с. 15; «ампула ЯМР заполнена», с. 17; «CCOSY», с. 21).

Указанные замечания носят характер научной дискуссии и редакционных уточнений и не снижают высокой научной и практической ценности диссертационного исследования. Основные результаты работы в полной мере опубликованы в 5 статьях в профильных высокорейтинговых международных журналах (*Catalysis Science & Technology*, *The Journal* апробированы на всероссийских и международных конференциях. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертационная работа «Развитие методов ядерного магнитного резонанса для исследований гетерогенных каталитических процессов гидрирования с использованием параводорода» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Её автор, **Кононенко Елизавета Сергеевна**, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук.

Селюткина Ольга Юрьевна.

К. ф.-м. н., специальность 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

старший научный сотрудник Лаборатории магнитных явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

630090, Новосибирск, Институтская ул., 3

Тел.: 8 (323) 333-29-47

e-mail: gluschenko@kinetics.nsc.ru

Селюткина О.Ю. 22.09.2026

Согласна на включение моих персональных документов, связанных с работой диссертационного совета, и их дальнейшее использование.

Подпись Селюткина О.Ю. удостоверяю



Заместитель
ИХКГ СО РАН
к.ф.-м.н.
Пыряева А.П.