

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Каленчука Александра Николаевича «Гетерогенно-каталитические реакции гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов как основа для хранения химически связанного водорода и его выделения», представленную на соискание степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 - Кинетика и катализ

В связи с поиском новых экологически чистых источников энергии в последнее время всё больший интерес вызывает возможность замены углеродсодержащего сырья на водород. Диссертация Каленчука А.Н. представляет собой очень своевременное и исключительно полезное исследование в данном направлении. В ней удачно сочетается применение нового подхода для решения задачи получения химически чистого водорода и его безопасного хранения при нормальных условиях.

Представленная диссертационная работа направлена на разработку научных и прикладных основ создания системы «субстрат-катализатор», способной обеспечить конверсию и селективность не менее 95% в многократных циклах гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов. С этой целью проведено систематическое исследование закономерностей протекания гетерогенно-каталитических процессов глубокого гидрирования карбоциклических ароматических углеводородов с разной степенью конденсации, таких как бензол, нафталин, антрацен, бифенил, *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры терфенила и сопряжённого дегидрирования их нафтеновых аналогов с ёмкостью по H<sub>2</sub> выше 7,1% мас (циклогексан, декалин, пергидроантрацен, бициклогексил, *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры пергидротерфенила). Причём исследование трициклических систем для этих целей проводится впервые. В ходе исследования получен ряд важных с научной и практической точек зрения результатов. В частности,

1. На примере *мета*-изомера пары терфенил/пергидротерфенил проведено сравнительное исследование влияния состава носителей (активированный

уголь, сибунит и углеродные нанотрубки;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ) на возможность достичь конверсии и селективности не менее 95% за один цикл без потери субстрата в обратимой реакции гидрирования-дегидрирования каталитическими нанесёнными системами (Pt, Pd), в том числе промотированных изменяющих электронное состояние наночастиц Pt и Pd металлами (Ni, Cr и др.). Обосновано преимущество сибунита и систем Pt/C способностью обеспечить эти критерии без образования побочных продуктов реакции (крекинг, гидрогенолиз), которые ведут к деградации субстратов в многократных циклах.

2. В ходе изучения реакций гидрирования-дегидрирования на платинированном сибуните 3%Pt/C исследуемых полициклических углеводородов выявлены и систематически изучены конкурентные реакции, включая конденсацию и взаимную изомеризацию структурных и конформационных изомеров. Показано влияние конкурентных реакций на цикличность обратимой реакции гидрирования-дегидрирования. Установлена роль *твист*-конформации центрального углеводородного цикла в маршрутах и селективности процессов дегидрирования *цис*- и *транс*-форм *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров пергидротерфенила, отличной от L-структуры в *цис*-декалине. Показано, что при гидрировании антрацена стадия трансформации 9,10-дигидро-антрацена в 1,2,3,4-тетрагидроантрацен влияет на выход конформационных изомеров окта- и пергидроантрацена.

3. Для катализа на системе Pt/Сибунит каждого из исследованных моно-, би- и трициклических соединений впервые проведено количественное сравнение способности полициклических углеводородов к связыванию и выделению водорода в реакциях гидрирования-дегидрирования на основе рассчитанной начальной скорости гидрирования, констант скоростей и кажущейся энергии активации дегидрирования, в том числе для промежуточных продуктов. Дано объяснение её изменению для молекул с конденсированными углеводородными циклами по сравнению с аналогами с линейно-сочленёнными циклами C<sub>6</sub> на разных стадиях реакций. Обоснован выбор пары бифенил/бициклогексил для применения в системе «субстрат-катализатор» в качестве носителя водорода как лучшего кандидата среди

исследуемых полициклических углеводородов, содержащих шестичленные циклы.

4. Для пары бифенил/бициклогексил разработан эффективный катализатор с исключительно низким содержанием благородного  $0,1\text{Pt}/1,5\text{Cr}/3\text{Ni}/\text{C}$ , способным обеспечить в реакции дегидрирования конверсию бициклогексила и селективность по бифенилу не менее 95% за один цикл гидрирования-дегидрирования без образования побочных продуктов реакций крекинга и гидрогенолиза.

На защиту вынесены важные результаты экспериментальных исследований состава, структуры и взаимного влияния металлов на каталитическую активность в реакции дегидрирования бициклогексила, как ключевой стадии выделения химически чистого водорода, подтвержденные современными инструментальными методами. Структура диссертации носит классический характер и состоит из введения, методологической части, а также двух основных глав. При этом не вызывает сомнения личный вклад автора в представленные в рецензируемой Диссертации исследования как в части, связанной с выбором наиболее эффективной пары субстратов арен-нафтен, так и при разработке для них катализатора с низким содержанием благородного металла.

Диссертация Каленчука А.Н. является законченным научно-исследовательским исследованием, выполненным автором самостоятельно на высоком научном уровне. В работе приведены научные результаты, позволяющие их квалифицировать как новый вклад в развитие кинетики классических реакций гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов. Со стороны катализатора с привлечением современных методов физико-химического анализа изучена роль электронных и геометрических факторов и их способности к модифицированию под влиянием взаимодействия металл-носитель, которые в значительной степени могут определять каталитические свойства наночастиц, находящихся на поверхности носителя. Полученные автором достоверны, выводы и рекомендации обоснованы. Материалы диссертации опубликованы в 30 печатных работах в высокорейтинговых журналах, индексируемых в Web of

Science и Scopus, а также доложены в выступлениях на конференциях, в том числе международных.

Диссертационная работа Каленчука А.Н. «Гетерогенно-каталитические реакции гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов как основа для хранения химически связанного водорода и его выделения» по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор, Каленчук А.Н., заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 - Кинетика и катализ.

Челноков Виталий Вячеславович

Почтовый адрес: 125222, г. Москва, улица Митинская, д. 19, кв. 113

Телефон: +7-926-296-11-68

Адрес электронной почты: v7963819@gmail.com

Наименование организации (полное/сокращенное):

«Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования „Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева“» / «РХТУ им. Д. И. Менделеева»

Подпись Челнокова Виталия Вячеславовича – заверяю

Ученый секретарь

Н. К. Калинина

Дата: 23.03.2021

