

ОТЗЫВ

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

Работа Эжжеленко Дарьи Игоревны посвящена изучению каталитического действия моно- и биметаллических Pd-наноккомпозитов в превращении этанола в бутанол-1. Этанол как возобновляемое сырьё является перспективным стартовым химикатом для целой серии промышленных производств. Бутанол в свою очередь является ценным продуктом, который в настоящее время получают из пропилена. Перспективным процессом конверсии этанола в ценные продукты является реакция, приводящая к образованию бутанола-1. Бутанол-1 широко используется, например, в фармацевтике, нефтехимии и парфюмерной промышленности, а также в качестве добавок к топливу. Разработка активных и стабильных катализаторов конверсии этанола является актуальной задачей. Помимо практической значимости работа Д. И. Эжжеленко направлена на расширение представлений о механизмах бифункционального катализа на новые гетерогенные материалы, содержащие наноразмерные моно- и биметаллические частицы, нанесенные на оксид алюминия: 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 являются физико-химические и каталитические свойства гетерогенных катализаторов в конверсии этанола при 275 °С.

Для получения высокоэффективного и стабильного катализатора, была разработана новая методология, а для исследования применялись современные физико-химические методы исследования ААС, ПЭМ, РФЭС, РФА, ИК-спектроскопии ДО, ТПД- NH_3 , ТПВ- H_2 , а также ЭДА и низкотемпературной адсорбции N_2 . В результате было показано, что оптимальным является носитель Al_2O_3 , который позволяет получать высокоактивные в конверсии этанола в бутанол-1 частицы нуль-валентного металла размером 2-5 нм, а оптимальным металлом является Pd.

В результате проделанной работы установлен химический состав наиболее активного монометаллического катализатора – 0.1%Pd/ Al_2O_3 .

Изучено влияние условий синтеза на активность Pd-Cu/ Al_2O_3 катализаторов. Показано, что модификация систем Pd/ Al_2O_3 добавками металлов (Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) приводит к росту стабильности работы катализаторов в реакции образования бутанола-1 из этанола. По результатам исследования наиболее эффективным и стабильным катализатором конверсии этанола в бутанол-1 является наноккомпозит 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/ Al_2O_3 , полученный пропиткой. После предобработки водородом катализатор работает без потери высокой активности по бутанолу-1 в течение 100 ч реакции. Особое место в работе Дарьи Игоревны занимают результаты изучения методом ПЭМ высокого разрешения структуры сформированных на поверхности оксида алюминия наноразмерных частиц активных компонентов металлов. Результаты этого исследования, выполненные на самом высоком уровне, являются украшением работы.

Важным теоретическим результатом является установление механизма протекания реакции и природы активных центров образования бутанола-1 из этанола при 275 °С на катализаторах Pd/ Al_2O_3 и Pd-M/ Al_2O_3 ($M = Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn$). Несомненным достоинством работы является повышенное внимание соискателя к изучению механизма дезактивации катализатора. Установлено, что дезактивация Pd-содержащих катализаторов происходит за счет сорбции на центрах Pd⁰ монооксида углерода, который выделяется в ходе побочной реакции декарбонилирования этанола. С практической точки зрения представляет интерес метод синтеза Pd-Cu-катализаторов, устойчивых к химическому отравлению.

По результатам диссертации опубликовано 11 работ, 5 из которых являются статьями в журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ, а 6 являются

тезисами докладов на всероссийских и международных конференциях. Количество и качество работ соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Реферат содержит ряд недочетов, затрудняющих восприятие текста, и при прочтении возникают вопросы:

1. Каталитические тесты проводились при температуре 275°C. Как поддерживалась температура в течение 1-1.5 ч?;
2. Каков состав поверхности биметаллического катализатора по данным РФЭС? Есть ли изменения после проведения реакции?;
3. Как взаимодействуют металлические частицы Pd⁰ с поверхностью носителя?;
4. В тексте биметаллическая частица, полученная в результате обработки водородом и обозначенная Pd⁰Cu⁰, по некоторым структурным характеристикам называется сплавом. Насколько это правомерно?;
5. Почему биметаллический катализатор 0.2%Cu(IM)/0.3%Pd(IM)/Al₂O₃, полученный пропиткой, лучше катализатора 0.05%Pd-0.01%Cu/Al₂O₃-LED, полученного с помощью лазерного электродиспергирования PdCu сплава?

Замечания:

1. На стр.12 в подписях под рисунками 1 и 2, Рис. 7 на стр.18 и рис. 8 на стр. 19 отсутствует информация об образце, для которого проводились исследования;
2. Обычно линия Pd3d характеризуется дублетом линий 3d_{5/2} и 3d_{3/2}, а не одной линией. При отнесении линий в тексте следует приводить оба значения E_B. Также желательно приводить ссылку на аналогичные результаты.;
3. Стр. 17, опечатка в 5 строке снизу;
4. Стр. 23. В первом выводе название механизма желательно написать словами, а не цифрой.

Указанные замечания не влияют на положительную оценку работы Д.И. Эзжеленко. Автореферат в полной мере позволяет оценить объем проделанной работы и ее научную новизну и значимость. Считаю, что диссертационная работа Д. И. Эзжеленко 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., ведущий научный сотрудник
лаборатории магнитных материалов
Института общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова РАН
119991, г. Москва, Ленинский проспект
31, Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова РАН

тел.: (495) 952-07-87
e-mail: info@igic.ras.ru

Эллерт Ольга Георгиевна



Дата «10» ноября 2022 г.