



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

Помимо традиционных направлений применения бутанола в лакокрасочной промышленности, в производстве смол и пластификаторов, он также играет ключевую роль в синтезе многих органических соединений. В последние годы возрастает интерес исследователей к бутанолу для его использования в топливно-энергетическом комплексе. Перспективным способом получения бутанола-1 является каталитическая конверсия этанола. Применение в качестве сырья биоэтанола, продукта ферментации биомассы, позволяет рассматривать данную технологию как ресурсосберегающую. Основной практической проблемой, препятствующей реализации процесса конверсии биоэтанола в бутанол-1 в промышленных масштабах, является недостаточно высокая активность существующих катализаторов, а также их низкая селективность по целевому продукту. В связи с этим, тема диссертационного исследования Эзжеленко Д.И., посвященного установлению закономерностей каталитического действия и эволюции активных центров модельного катализатора Pd/Al₂O₃ и разработке на основе полученных данных модифицированных Pd-катализаторов, проявляющих высокую стабильность, селективность и активность в конверсии этанола в бутанол-1, является **актуальной**.

Диссертационная работа характеризуется достаточным уровнем **научной новизны**. Автором с применением комплекса физико-химических методов проведено детальное исследование моно- и полиметаллических катализаторов на основе оксида алюминия. Проведенные кинетические исследования позволили обосновано предложить основные маршруты целевых и побочных процессов.

Продемонстрировано, как каждый этап модифицирования катализатора влияет на механизм процесса. Установлены причины дезактивации катализатора и предложены пути решения данной проблемы.

Диссертационная работа имеет как **теоретическую**, так и **практическую значимость**. Автором показана возможность реализации многостадийного процесса каталитической конверсии этанола в бутанол-1 в едином реакционном объеме в сверхкритических условиях. Продемонстрирована стабильная работа Pd-Cu/BaO/Al₂O₃ катализатора в течение 100 ч непрерывной работы.

Полученные результаты могут быть использованы в научных и образовательных организациях, выполняющих разработки новых алюмооксидных катализаторов и каталитических процессов на их основе (ИНХС РАН, ИОХ РАН, ИК СО РАН, КФУ, ТГУ и др.).

Диссертационная работа хорошо структурирована и состоит из введения, трёх глав (литературный обзор, экспериментальная часть и обсуждение результатов), заключения и выводов, списка сокращений и списка литературы. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 71 рисунок и 13 таблиц. Список литературы включает 152 оригинальных наименования.

Во **введении** обоснована актуальность работы по разработке активных и стабильных катализаторов конверсии этанола в бутанол-1, сформулирована цель исследования, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, описаны методология и методы исследования, обозначен личный вклад автора, а также приведены научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы по тематике диссертационного исследования. Детально рассмотрены три механизма каталитической конверсии этанола в бутанол-1. Для первого механизма, предполагающего такие последовательные стадии как дегидрирования этанола с образованием водорода и ацетальдегида, альдольно-кетоновая конденсация ацетальдегида в 2-бут-2-еналь и гидрирование 2-бут-2-еняля в бутанол-1, описаны термодинамические и кинетические аспекты. Проанализирована эффективность известных в литературе

катализаторов конверсии этанола в бутанол-1. Рассмотрены основные причины дезактивации нанесенных катализаторов для данного процесса.

Во *второй главе* (экспериментальная часть) представлена детальная информация об исходных реагентах. Приведены методики синтеза катализаторов, исследованных в работе, и методы их физико-химического исследования. Описана методика проведения каталитических экспериментов.

Третья глава, состоящая из пяти разделов, посвящена результатам и их обсуждению. В разделе 3.1. обоснован выбор носителя и металла для синтеза катализатора, активного в целевом процессе. На основании кинетических и физико-химических исследований ряда монометаллических систем выбран состав $0.1\%Pd/Al_2O_3$, обеспечивающий высокий выход бутанола-1. В разделе 3.2. представлены результаты детального исследования модельного катализатора $0.1\%Pd(DP)/Al_2O_3$ в сопоставлении с чистым носителем Al_2O_3 . На следующем этапе работы (раздел 3.3.) автор логично приводит кинетические данные по превращению этанола на $0.1\%Pd(DP)/Al_2O_3$ и Al_2O_3 , на основании которых предлагает механизм реакции и анализирует роль палладия. Показано, что основными продуктами конверсии этанола на Al_2O_3 и $0.1\%Pd(DP)/Al_2O_3$ являются бутанол-1 и этоксиэтан. Этоксиэтан образуется на кислых центрах носителя по реакции межмолекулярной дегидратации. На Al_2O_3 бутанол-1 образуется с относительно низкой скоростью по механизму прямой конденсации этанола. Модификация Al_2O_3 палладием приводит к формированию новых центров $Pd^0-Al_2O_3$ и изменению механизма конверсии этанола в бутанол-1 на механизм (I) с последующим ростом скорости образования бутанола-1. Раздел 3.4. посвящен изучению механизма дезактивации $0.1\%Pd(DP)/Al_2O_3$ катализатора. Основной причиной потери активности катализатора является отравление активных частиц палладия монооксидом углерода, который выделяется в ходе побочной реакции конверсии этанола в бутанол-1.

В последнем разделе 3.5. представлены данные по оптимизации состава $0.1\%(DP)Pd/Al_2O_3$ катализатора. Показано, что оптимальным промотором палладиевой компоненты катализатора, который обеспечивает стабильную работу

катализатора и высокий выход бутанола-1, является медь. Введение в состав $0.1\%Pd(DP)/Al_2O_3$ меди не приводит к изменению кислотности или пористой структуры катализатора. Биметаллический катализатор состоит из осажденных на поверхность носителя частиц Cu^0 размером 3 нм, частиц Pd^0 размером 9 нм и биметаллических частиц Pd^0Cu^0 размером 4 нм, доля которых составляет 73%. Подобраны оптимальные условия приготовления Pd-Cu/ Al_2O_3 катализатора: метод нанесения Pd и Cu – пропитка; прекурсоры – $Pd(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2$; суммарное содержание металлов – 0.5 вес. %; отношение Pd:Cu = 1:1; последовательный порядок нанесения металлов (сперва медь, затем палладий); температура восстановления 200 °С. Модификация Al_2O_3 оксидами щелочноземельных металлов приводит к существенным изменениям поверхности носителя: наблюдается уменьшение удельной площади и суммарного объема пор, а также снижение общей кислотности носителя. В качестве оптимального модификатора выбран BaO.

Достоверность полученных автором экспериментальных результатов и обоснованность выносимых на защиту положений и выводов подтверждается использованием современных физико-химических методов исследования, а также публикациями в профильных журналах и докладами на научных конференциях. Обработка результатов исследований проведена на квалифицированном уровне с помощью современных информационных средств и программ.

Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание и основные выводы диссертации.

К работе имеется ряд вопросов:

1. В таблице 2 не ясно, что означает «[Al], % от Al». Почему для MgO- Al_2O_3 систем этот параметр равен 100? Что является мерой кислотности?
2. На основании литературного обзора автор делает выбор в пользу моно- и полиметаллических Pd/ Al_2O_3 катализаторов. Однако, при обсуждении результатов, первой исследованной системой является $0.2\%Au(DP)/Al_2O_3$. С чем связан интерес к золотым катализаторам? Чем обусловлена концентрация

наносимого золота? Почему на следующем этапе работы при выборе носителя концентрация золота была увеличена до 0.5%?

3. На рисунке 23 сопоставлены значения выхода бутанола-1 для серии низкопроцентных монометаллических катализаторов. Следует отметить, что содержание металлов варьируется от 0.1% до 0.6%. По активности образец 0.2%Au(DP)/Al₂O₃ существенно уступает образцу 0.1%Pd/Al₂O₃. Почему автор сравнивает именно данный золотосодержащий образец (выход бутанола-1 ~5%), если для образца 0.5%Au/Al₂O₃ выход бутанола-1 превышает 14%, т.е. его активность сопоставима с активностью палладиевого катализатора?
4. Из данных СЭМ для Al₂O₃ остается не ясным, подвергался ли исходный гранулированный носитель АОК-63-11 измельчению и фракционированию.
5. Последней стадией при синтезе катализатора Pd(DP)/Al₂O₃ является восстановление в атмосфере H₂ при 200 °С в течение 2 ч. Данные ПЭМ и РФЭС указывают на металлическое состояние палладия в данном катализаторе. Что имеет ввиду автор под восстановлением металла на поверхности частиц палладия в готовом катализаторе, обсуждая результаты ИК-спектроскопии ДО адсорбированного СО?
6. В работе не описана методика проведения кинетических экспериментов. Были ли экспериментальные точки получены в одном эксперименте путем охлаждения реактора и отбора проб? Как отсчитывали временной интервал для последующих точек? С учетом сверхкритических условий эксперимента, какова судьба газовой фазы при каждом отборе проб?
7. В работе синтезирована и исследована серия катализаторов М(IM)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (М = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn). Что можно сказать о состоянии металлов в готовых образцах? Следует заметить, что оксиды этих металлов, формирующиеся на начальных стадиях приготовления, существенно различаются по температурам восстановления, а для некоторых из них металлическое состояние может быть недостижимо при использованных условиях восстановления.

8. На основании каких данные автор делает заключение о том, что в $0.1\%Cu(IM)/0.1\%Pd(DP)/Al_2O_3$ катализаторе биметаллические частицы представляют собой сплав с ГЦК структурой и отношением $Pd:Cu = 40:60$?
9. При варьировании метода приготовления $Pd-Cu/Al_2O_3$ катализатора было использовано различное содержание металлов (Pd от 0.08% до 0.4%, Cu от 0.04% до 0.2%). Корректно ли наблюдаемые различия в каталитических свойствах относить именно к влиянию метода приготовления?
10. Автором показано, что наибольшую активность в целевом процессе демонстрирует $Pd-Cu/Al_2O_3$ катализатор с суммарным содержанием металлов 0.5%, их соотношением 1:1 и последовательным нанесением (сперва медь, затем палладий). Почему для дальнейших исследований выбран катализатор состава $0.2\%Cu(IM)/0.3\%Pd(IM)/\text{носитель}$, а не $0.25\%Pd(IM)/0.25\%Cu(IM)/\text{носитель}$?

В качестве замечаний можно отметить следующее:

1. В литературном обзоре, обсуждая работы по изучению спекания катализаторов конверсии этанола, автор не приводит температуры, хотя ранее подчеркивает важность данного параметра.
2. В таблице 6 имело бы смысл привести значения конверсии этанола.
3. Название таблицы 7 не соответствует ее содержанию.
4. В качестве основной причины дезактивации $Pd(DP)/Al_2O_3$ автор предполагает отравление CO за счет образования прочных комплексов $Pd-CO$. Для подтверждения этого предположения были проведены специальные эксперименты с добавлением CO в реакционный объем. Дано описание полученных результатов, но сами результаты не представлены.
5. В оформлении ссылки 88 допущена неточность.
6. В тексте встречаются орфографические и пунктуационные ошибки, опечатки и неудачные выражения (см. стр. 4, 14, 30, 32, 39, 66).

По тексту автореферата есть следующие замечания:

1. На стр. 18 автор несколько раз ссылается на Рисунок 12: «Рассчитанная из рис. 12 постоянная решетки а...». Следует заметить, что Рисунок 12 демонстрирует

данные о конверсии этанола и селективности по бутанолу-1 и α -спиртам, из которых не может быть рассчитана постоянная решетки **a**.

2. На стр. 23, обсуждая стабильность работы катализатора $0.2\%Cu/0.3\%Pd/BaO/Al_2O_3$, автор пишет: «Видно, что каталитическая система не подвергается дезактивации и работает стабильно в течение 100 ч непрерывной работы». Однако представленный рисунок не имеет временной шкалы и не подтверждает данное утверждение. По оси абсцисс отложены номера циклов, продолжительность которых, как следует из описания экспериментальной части, может быть от 1 до 5 часов. Т.е. представленные данные могут соответствовать и 20 часам работы катализатора.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. По объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленной цели, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов диссертационная работа Эжжеленко Дарьи Игоревны на тему: «Закономерности каталитического действия моно- и биметаллических Pd-наноконкомпозитов в превращении этанола в бутанол-1» является завершенной квалификационной научной работой.

В диссертационной работе решена научная задача оптимизации состава и условий приготовления катализаторов на основе палладия и оксида алюминия, устойчивых к дезактивации и характеризующихся высокой активностью в процессе конверсии этанола в бутанол-1.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ» (по химическим наукам), а также 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 Дарья Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

заместитель директора по научной работе, дирекция

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

ВЕДЯГИН Алексей Анатольевич



09.11.2022

Контактные данные:

тел.: 7(383)213-41-46, e-mail: vedyagin@catalysis.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.15 – Кинетика и катализ

Адрес места работы:

630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 5,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Институт катализа СО РАН), дирекция

Тел.: 7(383) 32-69-660, e-mail: vedyagin@catalysis.ru

Подпись сотрудника Института катал

А.А. Ведягина удостоверяю:

Ученый секретарь, кандидат химичес



М.О. Казаков

.2022

Федеральный исследовательский центр
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

пр-т Ак. Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
catalysis.ru

тел.: +7 383 330 67 71
факс: +7 383 330 80 56
bic@catalysis.ru