

ОТЗЫВ

на автореферат Эжжеленко 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».

Актуальность темы диссертации. Биоэтанол (спирт, который получают в ходе ферментации биомассы) можно рассматривать как доступный реагент для разработки на его основе новых технологий получения ценных продуктов. Так, например, полученный из этанола бутанол-1 широко используется в фармацевтике, нефтехимии и парфюмерной промышленности. Так же бутанол-1 применяется в качестве добавок к топливу двигателей внутреннего сгорания, что позволяет снизить зависимость человечества от бензина, полученного из нефти. В связи с этим, разработка активных и стабильных катализаторов конверсии этанола является актуальной задачей.

Целью диссертационной работы Эжжеленко Дарьи Игоревны является установление закономерностей каталитического действия и эволюции активных центров модельного катализатора Pd/Al₂O₃ и разработка на основе полученных данных модифицированных Pd-катализаторов, проявляющих высокую активность и селективность в конверсии этанола в бутанол-1.

Объектами исследования являются моно- и биметаллические Pd-наноконкомпозиты. Предмет исследования – физико-химические и каталитические свойства разработанных систем в конверсии этанола при 275 °С.

Научная новизна работы. На основе анализа кинетических закономерностей превращения этанола в бутанол-1 в сверхкритических условиях в присутствии катализатора Pd/Al₂O₃ (Pd = 0.1 вес.%; d(Pd) = 9 нм, Pd(0), S = 163 м²/г) построены основные маршруты целевых и побочных процессов. Показано, что модификация Al₂O₃ 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. Установлено, что причиной снижения активности в образовании бутанола-1 является блокировка активных центров палладия выделяющимся в ходе побочных процессов СО. Разработаны методы синтеза промотированных металлом (Fe, Ni, Co, Ce, Cu) Pd-катализаторов, позволяющие снизить адсорбцию СО за счет лиганд-эффекта. Предложены оптимальные условия синтеза наиболее активного Pd-Cu/Al₂O₃ катализатора, включающие

весовое содержание, в т.ч. щелочноземельного модификатора, порядок и способ нанесения металлов, вид прекурсоров Pd и Cu, температуру восстановления.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в разработке «one-pot» синтеза бутанола-1 путем каталитической конверсии этанола в присутствии нанесенных на оксид алюминия PdCu наночастиц. Pd-Cu катализатор при 275°C обеспечивает селективность по бутанолу-1 (70%) при конверсии этанола (40%) в течение 100 ч непрерывной работы. Результаты структурных и каталитических данных могут быть использованы для прогнозирования реакционной способности наноконструкций 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 и надежность полученных результатов и выводов сомнений не вызывает и подтверждена наличием ряда публикаций в высокорейтинговых журналах.

В целом представленная диссертационная работа является законченным исследованием, выполнена на высоком методическом уровне с использованием современных методов эксперимента и обработки полученных результатов. В то же время, в качестве **замечания** можно отметить следующее:

1. В качестве оптимального металла для синтеза монометаллического катализатора выбран Pd из ряда металлов, активных в целевых процессах гидрирования и дегидрирования, с содержанием 0.2%Au, 0.3%Ru, 0.3%Rh, 0.6%Pt, 0.1%Pd, 0.1%Ag, 0.1%Fe, 0.1%Co, 0.2%Ni. Поскольку в указанном ряду металлы обладают различными по силе гидро- и дегидрирующими свойствами, то этот аспект необходимо учитывать при выборе концентрации вводимого металла. Так, например Rh и Ru обладают более выраженными гидрирующими свойствами, следовательно, оптимальное содержание этих металлов может быть гораздо ниже содержания палладия (менее 0,1 мас.%), а оптимальное содержание Ni (более слабого в этом отношении по сравнению с Pd) не менее 5 мас.%.
2. К сожалению, в автореферате не приведены данные тестирования анонсированного в разделе «Глава Экспериментальная часть» среди катализаторов сравнения катализатора 0.05%Pd-0.01%Cu/Al₂O₃-LED, полученного с помощью лазерного электродиспергирования PdCu сплава, метода, позволяющего получать поверхностные высокодисперсные металлические наночастицы.

Отмеченные замечания не снижают ценности проведенных исследований и не затрагивают основных выводов проделанной работы, которая является хорошим

исследованием фундаментального характера. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для прогнозирования каталитических свойств наноконпозитов Pd в различных процессах, а разработанная методика синтеза таких систем может быть использована для получения высокостабильных катализаторов конверсии оксигенатов в ценные продукты.

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».

Матиева Зарета Муратовна,
кандидат химических наук

/ Матиева З.М./

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза им.
А.В.Топчиева Российской академии наук
(ИНХС РАН), Лаборатория Химии нефти и
нефтехимического синтеза,
ведущий научный сотрудник

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д.29
телефон (495)647-59-27 (доб. 152)
Электронная почта: mzm@ips.ac.ru
15.11.2022 г.

Подпись Матиевой З.М. заверяю
И.о. ученого секретаря ИНХС РАН
к.х.н.



/Калашникова И.С./