

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

Я, Максимов Антон Львович, д.х.н., профессор, чл.-корр. РАН согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы Каленчука Александра Николаевича **«Гетерогенно-каталитические реакции гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов 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, чл.- корр. РАН
Директор ФГБУН Институт
Нефтехимического синтеза им.
А.В. Топчиева РАН

А.Л. Максимов

Подпись А.Л. Максимова заверяю:
Ученый секретарь
ФГБУН Институт Нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН



Костина Ю.В.

Сведения об официальных оппонентах

1. ФИО оппонента: Максимов Антон Львович

2. учёная степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация: доктор химических наук (нефтехимия, 02.00.13)

3. список публикаций оппонента:

- 1) *Vutolkina, A.V., Glotov, A.P., Maximov, A.L., Karakhanov E.A.* Hydroconversion of 2-methylnaphtalene and dibenzothiophene over sulfide catalyts in the presence of water under CO pressure // *Russ Chem Bull.* 2020. V. 69. P. 280–288. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2757-z>
- 2) *Kuchinskaya T., Kniazeva M., Samoilov V., Maximov A.* In situ generated nanosized sulfide Ni-W catalyts based on zeolite for the hydrocracking of the pyrolysis fuel oil into the BTX fraction // *Catalysts.* 2020. V. 10. P. 1152-1170. <https://doi.org/10.3390/catal10101152>
- 3) *Naranov E., Golubev O., Znaveskin K., Guseva A., Nikulshin P., Kolyagin Y., Maximov A., Karakhanov E.* Ni-based nanoparticles on mesoporous silica supports for single-stage arsenic and chlorine removal during diesel fraction hydrotreating // *ACS Omega.* 2020. V. 5. P. 6611–6618. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04373>
- 4) *Vutolkina A., Glotov A., Baygildin I., Akopyan A., Talanova M., Terenina M., Maximov A., Karakhanov E.* Ni–Mo sulfide nanosized catalyts from water-soluble precursors for hydrogenation of aromatics under water gas shift conditions // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. P. 949-966. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1115>
- 5) *Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Tret'yakov V.F., Maximov A.L.* The prins reaction over heterogeneous catalyts (a Review) // *Pet. Chem.* 2020. V. 60. P. 723–730 <https://doi.org/10.1134/S0965544120070026>
- 6) *Kulikov L.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* Diesel fraction hydrotreating in the presence of nickel–tungsten sulfide catalyts particles in situ synthesized in pores of aromatic polymers // *Pet. Chem.* 2019. V.59 P. S66–S71. <https://doi.org/10.1134/S0965544119130103>
- 7) *Vutolkina A.V., Glotov A.P., Zanina A.V., Makhmutov D.F., Maximov A.L., Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A.* Mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 supported Ni-Mo sulfide catalyts for HYD and HDS via in situ hydrogen generation through a WGSR // *Catalysis Today.* 2019. V. 329. P. 156–166. <https://doi.org/10.1016/i.cattod.2018.11.030>
- 8) *Knyazeva M.I., Panyukova D.I., Kuchinskaya T.S., Kulikov A.B., Maximov A.L.* Effect of composition of cobalt-molybdenum-containing sulfonium thiosalts on the hydrogenation activity of nanosized catalyts in situ synthesized on their basis // *Pet. Chem.* 2019. V. 59. P. 1285–1292. <https://doi.org/10.1134/S0965544119120065>

- 9) *Kadieva M.Kh., Maximov A.L., Kadiev Kh.M.* Ex-situ synthesis and study of nanosized Mo-containing catalyst for petroleum residue hydroconversion // *Catalysts*. 2019. V. 9. P. 649-667. <https://doi.org/10.3390/catal9080649>
- 10) *Kniazeva M., Maximov A.* Effect of additives on the activity of nickel-tungsten sulfide hydroconversion catalysts prepared in situ from oil-soluble precursors // *Catalysts*. V. 8. P. 644-657. <https://doi.org/10.3390/catal8120644>

Д.х.н., профессор, чл.- корр. РАН
Директор
Федерального государственного бюджетного
Учреждения науки
«Институт Нефтехимического синтеза им.
А.В. Топчиева РАН»

А.Л. Максимов

119991 г. Москва, Ленинский проспект, д.29
ФГБУН ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
Тел. 84959554201
e-mail: director@ips.ac.ru

Подпись А.Л. Максимова заверяю:

Ученый секретарь
ФГБУН Институт Нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН



Костина Ю.В.

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» представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ

Повышенное внимание мирового сообщества к декарбонизации экономики стало в последние годы наиболее важным фактором в развитии ряда направлений исследований в катализе, в частности в области водородной энергетики. Причем наряду с решением задач, связанных с получением водорода с минимальными выбросами диоксида углерода, все более важным является создание эффективных методов транспортировки водорода на дальние расстояния. Наряду с трубопроводным транспортом, перевозкой сжиженного и компримированного водорода существенное внимание уделяется методам транспортировки в связанной форме, в частности в виде аммиака, метанола и так называемых «жидких органических гидридов». Последние – традиционные и хорошо известные в органической химии соединения - нафтеновые углеводороды или конденсированные гетероциклические соединения. Запасание водорода в таких соединениях предполагает реакцию гидрирования соответствующих ароматических производных (причем именно для циклических соединений содержание водорода по массе превышает 6%, что делает сам процесс конкурентоспособным в сравнении с традиционными физическими методами), выделение же водорода осуществляется в процессе дегидрирования такого соединения. Сам подход может быть использован не только при транспортировке, но и при запасании водорода при его получении с использованием возобновляемых источников электроэнергии для компенсации неравномерности генерации энергии в таких системах. Эти два фактора существенно увеличили внимание к традиционным для нефтехимии и органической химии реакциям гидрирования-дегидрирования таких углеводородов и катализаторам для указанных процессов. Существенно, что в этом случае необходим подбор не только катализатора, который характеризуется высокой активностью и близкой к 100% селективностью как в реакции гидрирования, так и в процессе дегидрирования, так и стабильностью в чередовании циклов гидрирования-дегидрирования, особенно когда речь идет об использовании таких систем для запасания энергии. С учетом большого числа циклов возрастают требования к катализатору, касающиеся минимального уровня процессов

гидрокрекинга—гидроизомеризации в многократных циклах, минимальной разнице в температурах гидрирования-дегидрирования и др. В целом речь идет о подборе системы «субстрат- катализатор» обеспечивающие максимальную эффективность запасаения и выделения водорода.

Вышеизложенное и позволяет утверждать, что диссертационная работа Каленчука А.Н., посвященная разработке эффективных катализаторов, способных работать в циклах гидрирования-дегидрирования, разработке научных и прикладных основ для выбора компонентов системы «субстрат-катализатор», способных при совместном присутствии обеспечить конверсию и селективность не менее 95% в многократных циклах гидрирования-дегидрирования субстрата – углеводорода является актуальной. Цель и задачи, сформулированные автором диссертационной работы соответствуют одному из важнейших направлений новой энергетики – созданию эффективных методов запасаения водорода в мобильных устройствах.

Диссертационная работа Каленчука А.Н. состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованных литературных источников (406 наименований). Объем работы составляет 377 страниц, включая 101 рисунок и 41 таблицу.

Во введении в соответствии с требованиями ВАК приведено обоснование актуальности темы диссертации, сформулирована цель исследования, задачи, научная новизна, определена практическая значимость работы, представлены положения выносимые на защиту и т.д.

В первой главе «Обзор литературы» автором проведен анализ существующих в настоящее время методов хранения водорода, как физических так и химических. Автор указывает на недостатки физических и физико-химических методов запасаения водорода, подробно обсуждает достоинства и недостатки отдельных пар углеводородов и гетероциклических соединений, которые были предложены для систем хранения водорода.

Во второй главе диссертации представлено описание методологии исследования, методик синтеза катализаторов и физико-химических методов исследования, которые обеспечили получение результатов по особенностям строения и свойствам каталитических систем для гидрирования и дегидрирования, методике проведения экспериментов.

В третьей главе представлены результаты исследования процессов дегидрирования-гидрирования серии различных пар углеводородов с целью подбора наиболее подходящих систем для запасаения водорода, проведен скрининг катализаторов гидрирования-дегидрирования, осуществлен подбор соответствующих носителей.. В этой главе подробно исследовано влияние конформационного состава нафтеновых углеводородов на скорости процессов дегидрирования, получены новые и подтверждены известные закономерности

протекания процессов глубокого гидрирования ароматических соединений с разной степенью конденсации (бензол, нафталин, антрацен, бифенил, орто-, *мета*- и *пара*-изомеры терфенила), получены новые данные по сопряжённому дегидрированию их нафтеновых аналогов (циклогексан, декалин, пергидроантрацен, бициклогексил, *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры пергидротерфенила). Обобщение данных, связанных с исследованием серии систем субстрат-катализатор, позволило выбрать в качестве наиболее подходящей пары углеводородов бифенил-дициклогексил.

Наконец, четвертая глава работы посвящена созданию катализатора гидрирования-дегидрирования для выбранной пары субстратов, обеспечивающего высокую активность и селективность указанных двух реакций при малом содержании платины. Приведены подробные данные по физико-химии систем на сравнительно инертном носителе, содержащих наряду с платиной никель и хром. Проведен анализ результатов исследования катализаторов и подобран наилучший из них.

Основные научные результаты диссертационной работы Каленчука А.Н. определяющие её новизну, состоят в следующем:

1. В результате исследования закономерностей гидрирования-дегидрирования показано, что существенное значение для собственно процесса запасания водорода имеет конформационный состав получаемых гидрированных продуктов и протекающие между конформерами взаимопревращения. Установлены наборы конформеров, формирование которых при гидрировании позволяют эффективно проводить и реакцию дегидрирования с высокой конверсией и селективностью. Прояснен ряд маршрутов гидрирования полиароматических углеводородов на платинсодержащих катализаторах. Подтверждено, что для катализаторов на основе платины и углеродных носителей на поздних стадиях гидрирования существенной является роль стерических факторов, прежде всего низкая доступность узловых атомов углерода в конденсированных системах
2. Показано, что для проведения эффективных процессов гидрирования-дегидрирования важным является выбор природы носителя, предпочтительными являются углеродные носители, среди которых наилучшим оказался сибунит. В этом случае удастся свести к минимуму реакции гидрокрекинга и гидроизомеризации, которые могут протекать при температурах выше 300 °С. В сравнении с оксидом алюминия для сибунита найдено стабилизирующее действие функциональных групп окисленного носителя, выступающих в качестве связывающих центров, взаимодействие которых с

наночастицами платины приводит к повышению дисперсности металла и подавлению процессов агломерации наночастиц и повышению активности катализатора по сравнению с другими носителями. Показано, что эффективность катализаторов может быть повышена за счет использования допирования никелем и хромом.

3. Впервые получены закономерности процессов гидрирования дегидрирования для трициклических систем на основе *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров терфенила/пергидротерфенила и бифенила, получены впервые данные по превращению в смеси отдельных конформеров в реакции дегидрирования. Установлено, что в отличие от соединений с сопряженными циклами побочные реакции изомеризации играют меньшую роль в дегидрировании, что делает такие соединения предпочтительным для целей хранения водорода и его выделения над конденсированными соединениями.
4. В результате систематического исследования предложен подход к снижению концентрации платины в катализаторе гидрирования-дегидрирования, основанный на данных о формировании триметаллических систем PdNiCr/сибунит. Установлено что образование твердых растворов замещения Cr-Ni на стадии газофазной термообработки при синтезе катализаторов Cr-Ni/C и Pt-Cr-Ni/C препятствует образованию сплава Pt_xNi^x , контакт с которым способствует дезактивации частиц платины в биметаллических катализаторах за счет их агломерации.
5. На основе проведенных исследований предложена для практического применения для запасаания водорода пара бифенил-дициклогексил и низкоплатиновый катализатор 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/сибунит. Таким образом, сама проведенная работа имеет не только теоретическое, но и практическое значение.

Результаты диссертационной работы прошли апробацию на международных и всероссийских научных конференциях и симпозиумах, в том числе и наиболее авторитетных в области науки о катализе. По материалам диссертации опубликовано 30 статей в журналах, включенных в международную базу данных Web of Science, и/или Scopus и входящих в список ВАК, в том числе в журналах первого квартиля.

Диссертационная работа, несомненно, представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, однако имеется ряд замечаний и дополнений, касающихся ряда аспектов интерпретации результатов работы и ее оформления :

1. Автор никак не обсуждает вопрос чистоты получаемого водорода и его влияния на собственно процесс гидрирования. Имело бы смысл получить данные по

влиянию примесей CO или высокого содержания метана, диоксида углерода, кислорода, паров воды на стабильность катализаторов гидрирования.

2. Полученные данные по последовательности образования отдельных промежуточных соединений имело смысл проанализировать с использованием кинетического моделирования для оценки констант скорости реакций
3. В диссертации мало внимания уделяется такому важному фактору процесса дегидрирования как экзотермичность реакции и стабильности катализатора при «зажигании» слоя в отдельных точках. Опыт практической реализации процессов гидрирования свидетельствует о том, что даже при сравнительно небольшом объеме реакторов пилотных установок повышение температуры в слое может достигать 30-40 °C и выше, что может вести к дезактивации катализатора.
4. Также имело бы смысл дать информацию по тепловому балансу процессов гидрирования и дегидрирования – насколько по мнению автора важна температура процесса дегидрирования для эффективной энергетической реализации процесса.
5. Для подтверждения выбора системы углеводород-катализатор имело бы смысл провести длительные многоцикловые испытания (например 200- 300 циклов.
6. В ряде случаев в таблицах приводится показатель селективности без указания собственно продукта, по которому он рассчитывался (Таблица 13; 16, 18) .
7. В работе довольно много стилистических неточностей. Например, «Селективность конечного трифенилена C₁₈H₁₂ при температуре 320oC превышает 95%» (с. 250); «Ключевыми факторами, позволяющими оценить разное поведение катализаторов, является понимание роли..» (с..283)

Указанные недостатки не влияют на высокую оценку работы в целом. Рассматриваемая диссертационная работа представляет законченное научное исследование, которое включает в себя обширный и подробный экспериментальный материал и образует фундамент для разработки промышленных систем хранения водорода в жидких органических гидридах. Результаты получены с использованием современных физико-химических методов анализа, кинетического моделирования и полностью обоснованы. Автореферат и публикации, в том числе, в рецензируемых журналах, полностью отражают содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы.

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Каленчука А.Н. соответствует п.9 Положения ВАК «Положения о порядке присуждения ученых степеней». Диссертация отвечает паспорту специальности

02.00.15 – «Кинетика и катализ» по п.3. «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности».

Представляемая диссертация является законченным научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения в области подбора носителей водорода и создания каталитических систем для его запасаения в таких носителях в процессах гидрирования и выделения в процессах дегидрирования, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение. Автор диссертационной работы Каленчук Александр Николаевич бесспорно заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 – «Кинетика и катализ»

Официальный оппонент

Член-корр. РАН

Д.х.н., директора ИНХС РАН

Максимов Антон Львович

01.04.2021

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического
синтеза им. А.В.Топчиева
Российской академии наук (ИНХС РАН)
19991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Телефон +7 (495) 955-42-01, E-mail: max@ips.ac.ru

Подпись А.Л. Максимова заверяю
Ученый секретарь ИНХС РАН



Ю.В. Костина