

ОТЗЫВ

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

Разработка каталитической конверсии биоэтанола для получения синтетических углеводородов является актуальной задачей, решение которой позволит снизить зависимость химической промышленности от использования нефти и перейти к более энергоэффективным технологиям. Одним из перспективных процессов конверсии этанола в ценные продукты является реакция, приводящая к образованию бутанола, который широко используются в фармацевтике, нефтехимии и парфюмерии. В настоящее время разработано более 100 высокоактивных гетерогенных катализаторов синтеза из этанола бутанола, которые можно разделить на две группы: оксидные системы и нанесенные системы. Оксидные катализаторы (Mg_yAlO_x , BaO/MgO ; $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, Mg_xCeO_y , и др.) эксплуатируются при температурах 400 – 600 °С и позволяют получать бутанол с выходом 15 - 20%. Нанесенные катализаторы ($M^0/носитель$, $M = Pd, Rh, Pt, Cu, Ni$; носитель = $Mg_yAlO_x, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2$ и др.) позволяют проводить процесс при низких температурах (200 – 300 °С) и с более высоким выходом бутанола (20 - 30%). Центральной проблемой известных катализаторов конверсии этанола в бутанол является низкая стабильность работы, поэтому изучение причин дезактивации этих систем в ходе реакции, является важной и актуальной задачей, решение которой позволяет расширить теоретические знания в области гетерогенного катализа и открывает пути к созданию оптимальных катализаторов, имеющих высокий потенциал промышленного внедрения.

Целью работы являлось установление закономерностей каталитического действия и эволюции активных центров модельного катализатора Pd/Al_2O_3 с последующей разработкой на основе полученных данных модифицированных Pd-систем, проявляющих высокую стабильность, селективность и активность в конверсии этанола в бутанол. **Объектами исследования** являлись катализаторы состава M_1/Al_2O_3 ($M_1 = Au, Pd, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn, Pd-Cu, Pd-Ce, Pd-Fe, Pd-Ni, Pd-Co$), а также модифицированные системы $PdCu/M_2O/Al_2O_3$ ($M_2 = Mg, Ca, Sr, Ba$).

Предметом исследования были выбраны физико-химические и каталитические свойства гетерогенных катализаторов в конверсии этанола.

Исследования проводились на высоком уровне с использованием современных методов анализа структуры твердых тел, кинетических и адсорбционных измерений, что, безусловно, повышает достоверность полученных результатов. К наиболее значимым результатам работы стоит отнести установление маршрутов реакции целевого и побочных процессов; установление механизма дезактивации Pd-катализаторов и разработку подходов к синтезу новых стабильных катализаторов, сочетающих высокую активность с практически максимальной селективностью по ценным α-спиртам. Новизна полученных результатов сомнения не вызывает.

С практической точки зрения наиболее важным результатом работы можно считать одностадийный синтез бутанола 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 (70%) при конверсии этанола (40%) в течение 100 ч непрерывной работы. С точки зрения теории

результаты работы могут быть использованы для прогнозирования реакционной способности нанокompозитовPd в различных процессах.

По результатам диссертации издано 11 публикаций, 5 из которых опубликованы в журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ, а 6 являются тезисами докладов на всероссийских и международных конференциях. Количество работ соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

По проделанной работе можно выделить следующие замечания:

- 1) При проверке химического отравления Pd-катализатора стоило бы проверить влияние не только СО, но и других побочных продуктов реакции (например, эфиры и олигомеры);
- 2) Формально, лимитирующей стадией конверсии этанола в бутанол может быть любая из упомянутых на стр. 3 стадий, поэтому стоило бы измерить температурную зависимость и оценить энергии активации реакции в присутствии разрабатываемых нанокompозитов. Это позволило бы более уверенно рассуждать о механизме их каталитического действия.

Несмотря на отмеченные выше замечания, считаю, что диссертационная работа Эзжеленко Д.И 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».

д.х.н., Главный научный сотрудник
лаборатории процессов в химических
источниках тока Института физической
химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина
РАН

119071, г. Москва, ГСП-1, Ленинский
проспект 31, Институт физической химии и
электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

тел.: (495) 955-46-14
e-mail: vitgreen@mail.ru

Гринберг Виталий Аркадьевич

Дата « 1 » ноября 2022 г.

Подпись д.х.н., Гринберга В.А. заверяю:

Ученый секретарь
Института Физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, к.х.н.



Н.А. Шапагина