

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

Исследование химических процессов в гетерогенных системах является одной из важнейших задач химической физики, катализа и химической технологии. Методы ЯМР и МРТ позволяют исследовать превращения реагентов в ходе реакции и их пространственное распределение в химическом реакторе при выполнении нескольких условий: достаточно большого отношения сигнал/шум и отсутствия значительных неоднородностей магнитного поля в реакторе. Работа посвящена изучению возможностей применения метода гиперполяризации ядер в реакции гетерогенного гидрирования непредельных углеводородов параводородом в газовой фазе для повышения отношения сигнал/шум в спектрах ЯМР, спектральной и пространственной визуализации химических процессов методом МРТ и разработке модельных реакторов с уменьшенной неоднородностью магнитного поля за счёт оптимизации геометрии носителя катализатора, что делает тему диссертации **важной, актуальной и практически значимой**.

Методы магнитного резонанса, ЯМР и МРТ, позволяют неинвазивным образом контролировать внутреннее состояние объекта исследования, определять состав реакционной среды, пространственное распределение реагентов и продуктов реакции, оценивать пространственное распределение температуры, релаксационных характеристик реагентов и других параметров, выбор методов автором является адекватным для решения поставленных в исследовании задач. Основным недостатком метода ЯМР является его невысокая чувствительность, обусловленная малой разностью населённостей спиновых уровней магнитных ядер в состоянии термического равновесия при температурах выше гелиевых. Одним из эффективных способов повышения отношения сигнал/шум в спектроскопии ЯМР является использование гиперполяризованных ядер, в диссертации в качестве источника таких ядер выбран параводород ($p\text{-H}_2$), два спина протонов которого находятся в синглетном состоянии. В ходе реакции гидрирования при присоединении такой молекулы к молекуле непредельного углеводорода в спектре ЯМР продукта

реакции появляется сильный сигнал, имеющий антифазный характер из-за сильной корреляции спинов двух присоединённых протонов в синглетном состоянии, что обуславливает необходимость иметь высокую однородность магнитного поля в рабочем объёме прибора, чтобы избежать перекрывания спектральных линий с противоположными знаками поляризации, либо требует применения импульсных последовательностей, позволяющих измерять сигнал ЯМР на фоне неоднородного магнитного поля, что и является целью диссертации наряду с выбором конструкций реакторов, обеспечивающих малые искажения однородности магнитного поля.

Диссертационная работа, выполненная Елизаветой Сергеевной Кононенко, является фундаментальным экспериментальным исследованием в областях химической физики и катализа, имеющим также методическое и прикладное значение. Диссертация имеет объём 178 страниц; состоит из введения; 3-х глав, первая из которых является литературным обзором, 2-я описывает приготовление образцов, экспериментальные методики и импульсные последовательности, 3-я содержат основные экспериментальные результаты и их подробное обсуждение; заключения и выводов; списка сокращений и списка литературы из 234 наименований. Работа содержит 46 рисунков и 2 таблицы. Дополнительные материалы (7 рисунков и таблица) размещены в Приложении объёмом 7 страниц.

Во **введении** автором обоснована актуальность работы, описана степень разработанности темы исследования, сформулирована цель и задачи диссертации, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описаны методология и методы исследования, приведены положения, выносимые на защиту, охарактеризована степень достоверности полученных результатов, описан личный вклад соискателя, перечислены конференции, где работа прошла апробацию, приведён список статей, в которых опубликованы основные результаты исследования, дано корректное обоснование соответствия диссертации специальности 1.3.17, приведена краткая характеристика работы, заканчивается введение списком благодарностей.

Первая глава диссертации представляет собой детальный *литературный обзор*, состоящий из четырёх частей, общим объёмом 63 страницы. В первой части подробно описаны особенности использования спектроскопии ЯМР для изучения химических процессов в функционирующих каталитических реакторах. Приведены теоретические основы импульсной одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР. Описано влияние гранул катализатора на однородность магнитного поля и снижение чувствительности метода, охарактеризованы спектроскопические методики, позволяющие компенсировать

влияние неоднородности магнитного поля на величину измеряемого сигнала, в том числе метод спинного эха и использование многоквантовых когерентностей. Дано разъяснение особенностей релаксационных процессов в газовой фазе, где важную роль играет спин-вращательное взаимодействие и вращательная релаксация при столкновениях молекул. Во второй части обзора описаны различные методы гиперполяризации магнитных ядер, позволяющие значительно увеличить отношение сигнал/шум по сравнению с равновесными системами, с акцентом на использовании параводорода как источника неравновесных заселённостей ядерных подуровней и метода индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ). Третья часть обзора посвящена использованию метода МРТ для исследования каталитических реакций в работающих реакторах. Описаны методы пространственного и спектрально-пространственного кодирования сигнала и соответствующие импульсные последовательности, приведён обзор работ по применению МРТ для исследования гетерогенных каталитических реакторов, с визуализацией жидкофазных и газофазных каталитических процессов. В четвёртой части описаны каталитические реакторы, которые можно использовать в МТР. Особенности каталитических реакторов — работа при высоких температурах и давлениях, наличие носителя катализатора в виде объёмных гранул приводит к неоднородностям магнитного поля, уширяющим линии спектра ЯМР, что уменьшает спектральное разрешение и в некоторых случаях не позволяет проводить анализ данных на качественном уровне. Обзор заканчивается уточнением и детализацией задачи исследования: *разработка методических и аппаратных решений, обеспечивающих сохранение чувствительности и спектрального разрешения при изучении гетерогенных реакций в газовой фазе в условиях, близких к промышленным.*

Вторая глава представляет собой подробное описание использованных в исследовании материалов и экспериментальных методов. Глава разбита на 4 части, в первой приведён список и характеристика использованных в работе реактивов, описаны процедуры приготовления образцов для экспериментов типа А) МРТ с преобразованием антифазной намагниченности в синфазную; Б) измерения двумерных спектров ЯМР высокого разрешения в реакторах с засыпкой гранул катализатора и использованием гиперполяризации ядер методом ИППЯ, описаны методики изготовления реакторов, незначительно искажающих однородность магнитного поля: стеклянных трубчатых каталитических реакторов и реакторов из оксида алюминия в виде полых сфер с катализатором, нанесённым на оксид алюминия методом пропитки. Во второй части описан процесс получения параводорода. В третьей части приведены подробные описания

методик проведения экспериментов типов А и Б, а также методики проведения экспериментов гидрирования с трубчатыми реакторами и реакторами в виде полых сфер.

В третьей главе, разделённой на три части в соответствии с типом экспериментов, представлены результаты исследований и их анализ. В первой части изучено влияние антифазной составляющей намагниченности на качество изображений, полученных с помощью МРТ. Проведена серия модельных экспериментов: 1) с реагентами в равновесном состоянии, антифазная составляющая была создана с помощью специальной импульсной последовательности, в обычном спектре ЯМР син- и антифазные составляющие давали интенсивные сигналы, однако в условиях пространственного кодирования сигнала синфазный сигнал был примерно на порядок более интенсивен, чем антифазный; 2) при проведении реакции гетерогенного каталитического гидрирования (катализатор в виде порошка вне зоны измерения) пропана параводородом в газовой фазе перевод антифазной намагниченности в синфазную увеличил отношение сигнал/шум более чем в два раза в МРТ измерениях; 3) более реалистичная модель с несколькими гранулами катализатора «на дне» зоны измерения позволила получить изображение гранул в случае синфазной намагниченности, тогда как без преобразования типа спиновой упорядоченности изображение получилось неинформативным с малым контрастом. Во второй части теоретически и экспериментально изучен ещё один способ изучения химических процессов методом ЯМР высокого разрешения в условиях неоднородного магнитного поля с использованием двумерной корреляционной спектроскопии (COSY). Для получения спектра предложено использовать двухквантовую когерентность (DQC), которая возбуждается и переводится в измеряемое состояние специальной импульсной последовательностью. Наличие неоднородности магнитного поля приводит к специфическому изменению корреляционного спектра, на плоскости частот вместо точек с интенсивными сигналами появляются наклонные линии с ненулевой спектральной плотностью, что позволяет определять химический состав образца. Изучены процессы гомогенного гидрирования пропана в жидкости в условиях неоднородности магнитного поля в присутствии инертных сферических гранул, гетерогенное гидрирование в жидкой фазе и гетерогенное гидрирование в газовой фазе. Нетривиальным результатом является доказанная возможность использования данного метода в газовой фазе, где скорости релаксации значительно превышают такие скорости в жидкости. В третьей части рассмотрены два типа реакторов гетерогенного гидрирования, обеспечивающие минимальные искажения однородности магнитного поля: стеклянные трубчатые с нанесённым на стенки активным слоем (их продольная ось должна быть параллельна магнитному полю спектрометра) и полые тонкостенные сферы из оксида алюминия,

стенки которых пропитаны раствором нитрата родия, в этом случае толщина стенки должна быть гораздо меньше радиуса сферы. Оба типа реакторов обеспечивают небольшое искажение магнитного поля. Изучены характеристики 16 трубчатых реакторов, все возможные комбинации 4-х носителей: оксидов алюминия, кремния, титана и церия, и 4-х активных компонентов: иридия, палладия, платины и родия, в процессе гидрирования бутадиена и наиболее эффективные из них использовались для гидрирования пропина. Наибольшая активность в случае бутадиена была продемонстрирована катализаторами на основе родия и иридия, наименьшую активность показали катализаторы на основе платины, однако в случае пропина иридий оказался неэффективным. Для Ir/SiO_2 и Rh/CeO_2 было изучено пространственное распределение реагентов и продуктов гидрирования бутадиена вдоль оси трубчатого реактора, при этом показана возможность измерений в том числе без гиперполяризации ядер при использовании нормального водорода. Тонкостенные сферы были использованы для исследования каталитического гидрирования пропена. Эксперимент показал существенное увеличение спектрального разрешения тонкостенных сфер по сравнению со сплошными гранулами катализатора. Хорошая однородность магнитного поля позволила получить спектры пропена и пропана с пространственным разрешением с использованием и без использования эффекта гиперполяризации и объяснить их вариации при изменении условий проведения процесса. Экспериментально показана возможность использовать полые сферы как носители катализатора для изучения химических процессов методом МРТ в условиях, близких к промышленным.

Наиболее важными и новыми научными результатами диссертации являются:

1. Экспериментальная демонстрация улучшения отношения сигнал/шум более чем вдвое в реакциях гетерофазного каталитического гидрирования непредельных углеводородов параводородом с превращением антифазной гиперполяризованной намагниченности в синфазную намагниченность с использованием оптимизированных автором параметров известных импульсных последовательностей, что позволило достигнуть достаточного спектрального и пространственного разрешения для визуализации распределения реагентов в работающих модельных каталитических реакторах с объёмными каталитическими гранулами. Указанная оптимизация параметров является также важным методическим результатом.
2. Разработанный и апробированный метод получения двумерных спектров высокого разрешения в неоднородном магнитном поле с помощью корреляционной

спектроскопии (COSY) с использованием двухквантовых когерентностей, формируемых из антифазной намагниченности, возникающей при гидрировании непредельных углеводородов параводородом в работающем каталитическом реакторе в жидкой и газовой фазах.

3. Экспериментальная демонстрация эффективности двух модельных конструкций реакторов 1) на основе полых стеклянных трубок с нанесённым на поверхность катализатором и 2) с неподвижным слоем тонкостенных сфер из оксида алюминия в качестве подложки с нанесённым активным компонентом, повышающих однородность магнитного поля по сравнению с объёмными зёрнами носителя катализатора, что позволяет изучать пространственное распределение реагентов и продуктов реакции в работающем каталитическом реакторе с достаточным спектральным и пространственным разрешением, как с использованием гиперполяризации ядер продуктов за счёт параводорода, так и при использовании равновесной смеси орто- и пара- водорода.

Результаты и выводы работы получены в результате анализа стандартными методами тщательно проведённых воспроизводимых спектроскопических измерений хорошо охарактеризованных образцов в модельных условиях и условиях *operando*, прошли апробацию на множестве конференций, поэтому являются надёжно обоснованными и не вызывают сомнений.

По существу работы замечаний не имею, но отмечу несколько недостатков.

1. В подписях к рисункам 14 (стр.89) и 15 (стр.90) фигурируют параметры N_{GX} и N , которые обозначают количество приращений для градиента кодирования фазы, но значения этих параметров не указаны, по-видимому, их можно определить из размеров матрицы данных, но лучше было бы указать непосредственно.
2. В нескольких местах автор использует жаргонные выражения. На стр.96 «сигнал термического пропана» правильнее было бы заменить на «сигнал пропана в состоянии термического равновесия». На стр.124 вместо «Также была проведена пространственно-разрешенная спектроскопия...» правильнее было бы написать «Также были проведены спектроскопические измерения с пространственным разрешением...».
3. В первой строке в формуле на стр.109, описывающей эволюцию состояния спиновой системы под воздействием радиочастотных импульсов, имеется опечатка: над второй стрелкой (во время первого периода свободной эволюции) параметр t_2 следует заменить на t_1 , вычисления же проделаны правильно.
4. На стр.125 в первом абзаце после таблицы 2 дана отсылка к рисунку 30Б вместо 30В.

Приведенные замечания не имеют принципиального характера и не снижают общую высокую оценку работы.

Автореферат и опубликованные статьи достаточно полно отражают содержание диссертации. Материалы диссертации опубликованы в *пяти* статьях в журналах, входящих в список ВАК и индексируемых в Web of Science, и прошли апробацию на тринадцати российских и международных конференциях. По данным РИНЦ статьи с участием автора процитированы не менее 33-х раз. Судя по опубликованным работам, Елизавета Сергеевна Кононенко проявила себя как сформировавшийся высококвалифицированный исследователь, способный решать задачи фундаментального и методического характера в области химической физики и катализа, в том числе участвуя в междисциплинарных проектах химико-технологической направленности.

Считаю, что диссертационная работа *«Развитие методов ядерного магнитного резонанса для исследований гетерогенных каталитических процессов гидрирования с использованием параводорода»* является целостным научным исследованием, соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, Кононенко Елизавета Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Марьясов Александр Георгиевич
кандидат физико-математических наук
специальность 01.04.17 - химическая физика, в том числе физика горения и взрыва
старший научный сотрудник лаборатории магнитной радиоспектроскопии



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)
Российская Федерация, 630090. г. Новосибирск, проспект Акад. Лаврентьева, д.9
Тел. 8(923) 137 73 68,
Электронная почта: maryasov@nioch.nsc.ru
14.09.2026

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

Подпись Марьясова А.Г. заверяю

Заместитель директора по науке НИОХ СО РАН

к.х.н.

14.09.2026



Е.В. Суслов