

ОТЗЫВ

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

Актуальность темы диссертационного исследования не вызывает сомнений. Проблема декарбонизации мировой экономики является важнейшей практической проблемой современной химической технологии. Водород, благодаря комплексу своих уникальных характеристик, обладает огромным экологическим потенциалом применения в металлургии, энергетике и индустрии перевозок людей и товаров. Однако, это газ с низкой плотностью и его использование для мобильных целей сдерживается отсутствием экономически эффективных и безопасных систем хранения и транспортировки в компактном состоянии при нормальных условиях. Причиной этого является низкая энергия взаимодействия водорода с материалом (средой) его хранения. В этом отношении выделяются системы на основе водородсодержащих химических соединений, в составе которых содержание и плотность водорода не зависят от температуры и давления. Выбор ароматических углеводородов для целей хранения водорода обоснован высокой ёмкостью по водороду (>7.2 масс. %) и способностью к регенерации посредством обратимых каталитических реакций гидрирования-дегидрирования. Вместе с этим, одним из необходимых условий успешной работы систем «субстрат-катализатор» является низкая скорость протекания таких побочных реакций, как крекинг и гидрогенолиз, которые ведут к деградации исходного субстрата в многократных циклах гидрирования-дегидрирования и загрязнению выделяемого водорода.

В работе Каленчука А.Н. для широкого круга объектов, включая разные углеродные и оксидные носители, активные (Pt, Pd) и модифицирующие металлы (Ni, Cr и др.), способных изменить электронное состояние активных металлических наночастиц, впервые проведено сравнительное исследование их влияния на возможность достижения конверсии и селективности не менее 95% за один цикл реакций гидрирования-дегидрирования моно-, би- и трициклическими углеводородами без образования побочных продуктов реакции. Обосновано преимущество использования для этих целей систем Pt/C, особенно на основе современных углеродных материалов, таких как углеродные нанотрубки и сибунит. С использованием систем Pt/C систематически исследованы гетерогенно-катализитические процессы полного гидрирования ароматических углеводородов с разной степенью

конденсации и исчерпывающего дегидрирования их нафтеновых аналогов и установлены закономерности протекания этих процессов в зависимости от структуры субстратов. Изучена роль электронных и геометрических факторов при взаимодействии металл-носитель на катализитические свойства наночастиц, находящихся на поверхности носителя.

Масштаб поставленных в работе проблем потребовал применения широкого комплекса современных физико-химических методов исследования и, в частности таких, как: рентгеноструктурный анализ, РФЭС, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР), дифракция электронов, ТПВ, *in-situ* магнитометрия, адсорбционные методы, газожидкостная хроматография на капиллярных колонках и др.

Сложность и многообразие поставленных автором задач исследования предопределили структуру работы. Доступная в сети диссертация является в сущности монографией, разделенной на три части. В первой из них (главы 1 и 2) на основании анализа современных систем аккумуляции, хранения, транспортировки и генерации водорода, структурированные по характеру взаимодействия водорода с материалом (устройством) хранения, обосновано преимущество химических систем в части хранения и транспортировки водорода при нормальных условиях. Среди водородсодержащих химических соединений показано преимущество карбоциклических соединений ($>7.2\%$ масс.) над гетероциклическими ($<6.0\%$ масс. Н₂) и системами на основе замещённых толуолов ($<6.0\%$ масс. Н₂) в части ёмкости хранимого в них водорода.

Основная часть диссертации состоит из двух равных по значимости глав, посвящённых изучению и определению компонентов для системы «субстрат-катализатор», способных при совместном присутствии обеспечить конверсию и селективность не менее 95% в многократных циклах гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов. Глава 3 посвящена изучению закономерностей протекания процессов глубокого гидрирования ароматических соединений с разной степенью конденсации (бензол, нафталин, антрацен, бифенил, орто-, мета- и пара-изомеры терфенила) и сопряжённого дегидрирования их нафтеновых аналогов (циклогексан, декалин, пергидроантрацен, бициклогексил, орто-, мета- и пара-изомеры пергидротерфенила). Глава 4 посвящена разработке гетерогенных катализаторов с низким содержанием благородных металлов, в присутствии которых наиболее эффективная пара бифенил-бициклогексил способна максимально эффективно выполнять функцию носителей химически связанного водорода. При этом автором систематизированы и скоррелированы результаты микроскопических и макроскопических физико-химических и кинетических методов, даны подробные и исчерпывающие физико-химические обоснования выдвигаемых автором предположений.

Несомненно, важным результатом работы Каленчука А.Н. является и то, что на основе разработанных методологических подходов к прогнозированию и практическому обоснованию определения компонентов системы «субстрат-катализатор» впервые углеводородная пара бифенил-бициклогексил вместе с катализатором 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/C (Сибох) предложена в качестве основы для хранения химически связанного водорода и его выделения. В пересчёте на водород достигнутая ёмкость системы составляет 7.0 % масс., что соответствует требованиям Международного энергетического агентства и Министерства энергетики США (DOE) к системам хранения водорода.

При столь широком охвате материала, представленного в автореферате Каленчука А.Н., некоторые интересные факты описаны лишь фрагментарно. Так, на странице 17 автореферата указано о применении керамических мембран для отделения водорода от паров летучих продуктов реакции. Данной проблеме посвящена лишь одна работа автора (позиция 23 в перечне публикаций в автореферате). При этом, представляющая большой интерес информация о применимости данных мембран для отделения водорода от летучих продуктов возможных побочных реакций крекинга не приводится. В таком же ключе этот факт описан и в диссертации. По всей видимости, детальное изучение этого вопроса еще впереди и хотелось бы надеяться, что оно станет одной из точек роста этого бесспорно важного направления в дальнейшем.

Диссертационная работа Каленчука А.Н. обладает научной новизной и несомненной практической значимостью. Диссертационное исследование выполнено на высоком научно-техническом уровне и соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени по специальности 02.00.15 - Кинетика и катализ.

Гумеров Фарид Мухамедович
доктор технических наук, профессор
зав. каф. «Теоретические основы теплотехники»
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
420015, Российская Федерация,
Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
Тел.: +7 (843) 231-42-11
e-mail: gum@kstu.ru



Подпись

Гумерова Ф.Н.

удостоверяется.

Начальник ОКИД ФГБОУ ВО «КНИТУ»

О.А. Перелыгина

«24» 03 2014