

ОТЗЫВ

на автореферат Эжжеленко Дарьи Игоревны «**Закономерности каталитического действия моно- и биметаллических Pd-наноконпозитов в превращении этанола в бутанол-1**», представленный на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 - «Кинетика и катализ».

Актуальность темы. Бутиловые спирты имеют широкое применение в фармацевтической, нефтехимической и прочих областях, поэтому актуальность работ, посвященных разработке процессов, приводящих к получению их с максимальной эффективностью, является несомненной.

Традиционные гетерогенные каталитические системы превращения этанола в бутанол-1 не обладают достаточной селективностью и стабильностью работы в следствие хемосорбции побочных продуктов крекинга на активных центрах катализатора либо спекания частиц в малоактивные агломераты в процессе конверсии этанола. Предложенные автором каталитические системы на основе палладия, не обладают вышеуказанными недостатками и проявляют высокую активность в реакциях с участием гидридного переноса.

Объектами и предметами исследования являются катализаторы переменного состава с использованием металлов Au, Pd, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn, Pd-Cu, Pd-Ce, Pd-Fe, Pd-Ni, Pd-Co), а также модифицированные системы PdCu/Me₂O/Al₂O₃ с такими металлами, как Mg, Ca, Sr, Ba. Были изучены физико-химические и каталитические свойства указанных гетерогенных катализаторов в конверсии этанола, исследованы закономерности каталитического действия и эволюции активных центров модельного катализатора Pd/Al₂O₃ и разработаны на основе полученных данных модифицированные Pd-катализаторы, проявляющие высокую стабильность, селективность и активность в конверсии этанола в бутанол-1.

Научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов заключается в разработке метода и предложении оптимальных условий синтеза Pd-катализаторов, позволяющих снизить адсорбцию CO на

катализаторе за счет лиганд-эффекта, также на основе анализа кинетических закономерностей превращения этанола в бутанол-1 в сверхкритических условиях в присутствии разработанного палладиевого катализатора построены основные маршруты целевых и побочных процессов.

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

Достоверность результатов и сведения об апробации (публикациях)

Структура катализаторов установлена с применением комплекса физико-химических методов, таких как ААС, ПЭМ, РФЭС, РФА, ИК-спектроскопия ДО адсорбированного СО, ТПД- NH_3 , ТПВ- H_2 , ЭДА и низкотемпературная адсорбция азота, а также сопоставлением полученных экспериментальных результатов с литературными данными. Состав исходных веществ и продуктов реакции установлен на основании анализа реакционной смеси методами газовой, газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Достоверность и надежность полученных результатов подтверждена наличием ряда публикаций в высокорейтинговых журналах.

Основное содержание работы в полной мере изложено в 11 печатных публикациях (общим объемом 4.4 печатных листа), из них 5 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых базами данных Web of Science, Scopus, РИНЦ и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ, и 6 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях. Основные материалы работы представлены в виде стендовых и устных докладов на конференциях: Международные научные конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018», «Ломоносов-2019», «Ломоносов2020», «Ломоносов-2021», «Ломоносов-2022» (Москва, Россия, 2018 - 2022); XXX, XXXI, XXXII, XXXIII симпозиумы «Современная химическая физика» (Туапсе, Россия, 2018

– 2021); III и IV Всероссийские конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, Россия, 2018 и 2019), XXXV и XXXVI Всероссийские симпозиумы молодых ученых по химической кинетике (Москва, Россия, 2018 и 2019), IX и X конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2019 и 2020), Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level: 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (Новосибирск, Россия, 2021), XII Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием) (Грозный, Россия, 2021)

Замечания и рекомендации по работе:

1. Не ясно, почему автор в качестве вывода по работе указывает возможность образования бутанола-1 из этанола по механизму (I), тогда как в актуальности работы уже указано, что этот механизм является традиционным и его следовало бы ожидать и для палладиевых катализаторов.
2. Выбор автором Pd-катализатора не очевиден, так как Pt-катализаторы из той же группы металлов обладают меньшей крекирующей функцией, а Rh-катализаторы меньше подвержены отравлению при большей активности в реакциях переноса водорода.
3. Известно, что металлы Cu и Fe используются как промоторы дожигания CO, а значит способствуют дезактивации активных центров Pd-Cu и Pd-Fe катализаторов за счет повышенной сорбции CO. Однако, это не согласуется с результатами автора по исследованию электронной структуры Pd. Смещение центра d-зоны Pd вниз от уровня Ферми приводит к снижению энергии связывания CO с Pd и увеличению его активности, тогда как в таблице 3 автореферата, для Cu-катализаторов смещение мало, а активность самих катализаторов высока.


Несмотря на отмеченные выше замечания работа выполнена на высоком научном уровне. Считаю, что диссертационная работа Эзжеленко Дарьи Игоревны по своей актуальности, научной новизне, объему и практической

значимости полученных результатов соответствует критериям, определенным пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова», а автор работы достоин присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.14 - «Кинетика и катализ».

к.х.н., доцент, доцент кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»


Вержичинская Светлана Владимировна

Даю согласие на обработку персональных данных


Вержичинская Светлана Владимировна

«18» ноября 2022 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"

Почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9

Тел/факс: +7(499)978-86-60

E-mail: pochta@muctr.ru, verzhichinskaia.s.v@muctr.ru

Подпись Вержичинской С.В. заверяю




ФИО заверяющего

«18» ноября 2022 г.