

ОТЗЫВ на автореферат диссертации Каленчука Александра Николаевича
**«Гетерогенно-каталитические реакции гидрирования–дегидрирования
полициклических углеводородов как основа для хранения химически
связанного водорода и его выделения»,**
представленной на соискание учёной степени доктора химических наук.

Ускоренное развитие водородной энергетики становится залогом безоговорочного «экономического суверенитета» любого нормального государства с развитой диверсифицированной экономикой. Одним из научных поднаправлений водородной энергетики, демонстрирующих взрывной рост, является развитие концепции «жидких органических носителей водорода» (англ. *Liquid organic hydrogen carriers*), что связано, в первую очередь, с разработкой специальных органических реакционных систем (включая катализаторы), способных циклично аккумулировать и высвобождать водород в каталитических процессах гидрирования–дегидрирования органических субстратов. Как известно, такие носители водорода, в отличие от газообразного водорода, можно безопасно и без специального оборудования транспортировать на большие расстояния и хранить при нормальных условиях. Наиболее перспективными носителями на данный момент видятся сопряжённые пары «ароматических углеводороды–их пергидропроизводные», которые демонстрируют высокую способность к циклическим обратимым реакциям гидрирования–дегидрирования и обеспечивают высокую ёмкость по водороду (выше 7,2 мас. %).

Очевидно, что эффективность таких жидких органических носителей водорода определяется комплексом свойств системы «*органический субстрат–катализатор*» в многократных циклах насыщения–выделения H_2 . Именно обоснованный выбор такой реакционной системы является принципиальным и ключевым моментом, обеспечивающим успешную реализацию предложенной концепции. С этой точки зрения, сформулированная соискателем цель работы в части «...разработки научных и прикладных основ определения функционально активных компонентов для системы субстрат–катализатор» мне представляется вполне актуальной, а результаты самого исследования – высоковостребованными, работающими даже не на ближайшую перспективу, а на современный промышленный запрос.

Структура текста автореферата является классической. При изложении сути работы соискатель уделил внимание всем основным обязательным элементам этого документа: *Актуальность работы; Цель работы и Задачи; Научная новизна; Положения, выносимые на защиту; Практическая значимость работы; Личный вклад соискателя; Апробация работы и публикации; Структура и объём работы.* Такое структурирование материала помогает лучше воспринять наиболее значимые результаты, как их видит соискатель.

С моей точки зрения, наиболее важные и интересные результаты фундаментального характера, полученные в данной работе, заключаются в систематизации информации о влиянии типа носителя-подложки активного металла на каталитическую активность в циклических реакциях гидрирования–дегидрирования ПАУ и разработке реакционных условий для успешного осуществления таких процессов. Здесь следует отметить определённое сходство особенностей закрепления активного металла на окисленной

поверхности сибунита и окиси графена в сравнении с неизменённой (неокисленной) поверхностью сибунита или графена: в обоих случаях окисленная поверхность носителя лучше сорбирует и закрепляет частицы активного металла. Другим важным кластером практических результатов считаю экспериментальные данные об изменении состояния активных центров металла (платины и палладия) при введении металлов *d*-группы – никеля и хрома. Без сомнения, для подтверждения этой информации требуется дополнительная экспериментальная апробация разработанных каталитических систем, прежде всего – в отношении потенциальных кандидатов на роль *жидких органических носителей водорода*.

Объём полученных и заявленных в автореферате результатов достаточно высок, что подчёркивает масштаб выполненного исследования. Его фундаментальный характер не вызывает сомнений, хотя на первый взгляд, прикладные и практические аспекты работы могут показаться доминирующими, но это впечатление обманчиво.

Вместе с тем, затевая заочную научную дискуссию с соискателем, хотелось бы получить дополнительную аргументацию и обоснование для ряда утверждений, изложенных в автореферате. В частности, при ознакомлении с содержательной частью автореферата к меня возникли некоторые вопросы:

1. Стр. 14, Таблица 1, данные для платины, нанесённой на сибунит (строки 2, 4 и 12). Согласно этим данным, конверсия субстрата не зависит от количества нанесённой платины (5%, 3% и 1%, соответственно), что выглядит по меньшей мере необычно. Вместе с тем, селективность катализатора с наименьшим содержанием платины оказалась на 20% ниже, чем первых двух. **Вопросы:** как влияло количество нанесённой платины на размер её частиц? За счёт каких побочных реакций происходило снижение селективности для катализатора 1%Pt? Какова роль сибунита в этих побочных реакциях?
2. Стр. 15, Таблица 2. Из данных таблицы непонятно, изменялись ли и как текстурные характеристики катализаторов до и после реакции. **Вопрос:** удалось ли зафиксировать различия между размерами частиц платины и их распределением по носителю для катализаторов платины, нанесённой на сибунит?
3. Стр. 14–15, Таблицы 1–2. Сравнивая активности катализаторов в процессах гидрирования–дегидрирования, становится очевидным, что палладий, нанесённый на оксид алюминия, в виду низкой активности при дегидрировании не годится для изучаемых обратимых реакций, причём как «в чистом виде», так и допированный никелем и хромом. Кроме того, для адекватного сравнения не хватает данных холостого эксперимента с оксидом алюминия без нанесённого на него металла. **Вопрос:** какова авторская интерпретация экспериментальных данных о не лучшей активности палладиевых катализаторов?
4. Если разработанный соискателем подход по хранению (запасанию) водорода и его выделению основан на применении циклических (обратимых) реакций гидрирования–дегидрирования, то очевидно, что для смещения равновесия следует применять стандартные инструменты управления обратимыми реакциями (варьирование концентраций, удаление одного из продуктов и пр.). **Вопрос:** предпринимались ли в

данной работе такие попытки по смещению равновесия? Если «да», то какие и каковы результаты их применения?

Изложенные вопросы никоим образом не затрагивают существа представленной работы и моей высокой оценки совокупности результатов, полученных соискателем. Поставленные цели исследования соискателем достигнуты, успешно решены и сформулированные задачи. Изложенную в работе совокупность полученных экспериментальных данных и новых результатов безусловно следует воспринимать как *«крупное научное достижение»* в развитии практического применения жидких органических носителей водорода. В ходе выполнения работы соискатель подтвердил высокую профессиональную квалификацию и в теоретическом, и в практическом плане. Принимая во внимание общее количество печатных работ, опубликованных по результатам исследования в высокорейтинговых зарубежных и отечественных журналах из списка рекомендованных ВАК (30 статей), следует с удовлетворением констатировать, что исследовательский материал соискателя прошёл все необходимые стадии квалифицированного профессионального рецензирования и апробации, подтверждая высокий научный уровень полученных результатов.

Таким образом, по актуальности выбранной тематике, новизне полученных экспериментальных результатов, теоретической и практической значимости и важности работа Каленчука Александра Николаевича **соответствует требованиям ВАК** о порядке присуждения учёных степеней, в частности – пункту 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», а её автор **достоин присвоения** учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 – «Кинетика и катализ».

Старший научный сотрудник Федерального
исследовательского центра «Институт
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук»
(ИК СО РАН), к.х.н., доц.;


/А.М. Чибирьев/

630090, г. Новосибирск, пр-кт акад. Лаврентьева, д.5;
раб.тел.: 8 (383) 326-97-30;
e-mail: chibirv@catalysis.ru

17 марта 2021 года

«Подпись с.н.с. А.М. Чибирьева заверяю»

Учёный секретарь ИК СО РАН, к.х.н.




/М.О. Казаков/