

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Эзжеленко Дарьи Игоревны на тему: «Закономерности каталитического действия моно- и биметаллических Pd-наноконпозитов в превращении этанола в бутанол-1» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ»

Разработка новых методов синтеза и способов применения каталитических систем на основе оригинальных функциональных материалов является важным направлением интенсификации химических процессов. Направленное воздействие на свойства носителей гетерогенных катализаторов, возможность оптимального распределения активных компонентов и реализация заданных значений их дисперсности позволяет регулировать селективность процесса, активность и стабильность катализаторов, воздействовать на механизм протекания каталитического процесса. Для реализации заданных требований к катализатору необходимо осуществлять стадийный контроль промежуточных элементов в ходе синтеза. Такой подход является весьма трудоемким, но он необходим для получения материалов с заданной структурой и составом.

Этанол на современном этапе можно рассматривать как доступный базовый реагент для разработки новых технологий. Одним из перспективных процессов конверсии этанола в ценные продукты является реакция, приводящая к образованию бутанола-1, который широко используется в фармацевтике, нефтехимии и парфюмерной промышленности. Бутанол-1 применяется в качестве добавок к топливу для двигателей внутреннего сгорания, что позволяет снизить зависимость от бензина, получаемого из нефти. Разработка активных и стабильных катализаторов конверсии этанола является **актуальной и своевременной** задачей. В работе Эзжеленко Д.И. данная задача решалась на примере применения моно- и полиметаллических Pd/Al₂O₃ катализаторов. Выбор палладия в качестве основного металла и оксида алюминия обусловлен следующими факторами: палладий – металл, который проявляет высокую активность в целевых процессах гидрирования и дегидрирования, и толерантен в побочных реакциях C-C крекинга.

Оксиды алюминия успешно используются в качестве носителей для промышленных катализаторов и обладают регулируемыми кислотными центрами, необходимыми для альдольно–кетоновой конденсации.

Положения, выносимые на защиту, в полной мере отражают основное содержание работы, в связи с чем их можно считать аргументированными и обоснованными. Большой объём экспериментальных данных, на основе которых базируются данные положения, а также корректная интерпретация полученных результатов с помощью современных физико-химических методов анализа позволяют сделать вывод о **научной новизне и достоверности положений, выносимых на защиту диссертации.**

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа имеет традиционное построение. Она состоит из 6 разделов: введения, обзора литературы по теме исследования, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц и 71 рисунок. Список цитируемой литературы включает 152 наименования.

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, изложены научная новизна и практическая значимость результатов исследования, указана их апробация.

В Главе **Литературный обзор** рассмотрены механизмы каталитической конверсии этанола в бутанол-1 и подробно описаны стадии наиболее вероятного механизма, обсуждены термодинамические и кинетические аспекты. Проиллюстрирована эффективность гомогенных, гетерогенных и смешанных систем в катализе конверсии этанола в бутанол-1, описаны достоинства и недостатки каждого типа катализаторов. Приведены известные механизмы дезактивации катализаторов. В силу своей аналитичности литературный обзор гармонично связан с остальными разделами работы, а вытекающие из него цели и задачи выглядят логически оправданными и обоснованными. Этот раздел, как, впрочем, и вся работа, написан хорошим живым литературным языком и

представляет самостоятельную ценность, например, в качестве научного обзора для периодического издания, а также учебного или методического пособия.

Глава **Экспериментальная часть** содержит перечень исходных материалов, методики синтеза катализаторов, методологию проведения структурных и каталитических экспериментов, а также описание используемого оборудования. Приведены методики исследования структуры и строения синтезированных материалов, а также условия проведения каталитических экспериментов с их участием в реакциях превращения этанола. Особое внимание в работе уделяется проблемам **воспроизводимости результатов и их достоверности**. Поливариантность, многосубстратность, множественность формирующихся структур и их трансформация потребовали от автора широкого и, в то же время, рационального использования современных физико-химических методов, таких как: атомно-абсорбционная спектрометрия, низкотемпературная адсорбция N_2 , температурно-программируемая десорбция NH_3 , рентгеновская дифракция. Для исследования поверхности гетерогенных катализаторов применялись методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, температурно-программируемое восстановление и Фурье ИК-спектроскопия диффузного отражения. Элементный состав поверхности катализаторов определялся с помощью энергодисперсионного анализа. Следует отметить творческий подход и умелое применение указанных инструментальных методов к весьма сложным с точки зрения методики объектам исследования. Их сочетание с обширным кругом синтетических приемов свидетельствуют о глубоком понимании автором изучаемых процессов и явлений. Высокий научный и методический уровень проведенного исследования не оставляет сомнений в **его достоверности**.

Центральное место в работе по своей значимости занимает глава 4. Основные результаты, полученные в ней, заключаются в следующем:

- на основе анализа кинетических закономерностей превращения этанола в бутанол-1 в присутствии катализатора Pd/Al_2O_3 ($Pd = 0.1$ вес. %; $d(Pd) = 9$ нм, $Pd(0)$, $S = 163$ м²/г) построены основные маршруты целевых и побочных процессов;

- показано, что модификация Al_2O_3 палладием приводит к изменению механизма конверсии этанола в бутанол-1 с межмолекулярной дегидратации этанола на механизм, включающий стадию альдольно-кетоновой конденсации, с последующим ростом начальной скорости образования бутанола-1 в более чем 1000 раз;

- разработаны методы синтеза промотированных металлом M_1 ($\text{M}_1 = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ce}, \text{Cu}$) Pd-катализаторов, позволяющие снизить адсорбцию CO, при этом наибольший эффект достигается в Pd-Cu/ Al_2O_3 катализаторах, содержащих частицы сплава Pd^0Cu^0 . Предложены оптимальные условия синтеза Pd-Cu/ Al_2O_3 катализаторов, включающие содержание, порядок и способ нанесения металлов, вид прекурсоров Pd и Cu, температуру восстановления;

- показано влияние щелочноземельного модификатора M_2O ($\text{M}_2 = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) на структуру и активность Pd-Cu/ Al_2O_3 систем. Модификация носителя оксидами Ca, Sr, Ba приводит к снижению скорости образования основного побочного продукта (этоксизтан) более чем в 100 раз в сравнении с немодифицированным Pd-Cu/ Al_2O_3 катализатором;

- установлены причины дезактивации 0.1%Pd/ Al_2O_3 в образовании бутанола-1 - это блокировка активных центров палладия, выделяющимся в ходе побочных процессов CO;

- разработан «one-pot» синтез бутанола-1 путем каталитической конверсии этанола в присутствии нанесенных на оксид алюминия PdCu наночастиц. В оптимальных условиях (275 °С, сверхкритическое состояние этанола) Pd-Cu катализатор обеспечивает селективность по бутанолу-1 (70%) при конверсии этанола (40%) в течение 100 ч непрерывной работы.

Результаты структурных и каталитических данных работы могут быть использованы для прогнозирования реакционной способности наноконкомпозитов Pd в различных процессах, а разработанная методика синтеза Pd-Cu систем - для получения новых высокостабильных катализаторов конверсии биооксигенатов в ценные продукты.

Отмеченные результаты и выводы характеризуются высокой степенью **обоснованности и научной новизны**. Диссертационная работа Д.И. Эзжеленко вносит значительный вклад в разработку катализаторов квалифицированной переработки этанола. Полученные закономерности и установленные зависимости между характеристиками материалов-носителей и катализаторов на их основе могут найти применение при создании новых эффективных катализаторов для широкого спектра процессов. В этом, в значительной степени, состоит **практическая значимость работы**. Диссертация содержит ряд оригинальных решений и методологических подходов.

Результаты работы могут быть использованы в профильных учебных заведениях и научно-исследовательских организациях, занимающихся разработкой и изучением физико-химических и каталитических характеристик гетерогенных катализаторов, в частности, ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, РГУНГ им. И.М. Губкина, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МИРЭА – Российском технологическом университете, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, Иркутском государственном университете, Уфимском государственном нефтяном техническом университете, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Самарском государственном техническом университете и ряде других.

Следует отметить ряд замечаний и пожеланий.

1. В работе декларируется, что процесс протекает с участием этанола в сверхкритическом состоянии. При этом контролируется только один параметр – температура. Действительно, проведение процесса при 275°C позволяет предположить, что реакционная система попадает в сверхкритическую область ($T_{\text{кр}}$ этанола $513,9\text{ K}$, $P_{\text{кр}}$ $60,6\text{ атм.}$, плотность $0,276\text{ г/см}^3$). Однако одного параметра тут явно недостаточно. Кроме того, в системе присутствуют другие компоненты, наличие которых может нарушить сверхкритическое состояние, особенно при высоких конверсиях этанола.

2. Были ли проведены исследования материального баланса в кинетических опытах? В частности, во всех экспериментах по определению активности и стабильности катализатора речь идет только превращении этанола в бутанол-1. В

то же время в последующих разделах работы отмечается, что в ходе реакции образуются и другие альфа-спирты – гексанол-1 и октанол-1. Их образование, очевидно, связано с последовательно протекающими процессами конденсации. С какими скоростями протекают эти реакции, можно ли подобрать условия для преимущественного образования каждого из продуктов? Детальный анализ кинетики образования всех компонентов мог бы подтвердить выдвинутые гипотезы и дать дополнительную информацию о реакционных механизмах.

3. Автором убедительно показано, что новые катализаторы могут быть существенно более эффективными по сравнению с известными. Однако из текста работы не очевидно, что все исследования каталитической активности проводились в кинетической области. В отдельных случаях проявление положительных эффектов может быть связано как с преодолением диффузионных торможений, так и с более равномерным (однородным) распределением активного компонента, а также другими факторами. Не имеют ли место эффекты синергизма? Полагаю, что эти аспекты требуют дополнительных пояснений.

4. Для подтверждения предложенной параллельно-последовательной схемы механизма процесса следовало бы осуществить несколько модельных экспериментов с участием промежуточных или побочных продуктов, указанных в таблице 2 автореферата.

5. Из литературы известно, что некоторые процессы конденсации на палладиевых катализаторах проводятся в атмосфере водорода, что позволяет существенно повысить их селективность. Небольшие добавки водорода существенно ускоряют протекание заключительных стадий гидрирования интермедиатов, приводящих к целевым продуктам. Полагаю, в представленной работе такие эксперименты также могли бы быть полезны.

Отмеченные выше недостатки, носящие, скорее, характер пожеланий, несколько не снижают общего благоприятного впечатления от представленной работы. Она выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, свидетельствует о глубоком понимании автором механизмов формирования катализаторов, их применения и характеризует его как

высококвалифицированного творчески мыслящего специалиста. По своему замыслу, четкости постановки, уровню исследования и актуальности работа может быть признана образцовой.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации. Выводы иллюстрируют наиболее важные результаты, представленные в 11 публикациях, среди которых 5 статей в рецензируемых изданиях, индексируемых международными базами данных Web of Science, Scopus и РИНЦ и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ». Результаты работы прошли апробацию в ряде авторитетных международных научных конференций.

Заключение

Указанные выше замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация «Закономерности каталитического действия моно- и биметаллических Pd-нанокмполитов в превращении этанола в бутанол-1» Эзжеленко Дарьи Игоревны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода, является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей важное значение для каталитической химии, а именно: разработаны высокоактивные и стабильные каталитические системы для реакций гомо- и кросс-конденсации оксигенатов, в частности, в синтезе бутанола-1, других линейных α -спиртов, высокомолекулярных кетонов, для получения ценных углеводов и компоненты моторных топлив. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ» (по химическим наукам), критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Эжжеленко Д.И. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет", Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Флид Виталий Рафаилович

Дата: 11.11. 2022 г.

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7 495 246-05-55 доб. 730; рабочий e-mail:

Специальность, по которой защищена докторская диссертация: 05.17.04 – «Технология продуктов тяжелого (основного) органического синтеза».

Адрес места работы: 119454, ЦФО, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78. ФГБОУ ВО "МИРЭА - Российский технологический университет",

Тел: +74992156565; e-mail: rector@mirea.ru; <http://www.mirea.ru/>

Подпись сотрудника РТУ - МИРЭА Флида Виталия Рафаиловича удостоверяю:



М.М. Буханова