

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского
академику М.П. Егорову

Я, Брук Лев Григорьевич, д.х.н., профессор, согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы Каленчука Александра Николаевича **«Гетерогенно-каталитические реакции гидрирования-дегидрирования полициклических углеводов как основа для хранения химически связанного водорода и его выделения»**, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности **02.00.15 – Кинетика и катализ** в диссертационный совет Д 002.222.02 при ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

Д.х.н., профессор, зав. кафедрой
общей химической технологии
Института тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова
ФБГОУ ВО «МИРЭА – Российский
технологический университет»

Л.Г. Брук

Подпись Л.Г. Брука заверяю:

Первый проректор

09.03.21



Прокопов Н.И.

Сведения об официальных оппонентах

1. ФИО оппонента: Брук Лев Григорьевич

2. Ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация: д.х.н., профессор, 05.17.04 — Технология продуктов тяжелого (или основного) органического синтеза.

3. Список публикаций оппонента:

1. Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Трунилина К.В., Закгейм А.Ю., Кацман Е.А., Шишилов О.Н., Ахмадулина Н.С., Ошанина И.В., Темкин О.Н., Брук Л.Г.. Кинетика и механизм сопряженного процесса синтеза циклогексанкарбоновой кислоты. *Сопряженный процесс окисления монооксида углерода и гидрокарбокислирования циклогексена в циклогексанкарбоновую кислоту. Физическая химия*, 2015, 89, № 3, с.373-384.
2. Брук Л.Г., Тёмкин О.Н. Сопряженные реакции: новые возможности старой идеи. *Кинетика и Катализ*. 2016. Т.57. №3. С. 275-295.
3. Terent'ev A.O., Pastukhova Zh.Yu., Yaremenko I.A., Bruk L.G., Nikishin G.I. Promising hydrogen peroxide stabilizers for large-scale application: unprecedented effect of aryl alkyl ketones. *Mendeleev Commun.* 2016. V. 26. P. 329-331.
4. Terent'ev A.O., Pastukhova Zh.Yu., Yaremenko I.A., Bruk L.G., Nikishin G.I. Selective transformation of tricyclic peroxides with pronounced antishistosomal activity into 2-hydroxy-1,5-dicetons using iron(II) salts. *Tetrahedron* 2016. V.72. P.3421.
5. Пастухова Ж.Ю., Насыбулин Ф.Д., Брук Л.Г., Сулимов А.В., Флид В.Р. Эпоксидирование аллилового спирта в глицидол пероксидом водорода на титансодержащем силикалите. *Тонкие химические технологии.* – 2016. – Т. 11, № 4. – С. 26-34.
6. Сулимов А.В., Овчарова А.В., Овчаров А.А., Флид В.Р., Брук Л.Г. Исследование влияния технологических параметров на процессы эпоксидирования олефинов в присутствии экстрадированного силикалита титана. *Известия АН. Серия химическая.* – 2016. - №2. – С.2845-2849
7. Путин А. Ю., Кацман Е. А., Темкин О. Н., Брук Л.Г. Равновесия комплексообразования в растворах бромидов палладия(II) и лития в тетрагидрофуране. *ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ*, 2017, том 91, № 4, с. 654–664.
8. Устюгов А. В., Кацман Е. А., Исхакова Л. Д., Ошанина И. В., Ткаченко О. П., Кустов Л.М., Тёмкин О.Н., Брук Л.Г. Кинетика и механизм

низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом на катализаторе PdCl₂-CuCl₂ /Al₂O₃. КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2017, том 58, № 2, с. 196–207.

9. Titov D.N, Ustyugov A.V., Zubavichus Ya.V., Chernikova V. V., Tkachenko O.P., Kustov L.M., Oshanina I.V., Temkin O.N., Bruk L.G. The mechanism of low-temperature oxidation of carbon monoxide by oxygen over the PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ nanocatalyst. Nanomaterials **2018**, N 8, p. 4-17.

4. Полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» РТУ МИРЭА.

5. Занимаемая должность: заведующий Кафедрой общей химической технологии.

Д.х.н., проф., заведующий
Кафедрой общей химической
технологии РТУ МИРЭА

Л.Г. Брук

Подпись Л.Г. Брука заверяю:

Первый проректор

Прокопов Н.И.

09.03.21



Отзыв

официального оппонента на диссертацию Каленчука Александра
Николаевича

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

Процессы гидрирования ненасыщенных веществ и дегидрирования в разной степени насыщенных соединений составляют важную часть фундаментальных методов органической химии и промышленного органического синтеза. В последние десятилетия появился дополнительный практический стимул для изучения указанных превращений органических соединений, связанный с разработкой систем запасаения, хранения и передачи энергии в виде сжатого, сжиженного или различными способами связанного водорода. Несмотря на долгую историю исследования каталитических процессов гидрирования и, особенно, дегидрирования органических соединений различных классов, необходимость углубления имеющихся представлений о детальных механизмах этих процессов, их кинетических закономерностях, составе и структурных особенностях эффективных катализаторов этих реакций не вызывает сомнений. Решение проблем, связанных с водородной энергетикой, ставит перед этой областью катализа сложные задачи создания эффективных каталитических систем, способных к многократному проведению гидрирования ненасыщенных органических соединений, способных быть носителями химически связанного водорода и дегидрирования соответствующих им насыщенных соединений с количественным выделением водорода и возвращением образовавшегося ненасыщенного соединения на стадию гидрирования. В связи с этим исследование А.Н. Каленчука, направленное на разработку и изучение системы «субстрат – каталитическая система гидрирования-дегидрирования», несомненно **актуально** как с фундаментальной точки зрения, так и сточки

зрения необходимости решения ряда вопросов, связанных с водородной энергетикой.

Диссертация А.Н. Каленчука имеет классическую структуру и включает введение, содержащее обоснование актуальности данного исследования, целей и задач, поставленных автором, а также общую информацию о проделанной работе, литературный обзор, описание использованных методик приготовления и изучения каталитических систем и две главы с описанием выбора системы «субстрат – катализатор» и результатов изучения каталитических систем с низким содержанием платины с использованием ряда инструментальных методов. Список литературных ссылок содержит 406 наименований. Литературный обзор объёмом около 120 стр. содержит достаточно полное описание систем аккумуляции, хранения и генерации водорода с использованием физических, физико-химических и химических методов. На основе проведённого анализа диссертант делает достаточно обоснованный вывод о преимуществах химического связывания водорода с точки зрения удобства его хранения и перевозок. Здесь же проводится анализ достоинств и недостатков различных пар «ароматическое соединение – нафтен», изученных в качестве жидких носителей водорода, с точки зрения ёмкости по водороду, летучести, условий и полноты гидрирования ароматических соединений и дегидрирования нафтен. Поскольку все изученные системы обладают недостатками, автор выбирает в качестве объектов исследования малоизученные полициклические системы.

В главе, посвящённой использованным методам приготовления и изучения каталитических систем, с достаточной степенью подробности описаны методики приготовления нанесённых металлических катализаторов. Необходимо отметить прекрасное владение диссертантом современными подходами к приготовлению многокомпонентных металлических катализаторов. Для изучения каталитических систем на разных стадиях приготовления применены практически все доступные на сегодня инструментальные методы исследования состава, текстуры, распределения

наночастиц металлов по размерам, эффективного заряда на металлах и т.д. (СЭМ (с EDX), ПЭМ, ТПВ, РФА, РФЭС).

В третьей главе описаны результаты поиска лучших каталитических систем для гидрирования полициклических ароматических соединений и дегидрирования соответствующих нафтенов для получения водорода. Вполне обоснованно внимание диссертанта было сосредоточено на менее изученном процессе дегидрирования нафтенов. На основе литературных и экспериментальных данных в качестве основного активного компонента выбор был остановлен на платине. Довольно большая часть экспериментов посвящена выбору носителя. На большом массиве данных показано, что лучшие результаты по активности и селективности для ряда полициклических субстратов удаётся получить при использовании в качестве носителя сибунита, обработанного азотной кислотой.

В четвёртой главе изложены результаты разработки каталитических систем с минимальным содержанием платины и модифицирующими добавками никеля и хрома, обеспечивающих достижение приемлемых результатов в процессах дегидрирования полициклических нафтенов.

Систематически исследованы гетерогенно-каталитические процессы полного гидрирования моно-, би- и трикарбоциклических ароматических углеводородов с разной степенью конденсации и исчерпывающего дегидрирования их нафтенных аналогов в качестве субстратов для хранения водорода с ёмкостью по H_2 выше 7,1% мас. Установлены закономерности протекания этих процессов в зависимости от структуры субстратов. Впервые для целей хранения и выделения химически чистого водорода детально исследованы трициклические системы на основе *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров терфенила/пергидротерфенила и антрацена/пергидроантрацена.

Для каждого из исследованных моно-, би- и трициклических соединений установлены маршруты реакций, рассчитаны начальные скорости гидрирования, константы скорости и кажущиеся энергии активации дегидрирования, включая реакции промежуточных продуктов. Показано, что скорость каталитического гидрирования исследованных ароматических субстратов на начальной стадии процесса определяется их термодинамической стабильностью и энергией дестабилизации сопряженной ароматической системы. На более поздних стадиях существенной является роль стерических факторов, прежде всего низкая доступность узловых атомов углерода в конденсированных системах.

Для реакции дегидрирования нафтеновых соединений показано влияние конкурентных процессов, включая конденсацию и взаимную изомеризацию структурных и конформационных изомеров, на кинетику каталитического дегидрирования и, в целом, на цикличность обратимых реакций. Показано, что из-за особенностей структуры соединения с линейно-сочленёнными циклами С₆ имеют преимущество для целей хранения водорода и его выделения над конденсированными ароматическими соединениями. Продемонстрирована целесообразность использования для выделения водорода преимущественно более активных в дегидрировании *цис*-изомеров, которые могут быть получены селективным гидрированием исходных аренов.

Для широкого круга объектов, включая разные углеродные и оксидные носители, активные (Pt, Pd) и модифицирующие металлы (Ni, Cr и др.), способные изменить электронное состояние активных металлических наночастиц, впервые проведено сравнительное исследование влияния их природы на возможность достижения конверсии и селективности не менее 95% за один цикл реакций гидрирования-дегидрирования би- и трициклических углеводородов (бифенил/бициклогексил и *мета*-

терфенил/пергидро-мета-терфенил). Обосновано преимущество сибунита и систем Pt/C способностью обеспечить эти критерии при отсутствии образования побочных продуктов реакции (крекинг, гидрогенолиз), которые ведут к деградации субстратов в многократных циклах гидрирования-дегидрирования. Показано стабилизирующее действие функциональных групп окисленного сибунита как электроноакцепторных центров, контакт которых с наночастицами электронодефицитной платины ($Pt^{\delta+}$) приводит к повышению дисперсности наночастиц платины и подавлению процесса их агломерации.

Впервые предложен и использован подход к повышению скорости выделения водорода в реакции дегидрирования бициклогексила на нанесенных металлических катализаторах с низким содержанием платины, основанный на увеличении электронной плотности на частицах Pt путём введения не одного, а двух модифицирующих металлов, обладающих работой выхода электронов более низкой, чем у платины. На стадии газофазной термообработки при синтезе катализаторов Cr-Ni/C и Pt-Cr-Ni/C сформирован термодинамически стабильный Ni-Cr твёрдый раствор, контакт с которым позволяет избежать процесса сплавообразования платины с модифицирующими металлами, ингибирующего активность наночастиц платины. Формирование Ni-Cr твёрдого раствора подтверждено магнитными *in-situ* измерениями, методом РФА и методом ПЭМ ВР. Показано, что максимальная активность в реакции дегидрирования бициклогексила достигается на нанесённых на окисленный сибунит тройных Pt-Cr-Ni-системах с концентрацией Pt (0,1 мас. %) при примерно паритетном соотношении содержания в них платины(0) и электронодефицитной платины ($Pt^{\delta+}$).

Со всеми перечисленными достижениями диссертанта связана **научная новизна** проведённого исследования.

Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что они представляют научную основу эффективной системы запасаения и безопасного хранения водорода, необходимую для внедрения в практику России экологически безопасной водородной энергетики.

По данной работе имеется несколько замечаний.

1. Вопрос о выборе химически связанного водорода нельзя считать решенным. Пара «дифенил – дициклогексил» при всех достоинствах (большой ёмкости по водороду, низкой летучести и т.д.) обладает двумя существенными недостатками. Об одном диссертант пишет в литературном обзоре – отсутствие промышленного производства дифенила. Но есть и вторая проблема. Дифенил и дициклогексил находятся при обычных условиях в разном агрегатном состоянии. Дифенил – твёрдое вещество с температурой плавления 70°C , а дициклогексил - жидкость. Это создаст определённые трудности при необходимости проводить процессы гидрирования и дегидрирования в разных местах. Потребуется разные транспортные средства для перевозки дифенила и дициклогексила.
2. В диссертации отсутствуют доказательства протекания изучаемых процессов гидрирования и дегидрирования в кинетической области. По справедливому утверждению диссертанта, вероятнее всего эти процессы протекают во внешней диффузионной области. Это несколько снижает ценность полученных значений наблюдаемых констант скорости и энергий активации, определённых для реакций превращения различных субстратов, т.к. кинетические характеристики во внешней диффузионной области в значительной мере определяются гидродинамическим режимом, а не скоростью собственно химических превращений. Даже корректное сравнение кинетических характеристик для разных субстратов,

превращающихся в одной и той же реакции, в этой ситуации весьма проблематично.

3. В диссертации и в автореферате диссертации не очень корректно описан метод расчёта селективности процессов. Результат отнесения «концентрации продукта к сумме концентраций всех продуктов» далеко не всегда является селективностью.
4. Не обсуждается роль платины(0) и «окисленной» платины ($Pt^{\delta+}$) в изучаемых процессах. Почему наиболее высокой активностью в дегидрировании бициклогексила обладает система с примерно равным содержанием этих форм платины?
5. Имеется определённое количество неудачных стилистических оборотов, опечаток и технических погрешностей, которые, впрочем, не мешают восприятию изложенного материала.

Сделанные замечания не умаляют несомненные достоинства диссертационной работы А.Н. Каленчука, выполненной на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, в которой решена важная научная проблема – разработаны научные основы создания эффективных систем запасаения и хранения энергии в виде химически связанного водорода. Данное исследование, для которого характерен системный подход и комплексный характер использования инструментальных методов исследования, вносит существенный вклад в развитие водородной энергетики в России.

Диссертационная работа Каленчука Александра Николаевича 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 ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Д.х.н., профессор, зав. кафедрой
общей химической технологии
Института тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова
ФБГОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический
университет»

Л.Г. Брук

Подпись доктора химических наук, профессора Л.Г Брука заверяю:

Первый проректор



Прокопов Н.И.

29 марта 2021 г.

Контактные данные:

тел.: 7(916)4237662, e-mail: bruk@mirea.ru .

Адрес места работы:

119454, ЦФО, г. Москва, Просп. Вернадского, д. 78,

тел.: 74992156565; e-mail: rector@mirea.ru , 119454, ЦФО, г. Москва, просп.
Вернадского, д. 78 .