

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Диссертационная работа Кононенко Елизаветы Сергеевны посвящена развитию методов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и магнитно-резонансной томографии (МРТ) для исследования гетерогенных каталитических процессов гидрирования в газовой фазе непосредственно во время работы реактора. Для повышения чувствительности ЯМР в работе используется метод индуцированной параводородом поляризации ядер, традиционно активно развиваемый в Институте «Международный томографический центр» СО РАН. Применение параводорода позволяет значительно увеличить интенсивность сигналов продуктов гидрирования и тем самым расширить возможности ЯМР и МРТ для изучения состава реакционной смеси и её пространственного распределения внутри каталитического реактора.

Актуальность работы связана с тем, что исследование газофазных гетерогенных процессов методами ЯМР сопряжено с рядом существенных ограничений. Низкая плотность ядерных спинов в газовой фазе приводит к значительному снижению чувствительности метода, а присутствие гранулированного катализатора вызывает неоднородность магнитного поля, уширение спектральных

линий и потерю интенсивности сигналов. Дополнительные сложности возникают при использовании параводорода в условиях PASADENA, когда формируется антифазная намагниченность. В неоднородном магнитном поле положительные и отрицательные компоненты таких сигналов частично компенсируют друг друга, вследствие чего часть выигрыша в чувствительности, обеспечиваемого гиперполяризацией, теряется.

В связи с этим важными задачами являются разработка импульсных последовательностей, учитывающих особенности антифазной намагниченности, получение спектров высокого разрешения в условиях сильной неоднородности магнитного поля, а также создание геометрий каталитического слоя, совместимых с исследованиями ЯМР и МРТ. Решению этих задач посвящена диссертационная работа Кононенко Е. С. Полученные результаты направлены на расширение возможностей неинвазивного исследования состава и пространственного распределения реагентов и продуктов непосредственно внутри работающих газофазных каталитических реакторов.

Диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК и включает введение, три главы, посвященные обзору литературы, описанию экспериментальных методов и результатов и их обсуждению, а также заключение и выводы, список используемых сокращений, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 185 страницах и включает 53 рисунка и 3 таблицы, из них 7 рисунков и 1 таблица представлены в приложении. Список литературы содержит 234 наименования.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, охарактеризована степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи работы, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология исследования и положения, выносимые на защиту. Также приведены сведения о достоверности результатов, личном вкладе соискателя, апробации работы, публикациях и соответствии диссертации паспорту специальности.

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертационной работы. В разделе 1.1 рассмотрены возможности одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР для *operando* исследований каталитических реакций, влияние гранулированного каталитического слоя на однородность магнитного поля и чувствительность метода, а также импульсные подходы к компенсации неоднородностей. Особое внимание уделено использованию нульквантовых и многоквантовых когерентностей для получения спектров высокого разрешения в неоднородном магнитном поле. В разделе 1.2 описаны основные методы гиперполяризации, физические свойства параводорода и механизмы возникновения эффекта ИППЯ в условиях PASADENA и ALTADENA. В разделе 1.3 рассмотрены основы МРТ, импульсные последовательности, применяемые для исследования газов, и современное состояние МРТ жидко- и газофазных гетерогенных каталитических процессов. Раздел 1.4 посвящен конструкциям реакторов, совместимых с магнитно-резонансными исследованиями, включая способы работы при повышенных температурах и давлениях, подходы к сохранению однородности магнитного поля и применение микрореакторов.

Во второй главе описывается экспериментальная часть работы. В ней приведен список использованных материалов и реактивов, изложены методики проведения экспериментов. Отдельно приведены параметры использованных импульсных последовательностей ЯМР и МРТ.

В третьей главе описываются и обсуждаются полученные в диссертационной работе результаты. Глава состоит из 3 разделов. В разделе 3.1 исследовано влияние антифазной намагниченности, возникающей при использовании параводорода, на чувствительность МРТ. На модельной системе гидрирования пропена показано, что предварительное преобразование антифазной намагниченности в синфазную позволяет повысить отношение сигнала к шуму (ОСШ) МР изображений более чем в два раза. Применение этого подхода в присутствии гранул катализатора обеспечило заметное увеличение интенсивности сигнала вблизи катализатора и позволило визуализировать расположение гранул методом трехмерной МРТ.

Раздел 3.2 посвящен получению спектров ЯМР высокого разрешения в условиях сильной неоднородности магнитного поля. Автором предложено использовать двуквантовые когерентности, формируемые из антифазного спинового порядка под действием импульсной последовательности COSY. Моделирование с использованием формализма матрицы плотности показало, что характерное распределение сигналов в двумерном спектре позволяет разделить компоненты, перекрывающиеся в обычном одномерном спектре. Подход был последовательно проверен на модельных системах при гомогенном и гетерогенном гидрировании пропена в жидкой и газовой фазах. Наиболее существенным результатом данного

раздела является применение разработанного подхода к газофазному гетерогенному гидрированию пропена. Несмотря на сильное уширение сигналов в одномерном спектре, использование COSY позволило получить высокоразрешенные спектры гиперполяризованного газообразного продукта непосредственно в присутствии гранулированного катализатора. Тем самым продемонстрирована возможность извлечения химически специфичной информации в условиях, при которых традиционный одномерный эксперимент ЯМР становится не информативным.

В разделе 3.3 исследованы геометрии каталитических реакторов, минимально нарушающие однородность магнитного поля. Использование полых стеклянных трубок с нанесенным каталитическим слоем позволило регистрировать высокоразрешенные спектры в реакциях гидрирования пропина и 1,3-бутадиена на катализаторах на основе родия, иридия, палладия и платины. Пространственно-разрешённые спектры позволили проследить изменение интенсивности сигналов реагентов и продуктов по длине работающего реактора как при использовании параводорода, так и нормального водорода.

В качестве геометрии, более близкой к традиционному зернистому слою, предложены тонкостенные полые сферы из Al_2O_3 . Их применение уменьшило ширину сигнала метильной группы пропена приблизительно с 340 до 25 Гц по сравнению с неплыми гранулами. Это позволило разделить сигналы пропена и пропана, определить профиль конверсии и сопоставить его с данными инфракрасной (ИК) термографии. При использовании параводорода были зарегистрированы антифазные сигналы гиперполяризованного пропана внутри каталитического слоя, а селективная

по химическому сдвигу МРТ позволила отдельно визуализировать распределение реагента и продукта.

Приведенное выше краткое перечисление полученных Кононенко Е. С. результатов ясно показывает, что диссертационная работа выполнена на высоком уровне, объем работы полностью соответствует требуемому для подтверждения высокой квалификации соискателя степени кандидата физико-математических наук. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием совокупности современных экспериментальных методов, последовательной проверкой разработанных подходов на системах различной сложности, согласованностью экспериментальных данных с результатами численного моделирования и применением независимых методов, включая ИК термографию и оптическую спектроскопию. Обсуждение результатов и их сопоставление с литературными данными проведены на современном уровне.

Результаты диссертационной работы опубликованы в пяти статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК. В четырех публикациях Кононенко Е.С. является первым автором. Результаты работы были представлены и обсуждены на тринадцати всероссийских и международных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации и соответствует содержанию опубликованных статей. Считаю, что представленная работа полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Новизна представленных Кононенко Е. С. результатов заключается в развитии комплекса взаимодополняющих подходов к *operando* исследованиям ЯМР и МРТ

газофазных гетерогенных каталитических процессов. Показано, что антифазный характер гиперполяризованной намагниченности приводит к существенному ОСШ в МРТ, а преобразование антифазной намагниченности в синфазную позволяет повысить чувствительность более чем в два раза. Впервые предложено использование двухквантовых когерентностей, формируемых из антифазной намагниченности в эксперименте COSY, для получения высокоразрешенных спектров реакций гидрирования в условиях сильной неоднородности магнитного поля, в том числе в газовой фазе и в присутствии гранулированного катализатора. Показано, что рациональный выбор геометрии каталитического носителя в виде полых стеклянных трубок или полых сфер из Al_2O_3 позволяет существенно уменьшить искажения магнитного поля и проводить количественные пространственно-разрешенные исследования работающего реактора.

Отмечу, что Диссертационная работа и Автореферат хорошо оформлены и проиллюстрированы цветными рисунками, удобными для восприятия содержания.

Несмотря на общую положительную оценку, по работе имеется несколько замечаний:

1. В разделе 3.1 для получения изображений МРТ использована импульсная последовательность FLASH, основанная на формировании градиентного эха и вследствие этого чувствительная к неоднородностям магнитного поля. В то же время в литературном обзоре отмечается, что последовательности на основе спинового эха обладают большей устойчивостью к локальным искажениям поля. В работе следовало бы подробнее обосновать выбор последовательности

FLASH, а также обсудить возможность сочетания предложенного преобразования антифазной намагниченности в синфазную с импульсными последовательностями на основе спинового эха.

2. Использование полых сфер из Al_2O_3 обеспечивает существенное уменьшение неоднородности магнитного поля и повышение спектрального разрешения. Вместе с тем малая толщина стенки и уменьшенное содержание твёрдой фазы могут оказывать влияние на теплоёмкость каталитического слоя, процессы теплопереноса, гидродинамическое сопротивление и механическую устойчивость носителей. В работе недостаточно подробно обсуждается, насколько характеристики предложенного модельного реактора сопоставимы с традиционными реакторами с зернистым слоем и какие ограничения могут возникнуть при масштабировании данной конструкции.
3. Замечание по оформлению подписей к рисункам, содержащим спектры ЯМР. На некоторых подписях к рисункам имеется указание типа шкалы δ , а на некоторых - тип шкалы не отмечен (в Автореферате на рисунках с 1-го по 9-й, и на 11-м), кроме того не указана рабочая частота спектрометра ЯМР в подписях к рисункам Автореферата.
4. В подписях к рисункам 34–37 имеются несоответствия между указанным типом водорода, режимом проведения эксперимента и характером наблюдаемых сигналов. Так, в подписях к рисункам 34 и 35 указано, что спектры получены в условиях PASADENA, тогда как в описании соответствующих экспериментов говорится об использовании нормального водорода. В подписях к рисункам 36

и 37, напротив, указано использование нормального водорода, хотя представленные спектры имеют антифазную структуру, характерную для экспериментов с параводородом в режиме PASADENA. Данные несоответствия требуют уточнения или пояснения.

5. В подписи к рисунку 10 Автореферата и Рис. 39 Диссертации написано следующее: «(А) Спектры ЯМР ^1H , полученные от ампулы ЯМР диаметром 5 мм, заполненной пропенем и полыми сферами...». Желательна более четкая формулировка подписи. Все ж таки снимаются спектры от веществ, которые содержатся в ампулах.
6. Чему соответствует «уширенный» сигнал с химсдвигом 4.1 м.д. (с полушириной в несколько м.д.) на спектре, показанном синим цветом на Рис. 10 Автореферата и Рис. 39 Диссертации?

Указанные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую высокую оценку работы. Диссертационная работа представляет собой законченный, выполненный на высоком научном уровне научный труд. Выводы, изложенные в диссертационной работе, достоверны и обоснованы. Работа свидетельствует о широком научном кругозоре соискателя и высоком уровне компетенции автора в области магнитного резонанса, гиперполяризации на основе параводорода и *operando* исследований гетерогенных каталитических процессов.

На основании изложенного считаю, что диссертационная работа Кононенко Елизаветы Сергеевны на тему «Развитие методов ядерного магнитного резонанса для исследований гетерогенных каталитических процессов гидрирования с

использованием параводорода» полностью отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., в текущей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Официальный оппонент,

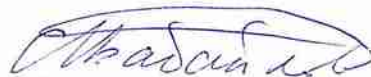
доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник

лаборатории полиядерных металл-органических соединений

ФГБУН Института неорганической химии

Сибирского отделения РАН



Бабайлов Сергей Павлович

Новосибирск, 630090,

пр. академика Лаврентьева, 3

e-mail: babajlov@niic.nsc.ru

Докторская диссертация защищена по специальности 02.00.04 - Физическая химия

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подлинность подписи д.х.н., ведущего научного сотрудника Института

неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской
академии наук Бабайлова С. П.

заверяю:

Ученый секретарь института,

Д.Х.Н.



Герасько О.А

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, ИНХ СО
РАН

Тел: +7(383)3308957

E-mail: babajlov@niic.nsc.ru

08.09.2026г

Подпись