

ОТЗЫВ

официального оппонента диссертации Рединой Елены Андреевны «*Редокс-синтез биметаллических золотосодержащих катализаторов и их свойства в реакциях селективного окисления этанола, 1,2-пропандиола, глицерина и гидродегидроксилирования глицерина*», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Каталитическое селективное окисление органических веществ различных классов лежат в основе многих промышленных процессов получения важнейших продуктов нефтехимии, а также основного и тонкого органического синтеза, годовой объем производства которых составляет от млн тонн (базовые мономеры) до десятков кг (биоактивные препараты). В последние два десятилетия в связи с непрерывным ужесточением экологических норм целый ряд окислительных процессов, не удовлетворяющих этим нормам, оказался под угрозой принудительной приостановки. Вполне понятен поэтому повышенный интерес мирового научного сообщества к разработке принципиально новых и радикальному усовершенствованию существующих технологий окислительного катализа. На этих магистральных направлениях научно-технического прогресса в современной каталитической химии решаются две основные задачи: во-первых, резкое повышение доли экологически чистых окислителей и, прежде всего, молекулярного кислорода или, по крайней мере, экологически приемлемых окислителей в ассортименте применяемых сейчас реагентов этого типа; во-вторых, разработка новых каталитических систем, позволяющих резко повысить селективность окислительных реакций по целевому продукту.

Глобальное производство ацетальдегида превышает млн т/год. Основной промышленный метод производства – жидкофазное окисление этилена кислородом в присутствии водных растворов хлоридов палладия и меди (Вакер-процесс). Однако у этого процесса есть ряд недостатков. Метод характеризуется образованием целого ряда токсичных побочных продуктов, таких как метил-хлорид, этил-хлорид и хлор-ацетальдегид, которые необходимо утилизировать или подвергать специальной обработке для предотвращения загрязнения окружающей среды. Помимо этого, образуются уксусная кислота и кротоновый альдегид, которые растворены в огромных количествах воды, необходимой для выделения полученного ацетальдегида из смеси газообразных продуктов. Так, на 1 т полученного ацетальдегида приходится 8 - 10 м³ сточных вод.

Работы последних 10-ти лет показывают, что наиболее активными и селективными катализаторами превращений соединений, содержащих ОН-группы, являются моно- и биметаллические системы на основе наночастиц золота. Подобные каталитические системы вызывают все возрастающий научный интерес; этим объясняется тот факт, что в последние годы лавинообразно растет количество публикаций, посвященных методам синтеза, изучению структуры таких катализаторов и их применению в превращениях органических соединений.

Замена стехиометрических окислителей более экологичным и доступным кислородом (что подразумевает использование гетерогенных катализаторов), а также возможность достижения полной конверсии этанола при 100% селективности по целевому продукту остаются, несмотря на большое число работ, опубликованных в высокорейтинговых журналах, нерешенными задачами современной химии и катализа. Поэтому разработка новых эффектив-

ных катализаторов процессов селективных превращений этанола в присутствии кислорода в качестве окислителя представляет актуальную задачу для исследователей.

С этой точки зрения, не вызывает сомнений актуальность и своевременность диссертационной работы Е.А. Рединой, в которой осуществлен редокс-синтез биметаллических золотосодержащих катализаторов, исследованы их структурно-химические свойства, а также каталитические реакции окисления целого ряда органических субстратов.

Сформулированные в диссертации заключения, предложенные автором схемы и модели, вполне обоснованы и базируются на представительном ряде изученных объектов, а также разнообразии экспериментальных подходов. Действительно, в диссертации исследовано более двух десятков оксидов, отличающихся структурными характеристиками, а также химическим составом. Для каждого из этих материалов с применением широкого набора современных экспериментальных методов исследования каталитических материалов (РФА, адсорбция CO, ТПВ-H₂, РФЭС, XAS, DRIFTS-CO и STEM) получены детальные физико-химические характеристики. С другой стороны, разнообразие изученных реакций, продукты которых представляют собой ценные мономеры тонкого органического синтеза, позволило автору выйти на качественно новый уровень понимания специфики каталитического окисления органических субстратов.

Наиболее интересными и значимыми для теории и практики гетерогенного катализа результатам диссертационной работы Е.А. Рединой являются, по мнению оппонента, следующие:

1. Разработаны новые методы получения золотосодержащих биметаллических катализаторов путем редокс-нанесения золота на наночастицы Cu, Pd, Pt, Ru, стабилизированные на оксидных носителях с низким содержанием нанесенных металлов для селективного окисления этанола в ацетальдегид. Обнаружено, что редокс-нанесение золота на наночастицы Pd в монометаллическом катализаторе приводит к изменению направления реакции газофазного окисления этанола с образованием в качестве продуктов, как ацетальдегида, так и этилацетата.
2. Несомненным успехом автора, особенно в плане практическом, является разработка эффективного одностадийного метода получения молочной кислоты из глицерина с использованием низкопроцентного катализатора 0.025%Au/1%Pt/TiO₂ на воздухе и поэтому особенно привлекательного в экологическом аспекте.
3. Впервые установлено, что золотосодержащие катализаторы, полученные редокс-методом (Au 0.025-0.2% масс.), проявляют высокую активность в селективном окислении спиртов в альдегиды и карбоновые кислоты и превосходят монометаллические катализаторы с тем же содержанием металла.
4. Получена новая каталитическая система 1%Au/1%RuO₂/θ-Al₂O₃ для проведения реакции гидродегидроксилирования глицерина в 1,2-пропандиол в присутствии водорода. Впервые для этой реакции обнаружен синергетический эффект взаимодействия золота со вторым металлом.

В целом, анализ диссертации Е.А. Рединой как квалификационной работы показывает, что в ней поставлена и решена актуальная и важная в теоретическом и практическом ас-

пектах задача – редокс-синтез биметаллических золотосодержащих катализаторов процесса селективного окисления органических субстратов.

Рассматриваемая работа, однако, не свободна от некоторых недостатков, которые перечислены ниже.

1. Полноту осаждения металлов определяли качественной реакцией с KI. Корректнее полноту осаждения контролировать количественными методами, один из которых был применен только в случае нанесения золота осаждением мочевиной (DPU) (титрование 0.001 н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). При синтезе PtOx на поверхность CeO_2 фиксировали выход ионов Pt в маточный раствор, что было установлено также качественно. Утверждается, что полнота осаждения PtOx составляла 97-98%, однако так можно было бы считать только после количественного анализа.

2. Адсорбированные на поверхности ионы хлора удаляли по разному: при синтезе Pd/TiO₂ образец промывали дистиллированной декарбонизированной водой (60 мл/г кат.) (стр. 89); после осаждения золота на наночастицы платины, образец промывали несколько раз дистиллированной водой (в расчете 25 мл/100 г кат.) (стр.93); в других случаях просто дистиллированной декарбонизированной водой. В чем разница? Как контролировали полноту удаления хлорид-ионов?

3. Почему после проведения окисления этанола у 0.8Au/2Cu/SiO₂-NaBH₄ почти в 2 раза увеличилось количество нанесенных частиц Au (стр.121)?

4. Содержание Au в образцах 0.05Au/0.5Pd/TiO₂ и 0.5Au/0.5Pd/TiO₂ различается в 10 раз (табл.19 стр. 188). Однако этот факт мало сказывается на активности и селективности.

Диссертация написана хорошим языком, хотя встречаются досадные опечатки: «Другим ваприантом», «при нтенсивном перемешивании», «характеризуется узким распределением пор», «поверхность активной фазы», «уисливается», «соотнешеение» (стр.77, 84, 87, 223,224), неудачные выражения: «соотношение падает» (стр.154). На рис. 48 на стр.189 не расшифрована английская аббревиатура «TOF», хотя имеется вполне адекватный русский эквивалент "частота оборотов реакции"; «TON» (количество молей продукта, образовавшихся на одном центре, до тех пор, пока катализатор полностью не потерял свою активность) стр.198, табл. 21 стр.199; то же относится к использованию термина «личинг», когда речь идет о возможном переходе ионов Pdⁿ⁺ и Ptⁿ⁺ в раствор (стр.90 и далее) (русский перевод – «выщелачивание»). Не ясно, что автор имела в виду, говоря на стр.183 о корреляция фазового состава биметаллических катализаторов и их активности в окислении этанола, представленной в Таблице 18. Корреляция – это статистическая взаимосвязь двух или более случайных величин. Кроме того текст изобилует сложноподчиненными и сложносочиненными предложениями, что затрудняет чтение.

Отмеченные недостатки не портят хорошее впечатление от работы и не снижают общую положительную оценку ее.

Автореферат и имеющиеся публикации достаточно полно отражают основные результаты и выводы диссертации.

Диссертационная работа Рединой Е. А. по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским (докторским) диссертациям (п. 9 «Положения о порядке

присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор – Редина Елена Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата (доктора) химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Д.х.н., профессор кафедры
промышленной экологии
РГУНГ им. И. М. Губкина

Вишнецкая Марина
Викторовна

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т., д. 65
Телефон: +7(499)507-88-88.
Адрес электронной почты: mvvishnetskaya@mail.ru

Наименование организации (полное/сокращенное) Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина» / РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Должность: профессор кафедры промышленной экологии

Подпись Вишнецкой М.В. заверяю

