

## Отзыв

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Эжжеленко Дарьи Игоревны на тему «Закономерности каталитического действия моно- и биметаллических Pd-наноккомпозитов в превращении этанола в бутанол-1» по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ»

Диссертационная работа Эжжеленко Дарьи Игоревны посвящена разработке катализаторов превращения этанола в бутанол-1, Бутанол-1 – ценный продукт, который нашел применение в различных отраслях промышленности, в первую очередь, в химической в качестве растворителя и промежуточного соединения в получении бутилацетата, бутиленгликолей, бутилакрилата, дибутилфталата и других веществ. Кроме того, он используется в парфюмерии, фармацевтике, микроэлектронике, служит компонентом моторных топлив и т.п. Применение этанола в качестве исходного компонента делает рассматриваемый процесс важным и с точки зрения «зеленой химии», позволяя получать целевой продукт из возобновляемого сырья. Все это свидетельствует об актуальности и практической значимости проведенного Д.И. Эжжеленко научного исследования.

Автором синтезированы и изучены новые каталитические материалы на основе палладия, нанесенного на оксид алюминия, модифицированные различными металлами и оксидами. Большинство таких катализаторов использовано для конверсии этанола в бутанол впервые, что свидетельствует о высокой степени научной новизны представленной диссертации.

Работа выполнена в лаборатории молекулярно-организованных каталитических систем кафедры химической кинетики Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемым к такого рода работам, и включает введение, литературный

обзор, экспериментальную часть и обсуждение результатов, за которыми следуют заключение, список сокращений и список цитируемой литературы. Работа изложена на 134 страницах, содержит 71 рисунок, 13 таблиц и 152 библиографические ссылки.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, описана методология и методы исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены выносимые на защиту положения, а также указаны личный вклад соискателя, обоснована степень достоверности результатов, представлены данные по апробации результатов работы и научные публикации по теме диссертации.

В обзоре литературных данных подробно рассматриваются механизмы конверсии этанола в бутанол-1 на различных типах каталитических систем: гомогенных, смешанных и гетерогенных. Детально обсуждаются все стадии процесса и условия протекания реакций, анализируется влияние состава катализаторов и природы различных активных компонентов на основные параметры процесса - конверсию этанола и селективность образования бутанола 1. Отдельно рассмотрены факторы, приводящие к дезактивации катализаторов.

Экспериментальная часть посвящена методической стороне работы. В ней приведены способы приготовления образцов катализаторов, описаны использованные для характеристики катализаторов физико-химические методы анализа, представлена методика проведения каталитического эксперимента.

В главе «Обсуждение результатов» приводятся экспериментальные данные по физико-химическим характеристикам исследуемых катализаторов и их корреляция с каталитическими свойствами. Вначале проводится выбор активного компонента и носителя, затем синтезируется и детально исследуется базовый катализатор  $0.1\%Pd(DP)/Al_2O_3$ . На следующей стадии работы проводится модифицирование этого катализатора металлами-



промоторами и, наконец, оптимизируется общая кислотность катализатора за счет добавления оксидов щелочноземельных металлов.

В Заключении сформулированы основные результаты работы и выводы, правильно и полно отражающие полученные экспериментальные данные и соответствующие поставленным задачам.

Полученные в диссертационной работе Д.И. Эжжеленко результаты являются новыми и представляют существенную научную и практическую ценность, что подтверждается их представлением на конференциях и публикациями в научных журналах. Достоверность результатов и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций работы обеспечиваются применением современных физико-химических методов исследования, согласованностью данных, полученных различными методами исследования между собой и с литературными данными.

В целом, следует отметить большой объем экспериментальных исследований и тщательно выстроенную логику работы. Грамотно построенное исследование и тщательный анализ данных позволил Д.И. Эжжеленко в конечном итоге разработать катализатор  $0.2\%Cu/0.3\%Pd/BaO/Al_2O_3$ , который при конверсии этанола 40% показывает селективность по бутанолу-1 на уровне 70%, при этом суммарная селективность по  $\alpha$ -спиртам составляет 90%. При этом катализатор стабильно работает без потери активности в более чем 20 циклах. Такой результат – несомненный успех проведенной научной работы.

Текст работы написан грамотным языком, в нем практически отсутствуют опечатки и неудачные выражения. Имеющиеся рисунки и таблицы представляют результаты в понятной и доступной форме. Каждый раздел заканчивается обобщением обсуждаемого материала, что позволяет проследить логику автора при переходе к следующему шагу исследования.

По представленной работе есть несколько вопросов и замечаний.

1. Для катализатора, содержащего 0.2% Au на оксиде алюминия, в ходе реакции образования бутанола-1 из этанола обнаружена

деактивация образца. Отмечается, что это связано со спеканием частиц Au, однако экспериментальных данных, подтверждающих такое предположение, не приводится.

2. Автором было определено, что деактивация Pd-содержащих катализаторов происходит, главным образом, вследствие адсорбции CO на атомах палладия. Почему не рассматривался случай деактивации активных центров углеводородными продуктами реакции?
3. Каков механизм промотирующего действия Cu для Pd-содержащих катализаторов?
4. Проводилась ли оптимизация параметров каталитического процесса по температуре, отношению сырья/катализатор и т.п.?
5. Рассматривалась ли возможность использования исследуемых катализаторов в проточной системе? Такие эксперименты были бы наиболее приближены к типичным для промышленности условиям.

Однако все сделанные замечания не носят принципиального характера, не снижают ценности общих выводов и положений диссертации и не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Обобщая вышесказанное, можно заключить, что диссертационная работа Эжжеленко Дарьи Игоревны «Закономерности каталитического действия моно- и биметаллических Pd-нанокмпозитов в превращении этанола в бутанол-1» выполнена на высоком научном уровне с применением



современных физико-химических методов исследования и содержит решение конкретной задачи – разработку эффективного катализатора конверсии этанола в бутанол-1, имеющей важное научное и практическое значение. Таким образом, соискатель Эжжеленко Дарья Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,

ведущий научный сотрудник кафедры физической химии

Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,

Смирнов Андрей Валентинович

15.11.2022

Контактные данные:

тел.: +7(495)9392054, e-mail: avsmirnov@phys.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация: 02.00.15 – «Кинетика и катализ»

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет

Тел.: +7(495)9392054; e-mail: avsmirnov@phys.chem.msu.ru

