

## ОТЗЫВ

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

Каталитическая конверсия этанола в бутанол-1 является одним из перспективных процессов химической технологии вследствие высокой востребованности конечного продукта в нефтехимии, фармацевтике, в лакокрасочной промышленности, для производства полимеров и синтеза различных органических соединений. Наиболее высокой каталитической активностью и эффективностью обладает катализатор  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , существенным недостатком которого является низкая стабильность, обусловленная хемосорбцией побочных продуктов реакции на активных центрах. Вследствие этого разработка высокоэффективных и стабильных катализаторов является актуальной задачей.

Цель диссертационной работы - исследование закономерностей каталитического действия и эволюции активных центров катализатора  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , на основании результатов которого разработаны модифицированные высокоэффективные, селективные и стабильные каталитические системы для процесса конверсии этанола в бутанол-1.

Объектами исследования являлись катализаторы  $\text{M}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ , где  $\text{M}_1$  – Au, Pd, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn, Pd-Cu, Pd-Ce, Pd-Fe, Pd-Ni, Pd-Co) и модифицированные системы  $\text{PdCu}/\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{M}_2 = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ . Предмет исследования заключался в изучении физико-химических свойств и каталитической активности синтезированных катализаторов в реакции конверсии этанола при температуре 275 °С.

Научная новизна работы заключается в анализе закономерностей превращения этанола в бутанол-1 в сверхкритических условиях на катализаторе  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Автором предложены основные маршруты целевых и

побочных реакций. Показано, что применение палладий-содержащей системы приводит к изменению механизма конверсии этанола в бутанол-1. Установлено, что потеря каталитической активности Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после 20 часов работы обусловлена блокировкой активных центров палладия CO, образующимся в результате протекающих побочных реакций. Разработана методика синтеза модифицированных каталитических систем. Определены оптимальные условия синтеза PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: весовое содержание активных компонентов, порядок и способ нанесения металлов, а также температура восстановления. Установлено, что модифицирование носителя оксидами кальция, стронция и бария сопровождается снижением скорости образования побочного продукта этоксиэтана более, чем в 100 раз по сравнению с немодифицированным катализатором PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов состоит в разработке «on-pot» синтеза бутанола-1 путем каталитической конверсии этанола в присутствии PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Определены оптимальные условия, обеспечивающие селективность по бутанолу-1 (70%) при конверсии этанола (40%) в течение 100 часов непрерывной работы.

Полученные диссертантом данные могут быть использованы для прогнозирования реакционной способности композитов Pd в различных каталитических процессах. Разработанная методика синтеза композиций Pd-Cu представляет интерес для разработки катализаторов переработки биооксигенатов.

Достоверность результатов подтверждена исследованиями, проведенными с привлечением методов физико-химического анализа: ААС, ПЭМ, РФЭС, РФА, ИК-спектроскопия ДО адсорбированного CO, ТПД-NH<sub>3</sub>, ТПД-N<sub>2</sub>, ЭДА, низкотемпературная адсорбция азота, газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

По результатам работы диссертантом опубликовано 5 статей в высокорейтинговых журналах. Работа прошла апробацию на различных международных и всероссийских конференциях.

В качестве замечания можно привести следующее:

- Не проведены исследования изменения содержания кислотных центров катализатора после применения щелочи при синтезе системы  $0.1\%Cu(IM)/0.1Pd(DP)/Al_2O_3$ .

Приведенное замечание не снижает ценности рассматриваемой работы и может считаться как рекомендация для проведения дальнейших исследований.

Считаю, что диссертационная работа Эжжеленко 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».


Грунский Владимир Николаевич

Доктор технических наук, профессор

ФГБОУ ВО «РХТУ имени Д.И. Менделеева»

Заведующий кафедрой общей химической технологии

14 ноября 2022 г.

 / Грунский В.Н.

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

Тел.: +79859220156

E-mail: grunskii.v.n@muctr.ru

Личную подпись Грунского В.Н. заверяю

14 ноября 2022 г.

Ученый секретарь

ФГБОУ ВО «РХТУ имени Д.И. Менделеева»

Доцент, кандидат технических наук



 / Калинина Н.К.