

На правах рукописи

КОНОНЕНКО Елизавета Сергеевна

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПАРАВОДОРОДА

1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель **Коптюг Игорь Валентинович**

чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. руководитель научного направления МТЦ СО РАН

Официальные оппоненты **Бабайлов Сергей Павлович**

доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Новосибирск

Марьясов Александр Георгиевич

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории магнитной радиоспектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), г. Новосибирск

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ), г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится “30” сентября 2026 года в 16-45 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.150.01 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета 24.1.150.01; e-mail: ref_dissovet@kinetics.nsc.ru.

Автореферат разослан “ _____ ” _____ 2026 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



И. П. Поздняков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Гетерогенный катализ лежит в основе большого числа химических процессов, имеющих ключевое промышленное значение. Современные требования к энергоэффективности, селективности и экологической безопасности химических процессов обуславливают необходимость детального понимания механизмов каталитических реакций и сопутствующих процессов массо- и теплопереноса в условиях, максимально приближенных к промышленным.

Наиболее информативным подходом к решению данной задачи является проведение *operando* исследований, позволяющих регистрировать состав реакционной среды и динамику процессов непосредственно в работающем реакторе. Среди неинвазивных методов особое место занимает ядерный магнитный резонанс (ЯМР), обеспечивающий количественное определение концентраций реагентов и продуктов, а также получение пространственно-разрешенной информации о распределении вещества, температуре и потоках.

Несмотря на широкий спектр возможных исследований, существует ряд сложностей и ограничений при изучении гетерогенных систем методами ЯМР. В частности, данные методы обладают низкой чувствительностью. Особенно остро эта проблема стоит при исследовании газофазных процессов, т.к. плотность ядерных спинов в газе на три порядка ниже, чем в жидкости, что существенно снижает интенсивность сигнала ЯМР, значительно усложняя использование классического подхода. Одним из перспективных подходов к преодолению данного ограничения является использование методов гиперполяризации ядерных спинов, позволяющих увеличить интенсивность сигнала ЯМР на несколько порядков величины.

Дополнительной проблемой при проведении исследований каталитических реакторов методами ЯМР является искажение однородности магнитного поля гранулированным каталитическим слоем, приводящее к уширению спектральных линий, снижению интенсивности сигналов и усложнению применения методов ЯМР. Кроме того, специфика газофазных систем, включая высокую диффузионную подвижность молекул и короткие времена ядерной спиновой релаксации, накладывает дополнительные ограничения на выбор экспериментальных методик и требует более тщательного подбора типа и параметров импульсных последовательностей.

В связи с этим актуальной является разработка и развитие методов ЯМР, адаптированных к исследованию гетерогенных каталитических процессов в газовой фазе в режиме *operando*, включая использование методов гиперполяризации и подходов, обеспечивающих получение спектров ЯМР высокого разрешения и качественных МР изображений реагентов и продуктов внутри работающего реактора.

Таким образом, данная диссертационная работа посвящена развитию методов ЯМР, направленных на изучение процессов, протекающих в модельных гетерогенных каталитических реакторах в газовой фазе с использованием гиперполяризации ядерных спинов на основе параводорода.

Степень разработанности темы исследования

В последние десятилетия методы ЯМР активно развиваются и находят всё более широкое применение для исследования гетерогенных каталитических процессов.

Существенным ограничением исследований ЯМР является низкая чувствительность метода. Для повышения чувствительности используют различные методы гиперполяризации, включая динамическую поляризацию ядер, спин-обменную оптическую накачку, методы усиления сигнала за счёт использования параводорода, такие как индуцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ) и усиление сигнала в процессе обратимого обмена (signal amplification by reversible exchange; SABRE). Одним из наиболее простых и перспективных методов для *operando* исследований ЯМР каталитических реакций является метод ИППЯ, позволяющий создавать гиперполяризацию непосредственно на интермедиатах и продуктах реакции гидрирования.

Наряду с проблемой чувствительности, существенным препятствием для исследований с помощью ЯМР гетерогенных каталитических реакций является неоднородность магнитного поля, вызванная присутствием гранулированного каталитического слоя. Это приводит к значительному уширению спектральных линий, снижению информативности спектров и усложняет применение методов ЯМР. Дополнительные трудности связаны со спецификой гиперполяризованных сигналов в методе ИППЯ, включая их антифазный характер, а также с большими коэффициентами диффузии и короткими временами релаксации молекул в газовой фазе.

Таким образом, несмотря на значительный прогресс в развитии методов ЯМР и методов гиперполяризации, остаётся ряд нерешённых задач, связанных с адаптацией данных подходов к исследованию газофазных гетерогенных каталитических процессов в условиях *operando*. Это определяет необходимость дальнейшего развития экспериментальных методик, импульсных последовательностей и конструкций реакторов, совместимых с ЯМР исследованиями, что и является предметом данной работы.

Цель работы

разработка и применение методов ЯМР для исследования гетерогенных каталитических процессов в *operando* условиях, в том числе с применением метода ИППЯ.

Задачи:

1. исследовать влияние антифазной намагничённости на отношение сигнал/шум (ОСШ) МР изображений;
2. разработать и оптимизировать импульсную последовательность, обеспечивающую преобразование антифазного сигнала в синфазный, для МРТ исследований гетерогенного газофазного гидрирования с использованием параводорода;
3. разработать подходы к получению спектров ЯМР высокого разрешения для процессов гетерогенного газофазного гидрирования с использованием параводорода в условиях сильной неоднородности магнитного поля, обусловленной присутствием гранулированного каталитического слоя в чувствительной области спектрометра;
4. оценить возможности использования геометрий каталитического слоя, совместимых с ЯМР и минимизирующих искажения однородности магнитного поля, для изучения каталитических процессов внутри работающего реактора методами ЯМР.

Научная новизна

Показано негативное влияние антифазной начальной намагничённости спиновой системы, возникающей в экспериментах с использованием параводорода, на интенсивность и ОСШ МР изображений.

Разработана и оптимизирована импульсная последовательность МРТ, обеспечивающая эффективное преобразование антифазного гиперполяризованного сигнала в синфазный и позволяющая получать МР изображения с повышенным ОСШ по сравнению со стандартными импульсными последовательностями при иссле-

довании гетерогенных газофазных каталитических процессов с использованием ИППЯ.

Впервые предложен и реализован подход, основанный на использовании двуквантовых когерентностей, формируемых в импульсной последовательности COSY из антифазной намагниченности, возникающей при применении метода ИППЯ, для получения спектров ЯМР высокого разрешения при исследовании процессов гомогенного и гетерогенного гидрирования с использованием параводорода как в жидкости, так и в газе, в условиях сильной неоднородности магнитного поля, обусловленной присутствием гранулированного каталитического слоя в чувствительной области спектрометра.

Впервые показана применимость использования полых стеклянных трубок с нанесенным каталитическим слоем и полых сфер из оксида алюминия (Al_2O_3), незначительно искажающих однородность магнитного поля, для получения спектров ЯМР высокого разрешения и проведения *operando* исследований процессов гетерогенного каталитического гидрирования методами ЯМР в газовой фазе.

Теоретическая и практическая значимость

Показано, что антифазный характер намагниченности, возникающий при использовании ИППЯ в условиях PASADENA, приводит к значительной потере интенсивности сигнала и снижению ОСШ МР изображений.

Разработана и реализована импульсная последовательность, обеспечивающая преобразование антифазной намагниченности в синфазную перед пространственным кодированием, что позволило повысить интенсивность сигнала в МРТ и увеличить ОСШ получаемых изображений гиперполяризованного методом ИППЯ продукта реакции гидрирования в газе.

Предложен подход, основанный на использовании двуквантовых когерентностей, формируемых в импульсной последовательности COSY из антифазной намагниченности, возникающей при применении метода ИППЯ, для получения спектров ЯМР высокого разрешения в условиях сильной неоднородности магнитного поля, обусловленной присутствием гранулированного каталитического слоя в чувствительной области спектрометра в *operando* условиях.

Экспериментально продемонстрировано, что использование альтернативных геометрий каталитического слоя, а именно полых

стеклянных трубок с нанесённым катализатором и полых сфер из Al_2O_3 в качестве носителей катализатора, существенно снижает искажения магнитного поля и позволяет получать пространственно-разрешенные спектры ЯМР жидкостей и газов с высоким спектральным разрешением, селективные по химическому сдвигу МР изображения газофазной реакции, а также получать достоверные количественные данные о составе реакционной смеси и конверсии в *operando* условиях даже без использования методов гиперполяризации.

Разработанные методологические подходы расширяют область применимости методов ЯМР с использованием ИППЯ в физической химии и катализе и создают основу для дальнейшего развития методов *operando* диагностики гетерогенных каталитических реакторов

Практическая значимость работы заключается в возможности применения предложенных методов для количественного анализа конверсии, селективности, распределения реагентов и продуктов, а также процессов массо- и теплопереноса в каталитических реакторах проточного типа в режиме *operando*.

Методология и методы исследования

В работе использованы методы спектроскопии ядерного магнитного резонанса и магнитно-резонансной томографии, ИК-термографии и оптической спектроскопии. Для усиления сигнала использовался метод индуцированной параводородом поляризации ядер.

Положения, выносимые на защиту

1. Антифазный характер гиперполяризованной намагниченности, возникающей при использовании параводорода в условиях эксперимента PASADENA, приводит к существенному снижению интенсивности и ОСШ МР изображений в неоднородных магнитных полях.
2. Разработанная импульсная последовательность, обеспечивающая преобразование антифазной когерентности в синфазную перед пространственным кодированием, позволяет более чем в 2 раза повысить ОСШ МР изображений гетерогенных газофазных реакторов при использовании метода ИППЯ в режиме PASADENA.
3. Использование двухквантовых когерентностей в двумерном эксперименте ЯМР позволяет получать спектры ЯМР высокого раз-

решения в условиях сильной неоднородности магнитного поля, вызванной присутствием гранулированного катализатора в чувствительной области спектрометра ЯМР.

4. Рациональный выбор геометрии носителя катализатора (полые стеклянные трубки, полые сферы из Al_2O_3) минимизирует искажения магнитного поля и обеспечивает возможность *operando* ЯМР и МРТ исследований газофазных процессов.
5. Разработанный комплекс методологических подходов позволяет проводить количественные *operando* ЯМР исследования гетерогенного газофазного гидрирования с использованием метода ИПЯ.

Достоверность работы

Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, использованием современного экспериментального оборудования, использованием независимых методов анализа. Полученные экспериментальные данные согласуются с литературными данными и работами других научных групп. Корректность результатов работы также признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в ведущих рецензируемых международных журналах соответствующей тематики и обсуждением результатов на международных конференциях.

Апробация работы

Основные результаты работы были изложены в 5 статьях и были лично представлены автором и обсуждались на следующих школах и конференциях: МНСК-2019, МНСК-2020, PERM-2020, Spinus-2021, International Voevodsky Conference «Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes» 2022, МНСК-2022, Симпозиум «Современная химическая физика» 2022, International conference «Modern Development of Magnetic Resonance» 2023, Spinus-2023, EUROMAR 2025, ChemReactor-26, PERM-2025, Каталитический дизайн 2025.

Личный вклад соискателя

Соискатель участвовал в планировании экспериментов, их проведении, анализе экспериментальных данных, обсуждении полученных результатов и их интерпретации. Автор участвовал в проведении всех исследований, описанных в работе, кроме синтеза катализаторов.

Подготовка тезисов докладов и статей проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Структура и объём диссертации

Диссертация изложена на 185 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка (из них 7 в приложении) и 3 таблицы. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания методов исследования (глава 2), результатов и обсуждения (глава 3), заключения и выводов, списка используемых сокращений, списка цитируемой литературы из 234 пунктов, и приложения.

Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа соответствует п. 1 «Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, физика и физические теории химических реакций и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений», а также п. 6 «Строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций; химические механизмы и физика каталитических процессов; динамика, структура и спектроскопия каталитически активных поверхностей» паспорта данной специальности.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описываются актуальность и разработанность темы, формулируются цели и задачи исследования, описываются научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, методы исследования, формулируются положения, выносимые на защиту, степень достоверности результатов исследования, личный вклад автора, сведения об апробации результатов.

Первая глава посвящена литературному обзору. В *разделе 1.1* рассмотрены возможности ЯМР для *operando* исследований гетерогенных каталитических реакций, приведены необходимые сведения об одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР, обсуждается влияние гранул катализатора на однородность магнитного поля и чувствительность, а также анализируются методы компенсации неоднородностей поля. *Раздел 1.2* посвящён методам гиперполяризации, их физическим основам, преимуществам и ограничениям, с акцентом на гиперполяризацию на основе параводорода. В *разделе 1.3* рассматриваются принципы магнитно-резонансной томографии (МРТ), импульсные последовательности, применимые для *operando* МРТ гетерогенных реакторов, дан обзор работ по МРТ жидко- и

газофазных каталитических процессов. В *разделе 1.4* обсуждаются особенности проектирования конструкций реакторов, совместимых с МР исследованиями.

Вторая глава посвящена краткому описанию экспериментальных установок и описанию используемых в работе веществ, а также процедуры приготовления образцов. В *разделе 2.1* приведена информация об используемых веществах и реактивах. В *разделе 2.2* описан процесс получения параводорода. В *разделе 2.3* подробно изложены методики проведения экспериментов. В *разделе 2.4* приведены параметры импульсных последовательностей, используемых в экспериментах ЯМР и МРТ.

Третья глава посвящена представлению и обсуждению полученных результатов. В *разделе 3.1* исследовано преобразование антифазной намагниченности, индуцированной параводородом, в синфазную с целью повышения ОСШ в МРТ. На модельной системе гидрирования пропена экспериментально продемонстрирована возможность преобразования антифазной намагниченности в синфазную с использованием импульсной последовательности Саркара [1]. Показано, что такое преобразование приводит к увеличению ОСШ в МРТ более чем в два раза по сравнению с антифазным сигналом. При этом амплитуда сигналов в спектрах ЯМР для антифазного и синфазного состояний практически не различалась (рис. 1), тогда как ОСШ в МРТ возрастало после преобразования, что свидетельствует о негативном влиянии антифазной намагниченности именно на интенсивность сигнала в МРТ. Также установлено, что эффективность преобразования определяется параметрами используемой импульсной последовательности и требует их оптимизации.

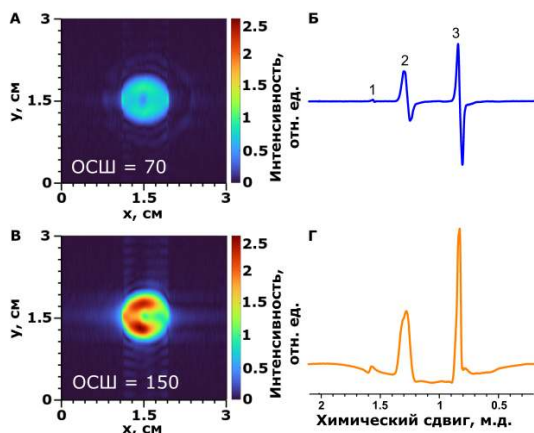


Рисунок 1. ^1H МРТ гиперполяризованного пропана без (А) и с (В) предварительным преобразованием антифазного сигнала в синфазный, и соответствующие спектры ЯМР ^1H (Б и Г). Сигнал, обозначенный цифрой 1 на спектрах ЯМР, соответствует CH_3 группе пропена, а сигналы 2 и 3 соответствуют CH_2 и CH_3 группам пропана соответственно.

Далее была продемонстрирована применимость разработанного подхода для регистрации гиперполяризованных сигналов в системах, приближенных к реалистичной геометрии реактора (рис. 2). Установлено, что преобразование антифазной намагниченности позволяет значительно повысить ОСШ вблизи гранул катализатора и визуализировать их расположение в ампуле с помощью трехмерной МРТ. Полученные результаты подтверждают эффективность данного подхода для повышения чувствительности МРТ при исследовании гетерогенных каталитических процессов.

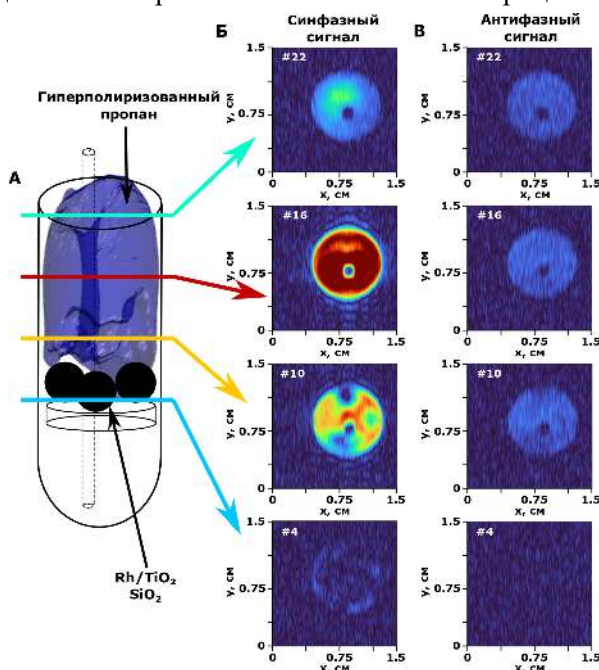


Рисунок 2. Схематичное изображение реактора с каталитически активными гранулами катализатора (А). Проекция двумерных срезов (#4, #10, #16 и #22), полученные с помощью 3М ¹H МРТ гиперполяризованного пропана с использованием (Б) и без использования (В) модуля импульсной последовательности, преобразующей антифазный сигнал к синфазному виду.

В разделе 3.2 предложен и реализован подход к получению спектров ЯМР высокого разрешения в условиях сильной неоднородности магнитного поля, основанный на использовании многоквантовых когерентностей. Под действием импульсной последовательности COSY из продольного спинового порядка, возникающего в экспериментах ИППЯ в условиях PASADENA, формируются нульквантовая (ZQC) и двухквантовая когерентности (DQC). С помощью моделирования с использованием формализма матрицы плотности было показано, что в неоднородном магнитном поле в

двумерном (2М) спектре ЯМР сигнал DQC растягивается вдоль линии с углом наклона, равным $\arctg(2)$. Благодаря этому абсорбционная и эмиссионная части сигналов, соответствующих разным магнитным полям, не перекрываются, что позволяет избежать существенной потери чувствительности и спектрального разрешения, присущих одномерным спектрам при неоднородном уширении антифазного сигнала.

Предложенный подход был опробован на модельной системе β -нитростирола в искусственно созданном неоднородном магнитном поле. В одномерном спектре ЯМР уширение линий приводит к перекрыванию сигналов, тогда как одномерный срез 2М спектра позволяет получить сигналы исследуемой спиновой системы с высоким спектральным разрешением (рис. 3). Это подтвердило возможность восстановления спектральной информации в условиях, когда обычный одномерный спектр оказывается неинформативным.

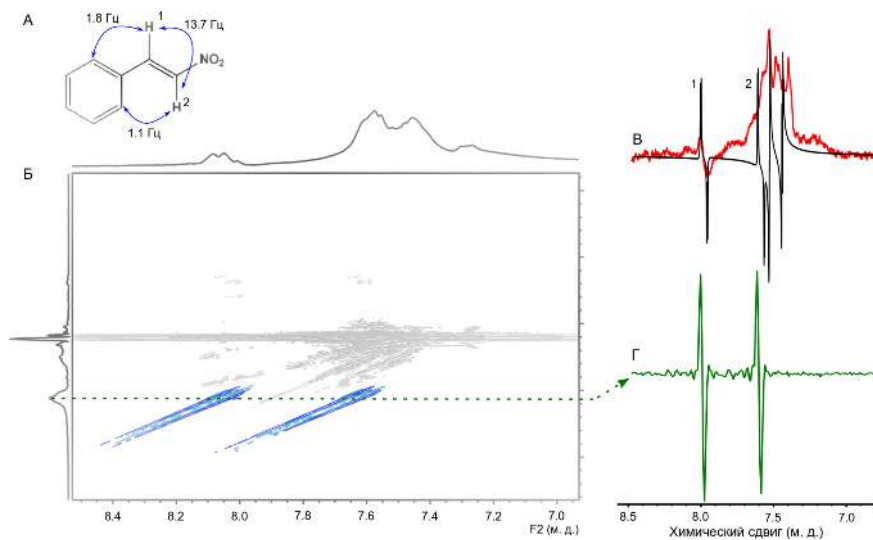


Рисунок 3. А – Структурная формула β -нитростирола. Б – 2М спектр ЯМР ^1H β -нитростирола, растворенного в хлороформе-d, полученный с использованием импульсной последовательности COSY с предварительным применением модуля Саркара. В – 1М спектр ЯМР ^1H β -нитростирола, растворенного в хлороформе-d, в неоднородном магнитном поле (красный) и смоделированный 1М спектр ЯМР ^1H β -нитростирола (черный). Г – одномерный срез 2М спектра ЯМР ^1H в максимуме представляющих интерес сигналов.

Далее метод был применён к реакции гидрирования пропена с использованием параводорода. В условиях гомогенного гидрирова-

ния неоднородность магнитного поля моделировали добавлением стеклянных шариков в ампулу. Применение импульсной последовательности COSY позволило получить 2М спектр ЯМР, в котором отчетливо разрешены сигналы пропана и пропена, тогда как одномерный спектр ЯМР имеет низкую интенсивность, а уширение линий приводит к полному перекрыванию сигналов CH_3 группы пропена и CH_2 группы пропана и делает интерпретацию спектра невозможной (рис. 4).

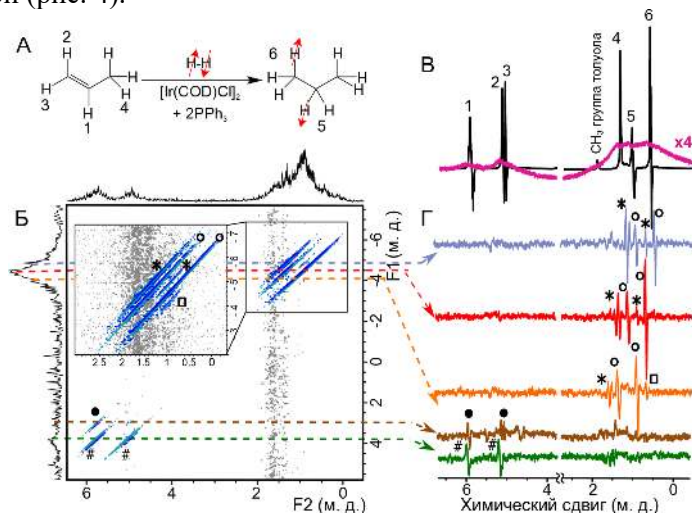


Рисунок 4. А – Схема реакции каталитического гидрирования пропена с использованием p-H_2 . Б – 2М спектр ЯМР растворенной смеси гиперполяризованного пропана и пропена, полученный с использованием импульсной последовательности COSY. В – спектр ЯМР, полученный после остановки барботирования смеси пропена и p-H_2 через раствор катализатора в однородном магнитном поле (черный) и в неоднородном магнитном поле (розовый). Г – одномерные срезы 2М спектра ЯМР.

Затем подход был апробирован для гетерогенного гидрирования пропена в жидкой фазе на гранулированном катализаторе $\text{Rh}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Одномерные срезы 2М спектра также показали высокое спектральное разрешение, включая разрешение мультиплетной структуры сигнала ЯМР гиперполяризованного пропана (рис. 5).

Далее с использованием того же гранулированного катализатора подход был протестирован для газофазного гетерогенного гидрирования пропена. Несмотря на существенное уширение сигналов пропана в одномерном спектре, использование COSY с регистрацией DQC впервые позволило получить высокоразрешенные спектры гиперполяризованного продукта в газовой фазе в присутствии гра-

нулированного катализатора в чувствительной области спектрометра (рис. 6).

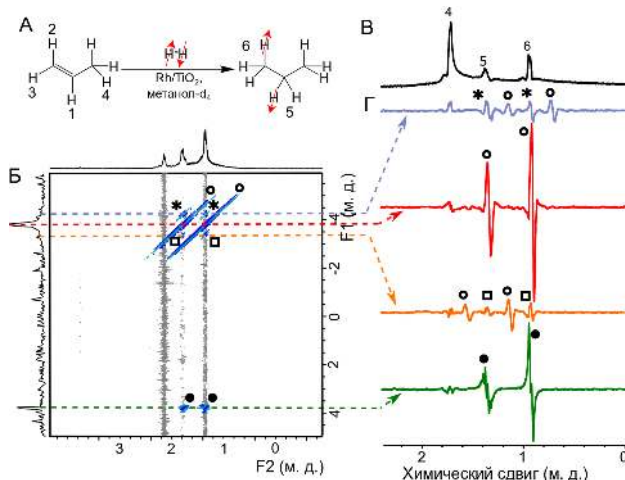
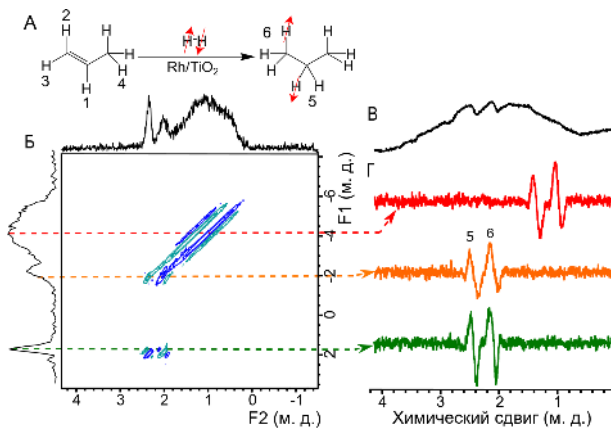


Рисунок 5. А – Схема реакции гетерогенного каталитического гидрирования пропена с использованием $p\text{-H}_2$. Б – 2М спектр ЯМР растворенного гиперполяризованного пропана. В – спектр ЯМР, полученный после барботирования смеси пропена и $p\text{-H}_2$ через раствор в неоднородном магнитном поле. Г – одномерные срезы 2М спектра ЯМР.

Рисунок 6. А – Схема реакции гетерогенного каталитического гидрирования пропена с использованием $p\text{-H}_2$. Б – 2М спектр ЯМР гиперполяризованного пропана. В – спектр ЯМР, полученный после остановки потока смеси пропена и $p\text{-H}_2$ в неоднородном магнитном поле. Г – одномерные срезы 2М спектра пропана.



Таким образом, сочетание импульсной последовательности COSY с методом ИППЯ является эффективным подходом для получения высокоразрешённых интенсивных спектров ЯМР в реакции гетерогенного каталитического гидрирования как в жидкости, так и в газе, в присутствии гранулированного катализатора, приводящего к существенной неоднородности магнитного поля.

В разделе 3.3 представлены разработанные и экспериментально реализованные реакторы, совместимые с методами ЯМР и МРТ и не искажающие однородность магнитного поля. Использование стандартных реакторов с гранулированной засыпкой приводит к существенной неоднородности магнитного поля в чувствительной области спектрометра, что вызывает уширение и искажение формы сигналов, а также снижение ОСШ, особенно при использовании в МРТ импульсных последовательностей на основе градиентного эха.

Ранее в работе [2] был описан подход к получению стеклянных трубчатых реакторов с каталитическим покрытием Rh/TiO₂, где было показано, что такие реакторы, расположенные параллельно полю B₀, практически не искажают однородность магнитного поля. В данной работе в разделе 3.3.1 был расширен набор катализаторов, нанесенных на стеклянные трубки. В экспериментах по гетерогенному гидрированию 1,3-бутадиена и пропина продемонстрирована возможность регистрации сигналов реагентов и гиперполяризованных продуктов реакции с высоким спектральным разрешением (рис. 7).

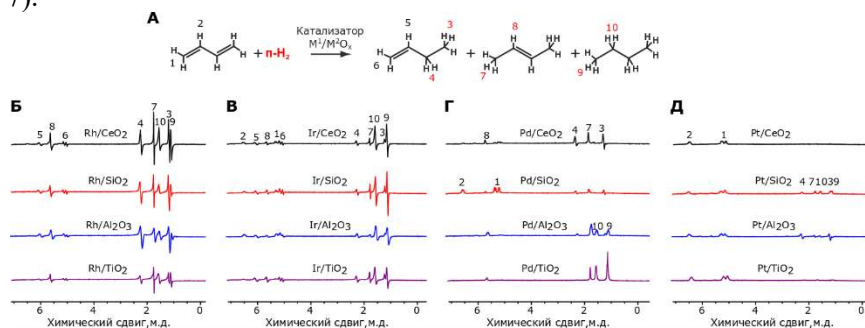


Рисунок 7. А – схема реакции гидрирования пропина параводородом с использованием гетерогенного катализатора M^I/M²O_x (M^I – Rh, Ir, Pd; M²O_x – CeO₂, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂) Спектры ЯМР ¹H продуктов реакции гетерогенного гидрирования пропина параводородом с использованием родиевых (Б), иридиевых (В), палладиевых (Г) и платиновых (Д) катализаторов.

Также были получены пространственно-разрешенные спектры ЯМР в ходе гидрирования 1,3-бутадиена параводородом, которые позволили проследить распределение интенсивности сигнала гиперполяризованных продуктов вдоль оси реактора в режиме *operando* (рис. 8). Более того, чувствительности метода оказалось достаточно для наблюдения распределения концентрации реагентов и

продуктов гидрирования даже без использования эффекта ИППЯ (рис. 9).

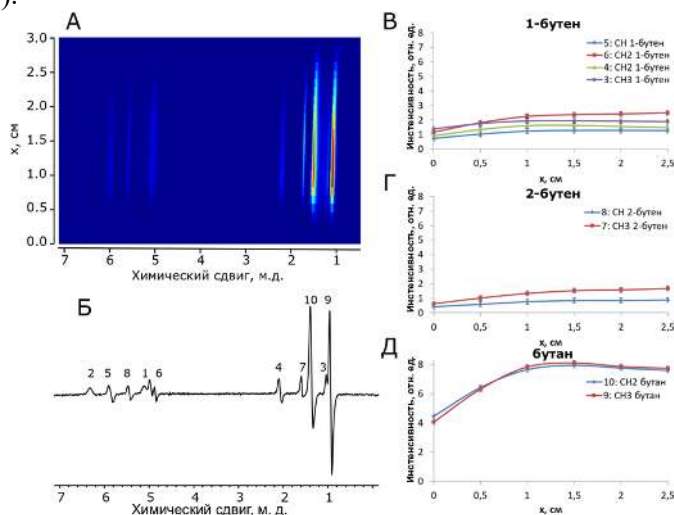


Рисунок 8. Псевдо-2М спектр ЯМР ^1H реакции гидрирования 1,3-бутадиена с $p\text{-H}_2$ с использованием катализатора Ir/SiO_2 . А – распределение интенсивностей сигналов ЯМР реагентов и продуктов вдоль оси работающего реактора; Б – спектр ЯМР, полученный в условиях PASADENA; В, Г, Д – графики распределения интенсивности поляризованных продуктов реакции по длине реактора.

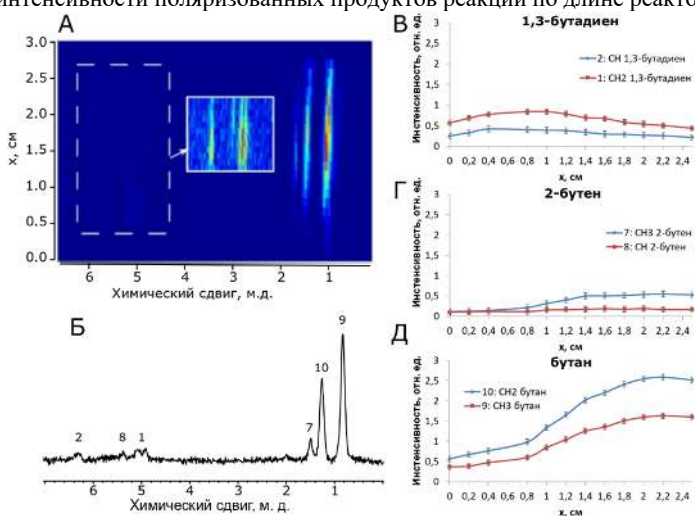


Рисунок 9. Псевдо-2М спектр ЯМР ^1H реакции гидрирования 1,3-бутадиена с $n\text{-H}_2$ с использованием катализатора Ir/SiO_2 . А – распределение интенсивностей сигналов ЯМР реагентов и продуктов вдоль оси работающего реактора; Б – спектр

ЯМР, полученный в условиях PASADENA; В, Г, Д – графики распределения продуктов реакции по длине реактора.

Сопоставление результатов, полученных с использованием $p\text{-H}_2$ и $n\text{-H}_2$, позволило выявить различия в характере изменения интенсивностей сигналов вдоль оси реактора. В случае гиперполяризации интенсивность сигнала бутана сначала резко возрастает и уже после ~ 1 см выходит на плато. В то же время при использовании $n\text{-H}_2$ основной рост равновесного сигнала наблюдается после ~ 1 см. Такое различие, вероятно, связано с релаксационными процессами, которые уравнивают рост интенсивности гиперполяризованного сигнала за счет образования продукта.

Таким образом, предложенная геометрия реактора в виде полых стеклянных трубок с катализатором, нанесенным тонким слоем на их стенки, не только не искажает однородность магнитного поля, но и позволяет выполнять *operando* ЯМР исследования каталитических реакций. Благодаря этому проведенные эксперименты по пространственно-разрешенной спектроскопии ЯМР позволили получить дополнительные сведения об особенностях протекания реакции гидрирования 1,3-бутадиена на выбранных катализаторах.

Несмотря на высокую информативность предыдущих экспериментов, использование реактора в виде полых стеклянных трубок не позволяет воспроизвести гидродинамические профили, характерные для промышленных реакторов. В работах [3, 4] было показано, что использование полых сфер из оксида кремния в хроматографической спектроскопии ЯМР позволяет сохранить однородность магнитного поля и не приводит к ухудшению интенсивности сигнала ЯМР и спектрального разрешения. Эти результаты указывают на перспективность применения полых сфер в реакторах, совместимых с ЯМР исследованиями, поэтому в данной работе в качестве альтернативного носителя катализатора были предложены полые сферы из Al_2O_3 .

В разделе 3.3.2 показано, что применение таких структур не искажает однородность магнитного поля по сравнению с традиционной гранулированной засыпкой (рис.10). В частности, ширина на полувысоте (full width at half maximum, FWHM) сигнала метильной группы пропена составляла 340 Гц для неполых гранул и 25 Гц для полых сфер (для сравнения - ширина данного сигнала равна 7 Гц, когда ампула ЯМР заполнена только пропеном при тех же экспериментальных условиях). Более чем десятикратное уменьшение

ширины линии подчеркивает преимущество полых сфер с точки зрения сохранения информативности и химической специфичности спектра, что имеет принципиальное значение для *operando* мониторинга реакций.

Кроме того, полученные МР изображения (рис. 10Б) указывают на равномерное распределение газообразного пропена в ампуле ЯМР, заполненной полыми сферами. В то же время в случае неполых носителей сигнал определяется в основном вкладом абсорбированного пропена и наблюдается лишь в областях расположения гранул (рис. 10В), что говорит о недостаточной однородности магнитного поля для визуализации газообразного пропена в свободной от гранул области.

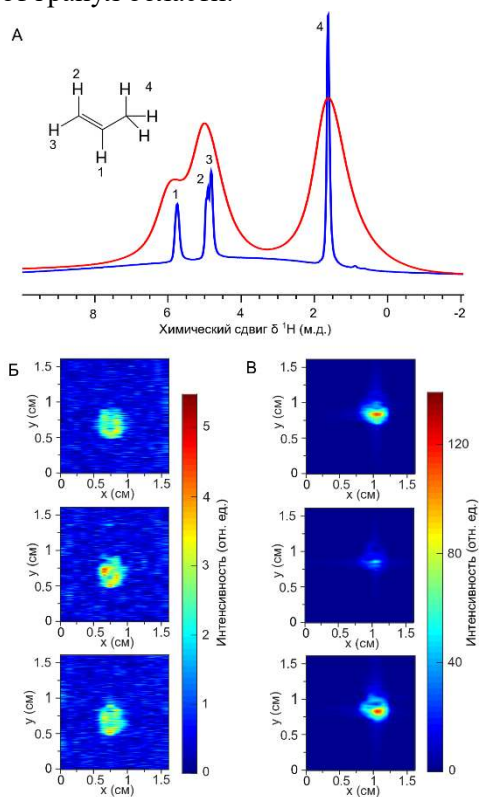


Рисунок 10. (А) Спектры ЯМР ^1H , полученные от ампулы ЯМР диаметром 5 мм, заполненной пропеном и полыми сферами (синий спектр) или неполыми гранулами (красный спектр) из Al_2O_3 . Аксиальные срезы 3М набора данных МРТ, полученные от ампулы ЯМР диаметром 5 мм, заполненной полыми сферами из Al_2O_3 (Б) или неполыми гранулами (В) и пропеном.

Следующим шагом был переход к исследованию применимости катализаторов на основе данных носителей для картирования распределения реагентов и продуктов в газовой фазе в режиме

operando. Использование проточного реактора с засыпкой из полых сфер с катализатором Rh/Al₂O₃ (Rh/hollow spheres-Al₂O₃, Rh/hs-Al₂O₃) позволило выполнить как пространственно-разрешенную визуализацию распределения реагентов и продуктов реакции, так и количественный анализ конверсии реагента с помощью спектроскопии ЯМР (рис.11).

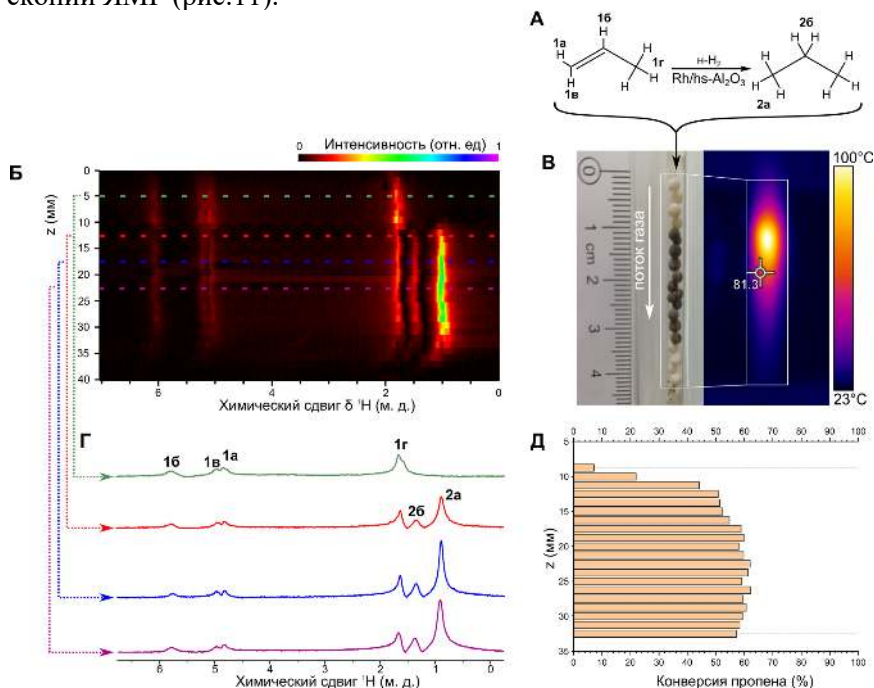


Рисунок 11. (А) – схема реакции гидрирования пропена. (Б) – псевдо-2М пространственно-разрешенные спектры ЯМР, полученные в процессе гидрирования пропена с н-Н₂. (В) – фотография каталитического реактора. Справа представлено инфракрасное термографическое изображение работающего реактора. (Г) – Соответствующие пространственно-разрешенные спектры ЯМР. (Д) – профиль конверсии вдоль оси реактора.

При этом ширина спектральных линий в отдельных срезах не превышала 30 Гц. Для сравнения в описанном выше исследовании с использованием неполых гранул в сопоставимых условиях ширина линии составляла ~350 Гц, т.е. более чем на порядок больше, чем при использовании полых сфер. Такая ширина линий привела бы к значительному перекрытию сигналов реагентов и продуктов, что делает невозможным количественный анализ спектров ЯМР.

Рассчитанный по пространственно-разрешенным спектрам ЯМР профиль конверсии показал, что реакция преимущественно протекает в начале реактора, что согласуется с результатами инфракрасного (ИК) картирования температуры, показавшего совпадение областей максимальной конверсии и повышения температуры.

Кроме того, достигнутое спектральное разрешение оказалось достаточным для регистрации антифазной формы линии сигналов гиперполяризованного пропана (рис. 12), что открывает новые возможности для исследования процессов создания и релаксации гиперполяризации непосредственно внутри каталитической засыпки.

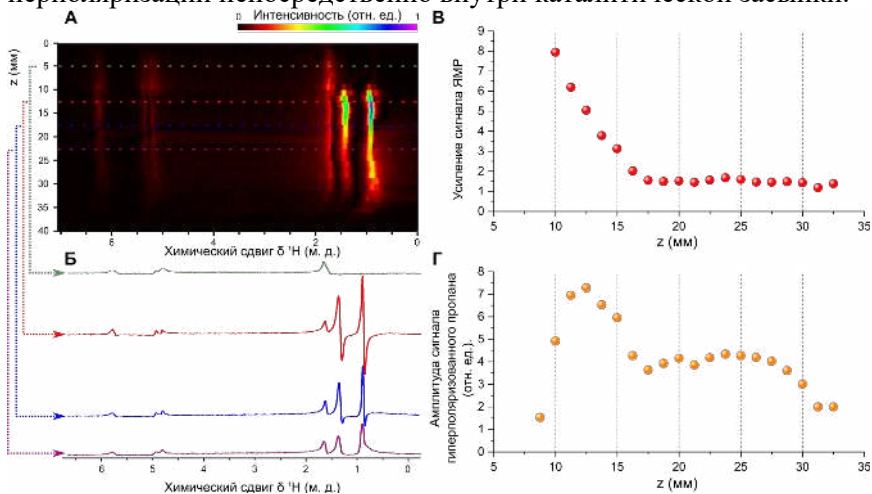


Рисунок 12. (А) Псевдо-2М спектры ЯМР, полученные в процессе гидрирования пропена с $p\text{-H}_2$. (Б) Соответствующие пространственно-разрешенные спектры ЯМР. (В) Распределение усиления сигнала гиперполяризованного пропана вдоль оси Z. (Г) Распределение амплитуды сигнала гиперполяризованного пропана вдоль оси Z.

Чувствительности метода оказалось достаточно для проведения селективной по химическому сдвигу МРТ работающего реактора, которая позволила визуализировать пространственное распределение реагентов и продуктов в перпендикулярных срезах реактора (рис. 13). Анализ пространственного распределения интегральной интенсивности сигналов МР изображений выявил области пониженной локальной концентрации газа, обусловленные температурными градиентами в реакторе, что также хорошо согласовывалось с данными ИК-термографии.

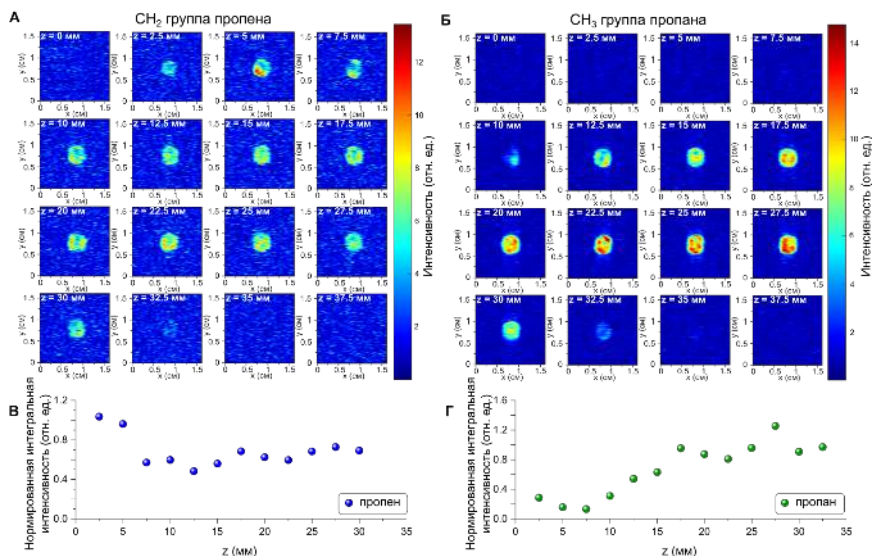


Рисунок 13. 2М срезы селективной по химическому сдвигу МРТ для CH_2 группы пропена (А) и CH_3 группы пропана (В), полученные в процессе гидрирования пропена с n-H_2 . Пространственная зависимость нормированной интегральной интенсивности вдоль оси z для селективной по химическому сдвигу МРТ для CH_2 группы пропена (В) и CH_3 группы пропана (Г).

Таким образом, использование полых носителей катализатора открывает возможности для *operando* исследований ЯМР каталитических реакторов с высоким пространственным и спектральным разрешением и представляет интерес для изучения процессов тепломассопереноса и кинетики реакций в модельных системах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Применение оптимизированной импульсной последовательности, преобразующей антифазную намагниченность ядерных спинов в синфазную, позволило повысить отношение сигнал/шум пространственно-разрешённых изображений гиперполяризованного продукта реакции газозного гидрирования с использованием параводорода более чем в два раза и улучшить информативность визуализации каталитического реактора.

2. Предложен и экспериментально реализован подход к получению спектров ЯМР высокого разрешения в условиях сильной неоднородности магнитного поля, основанный на использовании двухквантовых когерентностей, формируемых под действием импульсной последовательности COSY из антифазной намагниченности, возникающей в экспериментах с ИППЯ. Показано, что данный под-

ход позволяет регистрировать антифазные спектры гиперполяризованного продукта в реакциях гомогенного и гетерогенного гидрирования ненасыщенного углеводорода в условиях *operando* как в жидкой, так и в газовой фазе.

3. Показано, что конструкция каталитического реактора на основе полых стеклянных трубок с нанесенным на внешнюю поверхность катализатором сохраняет однородность магнитного поля, достаточную для получения высокоразрешенных спектров ЯМР, что наглядно продемонстрировано для реакций гетерогенного гидрирования 1,3-бутадиена и пропина в газовой фазе в режиме *operando*.

4. Установлено, что использование модельных реакторов с неподвижным слоем катализатора на основе полых сфер из Al_2O_3 с малой толщиной стенки ($\sim 0,05$ мм) с нанесенным активным компонентом (наночастицы родия) минимизирует искажения магнитного поля и позволяет получать спектры ЯМР с высоким спектральным разрешением. На примере реакции гидрирования пропена в газовой фазе с использованием как параводорода, так и нормального водорода была продемонстрирована возможность проводить эксперименты по пространственно-разрешенной спектроскопии ЯМР и селективной по химическому сдвигу МРТ с высоким пространственным разрешением в режиме *operando*.

Публикации автора по теме диссертации

1. Svyatova A., **Kononenko E. S.**, Kovtunov K. V., Lebedev D., Gerasimov E. Yu., Bukhtiyarov A. V., Prosvirin I. P., Bukhtiyarov V. I., Müller C. R., Fedorov A., Koptug I. V. Spatially resolved NMR spectroscopy of heterogeneous gas phase hydrogenation of 1,3-butadiene with parahydrogen // Catal. Sci. Technol. – 2020. – V. 10. – P. 99-104. DOI: 10.1039/C9CY02100K.
2. **Kononenko E. S.**, Svyatova A. I., Skovpin I. V., Kovtunova L. M., Gerasimov E. Yu., Koptug I. V. Getting the Most out of Parahydrogen-Induced Signal Enhancement for MRI of Reacting Heterogeneous Systems // J. Phys. Chem. C – 2022. – V. 126. – No. 35. – P. 14914–14921. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c05218.
3. **Kononenko E. S.**, Skovpin I. V., Kovtunova L. M., Koptug I. V. High-Resolution NMR of the Hydrogenation Reaction with Parahydrogen in an Inhomogeneous Magnetic Field // J. Phys. Chem. Lett. – 2025. – V. 16. – No. 2. – P. 650–657. DOI: 10.1021/acs.jpclett.4c03154.
4. **Kononenko E. S.**, Skovpin I. V., Burueva D. B., Rogozhnikov V. N., Shefer K. I., Salanov A. N., Koptug I. V. Hollow alumina spheres: fabrication, characterization, and their potential for *operando* magnetic resonance //

Anal. Chem. – 2025. – V. 97. – No. 39. – P. 21258–21263. DOI: 10.1021/acs.analchem.5c01321.

5. **Kononenko E. S.**, Skovpin I. V., Burueva D. B., Rogozhnikov V. N., Gerasimov E. Yu., Kovtunova L. M., Koptug I. V. Empowering gas-phase *operando* NMR and MRI of packed-bed reactors through rational catalyst design // Chem. Eng. J. – 2026. – V. 535. – P. 175379. DOI: 10.1016/j.cej.2026.175379.

Тезисы докладов автора по теме диссертации

1. **Кононенко Е. С.** Селективная МРТ визуализация селективной реакции гидрирования параводородом // 57-ая Международная научная студенческая конференция МНСК-2019, 14-19 апреля 2019 (Новосибирск, Россия)
2. **Кононенко Е. С.** Селективная МРТ-визуализация реакторов каталитического гидрирования с использованием параводорода // 58-ая Международная научная студенческая конференция МНСК-2020, 10-17 апреля 2020 (Новосибирск, Россия)
3. **Kononenko E. S.**, Svyatova A., Kovtunov K. V., Fedorov A., Koptug I. V. 3D *operando* visualization of complex heterogeneous catalytic system using parahydrogen // Parahydrogen Enhanced Resonance Meeting PERM-2020, 27-29 July 2020 (*on-line*)
4. **Kononenko E. S.**, Svyatova A., Kovtunov K. V., Fedorov A., Koptug I. V. *Operando* 3D MRI visualization of complex heterogeneous catalytic system using parahydrogen // 18-th International School-Conference «Magnetic Resonance and its Applications. Spinus-2021», 29 March – 2 April 2021 (*on-line*)
5. **Kononenko E. S.**, Svyatova A., Skovpin I. V., Kovtunova L.M., Koptug I. V. Application an antiphase-to-inphase signal shape conversion to parahydrogen-induced polarization for *operando* MRI study of a heterogeneous reactor // X International Voevodsky Conference «Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes», 5-9 September 2022 (Novosibirsk, Russia)
6. **Кононенко Е. С.** Развитие методов МРТ визуализации реакторов каталитического гидрирования с использованием параводорода, 60-ая Международная научная студенческая конференция МНСК-2022, 10-20 апреля 2022 (Новосибирск, Россия)
7. **Кононенко Е.С.**, Святлова А., Сковпин И. В., Ковтунова Л. М., Коптюг И. В. Развитие методов МРТ визуализации реакторов гетерогенного каталитического гидрирования в газе с использованием параводорода // XXXIV Симпозиум «Современная химическая физика», 16-25 сентября 2022 (Туанце, Россия)
8. **Kononenko E. S.**, Koptug, I. V. Obtaining high-resolution NMR spectra inside a working heterogeneous reactor // International conference «Modern

Development of Magnetic Resonance», 25-30 September 2023 (*Kazan, Russia*)

9. **Kononenko E. S.**, Skovpin I. V., Koptug, I. V. Obtaining High Resolution NMR Spectra in Inhomogeneous Magnetic Fields in Experiments with Anti-phase Magnetization // 20th International School-Conference «Magnetic resonance and its applications», 27-30 March 2023 (*Saint-Peterburg, Russia*)
10. **Kononenko E. S.**, Skovpin I. V., Burueva D. B., Kovtunova L. M., Rogozhnikov V. N., Shefer K. I., Salanov A. N., Koptug, I. V. High-resolution NMR and MRI characterization of catalytic reactor in gas-phase enabled by hollow alumina supports // EUROMAR 2025, 6-10 July 2025, (*Oulu, Finland*)
11. **Кононенко Е.С.**, Сковпин И.В., Бурueva Д.Б., Рогожников В.Н., Шефер К.И., Саланов А.Н., Коптyг И.В. Использование полых сфер из Al_2O_3 в качестве перспективных носителей катализатора для *operando* исследований гетерогенного гидрирования в газовой фазе // XXVI International Conference on Chemical Reactors ChemReactor-26, 27-31 октября 2025 (*Минск, Республика Беларусь*)
12. **Kononenko E. S.**, Skovpin I. V., Kovtunova L. M., Koptug I. V. Parahydrogen-enhanced high-resolution NMR for *operando* studies of heterogeneous catalysis // Parahydrogen Enhanced Resonance Meeting PERM-2025, 3-5 November 2025, (*on-line*),
13. **Kononenko E.S.**, Skovpin I.V., Burueva D.B., Kovtunova L.M., Rogozhnikov V.N., Gerasimov E.Yu., Koptug I.V. High-Resolution *Operando* Chemical Shift Imaging of Gas-Phase Hydrogenation Enabled by NMR-Compatible Alumina Catalyst Supports // Всероссийская школа-конференция по катализу с международным участием «Каталитический дизайн: от исследований на молекулярном уровне к практической реализации», 18-24 августа 2025 (*Новосибирск, Россия*).

Литература

1. Sarkar R. et al. Extending the Scope of Singlet-State Spectroscopy // *Chem-PhysChem*. 2007. Vol. 8, No. 18. P. 2652–2656
2. Kovtunov K. V. et al. Robust In Situ Magnetic Resonance Imaging of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation with and without Hyperpolarization // *ChemCatChem*. 2019. Vol. 11, No. 3. P. 969–973.
3. Biasi F. D. et al. Chromatographic NMR spectroscopy: the effect of hollow silica microspheres on magnetic field inhomogeneities and resonance line-shapes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 22, No. 37. P. 21383–21392.
4. González-García T. et al. Chromatographic NMR Spectroscopy with Hollow Silica Spheres // *Angew Chem Int Ed*. 2016. Vol. 55, No. 8. P. 2733–2737.