



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ**
им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук
(ФИЦ ХФ РАН)

119991 г. Москва, ул. Косыгина, д. 4
Телефон: (499)137-29-51; Факс: (495) 651-21-91

E-mail: icp@chph.ras.ru

26.03.2021 № 68-01/413

На № _____

Председателю диссертационного

Совета Д 002.222.02

Член-корреспонденту РАН,

Лапидусу А.Л.

119991, г. Москва

Ленинский проспект, 47, ИОХ РАН

Уважаемый Альберт Львович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.
Семёнова Российской академии наук выражает согласие выступить в
качестве ведущей организации по диссертации 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, и предоставляет сведения об организации.

Приложение: Сведения о ведущей организации – на 3 стр. в 1 экз.

Директор ФГБУН Федеральный
исследовательский центр химической
физики им. Н.Н. Семёнова РАН
д.х.н., профессор



В.А. Надточенко

Сведения о ведущей организации

по диссертации 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

1. Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

2. Сокращённое наименование организации: ФГБУН ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН

3. Адрес, телефон, официальный сайт:

119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4, корп. 1 Телефон: 495-939- 72-00

<https://chph.ras.ru>

4. Структурное подразделение, готовящее отзыв: Лаборатория гетерогенного катализа

5. Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. V.Yu. Bychkov, Yu.P. Tulenin, M.M. Slinko, A.K. Khudorozhkov, V.I. Bukhtiyarov, S. Sokolov, V.N. Korchak "Self-oscillations of methane oxidation rate over Pd/Al₂O₃ catalysts: Role of Pd particle size" Catalysis Communications 77 (2016) 103–107 doi: 10.1016/j.catcom.2016.01.028

2. T.M.Lysak , N.V.Peskov, M.M.Slinko, Yu.P.Tyulenin, V.Yu.Bychkov, V.N.Korchak "Mathematical modeling of catalytic methane oxidation reaction in a

CSTR on a single and dual Pd foil" Chemical Engineering Science 144 (2016) 7–16 doi: 10.1016/j.ces.2016.01.015

3. V.Yu. Bychkov, Yu.P. Tulenin, M.M. Slinko, A.K. Khudorozhkov, V.I. Bukhtiyarov, S. Sokolov, V.N. Korchak "Self-oscillations during methane oxidation over Pd/Al₂O₃: Variations of Pd oxidation state and their effect on Pd catalytic activity" Applied Catalysis (2016), 522, pp.40-44 doi: 10.1016/j.apcata.2016.04.024

4. V.Yu. Bychkov, Yu.P. Tulenin, M.M. Slinko, S. Sokolov, V.N. Korchak "Self-sustained oscillations as a method to increase an active surface and catalytic activity of Ni and Pd, Catalysis Letters (2017) 147:1019–1028 DOI 10.1007/s10562-017-2006-8

5. V.Yu. Bychkov, Yu.P. Tulenin, M.M. Slinko, A.Ya. Gorenberg, V.N. Korchak "The Study of Self-Oscillations During CH₄ Oxidation Over Ni by the Pulse Method: Is it Possible?" Catalysis Letters (2017) 147:2664–2673 DOI 10.1007/s10562-017-2167-5

6. V. Yu. Bychkov, Yu. P. Tulenin, M. M. Slinko, Yu. A. Gordienko, V. N. Korchak "New Oscillating System: CO Oxidation over Ni" Catalysis Letters (2018) 148:653–659 кВАРТИЛЬ Q2 DOI 10.1007/s10562-017-2283-2

7. В. Ю. БЫЧКОВ, Ю. П. ТЮЛЕНИН, М. М. СЛИНЬКО, Д. Н. ВТЮРИНА, В. Н. КОРЧАК "СРАВНЕНИЕ КОЛЕБАНИЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ СО И МЕТАНА НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ" ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2018, том 37, № 9, с. 10–15 DOI 10.1134/S0207401X18090042

8. V. Yu. Bychkov, Yu. P. Tulenin, M. M. Slinko, V.I. Lomonosov, V. N. Korchak "Self-Oscillations during Ethylene Oxidation over a Ni foil", Catalysis Letters (2018) 148:3646-3654 DOI 10.1007/s10562-018-2578-y

9. A.G. Makeev, N.V. Peskov, N.L. Semendyaeva, M.M. Slinko, V.Yu. Bychkov, V.N. Korchak, Mathematical modeling of oscillations during CO oxidation on Ni under reducing conditions" Chemical Engineering Science, Volume 207 (2019) Pages 644-652 doi: 10.1016/j.ces.2019.06.053

10. V. Yu. Bychkov, Yu. P. Tulenin, M. M. Slinko, A. Ya. Gorenberg, D. P. Shashkin, V. N. Korchak "Self-oscillations and surface waves during CO oxidation over Co" Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 128 (2019) 587-598 DOI: 10.1007/s11144-019-01673-y

11. V. Yu. Bychkov, Yu. P. Tulenin, A. Ya. Gorenberg, V. N. Korchak "Study of self-oscillations during CO oxidation over Cu foil" Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (2020) 129:57–64 doi.org/10.1007/s11144-019-01718-2

12. В. Ю. БЫЧКОВ, Ю. П. ТЮЛЕНИН, А. Я. ГОРЕНБЕРГ, В. Н. КОРЧАК "ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВОЙ ФОЛЬГИ НА ЕЕ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА" КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2020, том 61, № 4, с. 561–567 DOI: 10.31857/S0453881120040024

13. Alexei G. Makeev, Nikolai V. Peskov, Marina M. Slinko, Victor Yu. Bychkov, Vladimir N. Korchak "Spatial and Temporal Self-organization During

CO Oxidation Over Ni" Topics in Catalysis (2020) 63:49–57 (<https://doi.org/10.1007/s11244-019-01214-w>)

14. O. N. Silchenkova, V. A. Matyshak, V. Yu. Bychkov, V. N. Korchak "Mechanism of Ethanol Conversion on a 5% CuO/ZrO₂ Catalyst According to In Situ IR-Spectroscopic Data" *Kinetika i Kataliz*, 2020, Vol. 61, No. 3, pp. 428–434 DOI: 10.1134/S0023158420030192

15. «Механохимическая активация смеси Cu и CeO₂ как перспективный метод твердофазного синтеза катализаторов избирательного окисления CO в присутствии H₂» А. А. Фирсова, О.С. Морозова, Г.А. Воробьева, А. В. Леонов, А.И. Кухаренко, С.О. Чолах, Е.З. Курмаев, В.Н. Корчак *Кинетика и катализ*, 2018, Т.59, №2. С.188–200. DOI 10.7868/50453881118020065

16. А. Н. Ильичев, М. Я. Быховский, З. Т. Фаттахова, Д. П. Шашкин, Ю. Е. Федорова, В. А. Матышак, В. Н. Корчак "ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Zr НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ 5%CuO/Ce_{1-x}Zr_xO₂ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО КИСЛОРОДОМ В ИЗБЫТКЕ ВОДОРОДА" *КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ*, 2019, том 60, № 5, с. 654–664

17. Матышак В.А., Сильченкова О.Н., Садыков В.А., Корчак В.Н. Термостабильность поверхностных азот-кислородных комплексов и особенности фазовых переходов в ZrO₂ // *Кинетика и катализ*. — 2016. — Т. 57. — N. 2. — С. 228–236. DOI: 10.1134/S002315841602004X

18. Матышак В.А., Ильичев А.Н., Сильченкова О.Н., Садыков В.А., Корчак В.Н. Спектрокинетические исследования механизма восстановления NO_x пропиленом в избытке кислорода на ZrO₂ // *Кинетика и катализ*. — 2017. — Т. 58. — N. 2. — С. 209–223. DOI: 10.1134/S0023158417020082

Сведения верны

Ученый секретарь

ФГБУН Федеральный

исследовательский центр химической

физики им. Н.Н. Семёнова РАН



к. ф-м. н Ларичев М.Н.

16.03.2021

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук
Профессор, д.х.н. В. А. Надточенко



30 03 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 - Кинетика и катализ

Рассмотрев и обсудив диссертационную работу Каленчука А. Н. «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 соответствии с п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней и званий» отмечаем следующее:

Актуальность диссертационной работы.

В ближайшие несколько десятилетий декарбонизация многих промышленных процессов с заменой углеродного сырья на водород будет являться одним из наиболее востребованных направлений, нацеленных на повышение экологической безопасности мировой экономики. Вместе с этим мобильное применение водорода сдерживает отсутствие компактных систем хранения водорода (СХВ), удовлетворяющих требованиям современных технологий. Для того, чтобы быть эффективной СХВ должна иметь ёмкость по H_2 не ниже 6,5% мас., объёмную плотность не менее 0,06 кг/л и при этом обладать высокой скоростью заправки и низкой энергией высвобождения водорода, а также быть экономичной и безопасной. Выполнение этих условий для известных сегодня СХВ требует создания специальных условий по температуре, давлению и герметичности. Напротив, в химических соединениях, обогащённых водородом, водород как элемент входит в состав субстратов, благодаря чему его содержание и плотность не зависят от

влияния внешних факторов (P , T) и в составе соединений водород может безопасно транспортироваться на большие расстояния и храниться при нормальных условиях.

Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

Среди регенерируемых водородсодержащих соединений наибольший интерес как СХВ представляют ароматических углеводороды с ёмкостью по водороду выше 7,2 мас. % и способные к обратимой реакции гидрирования-дегидрирования. Применимость для решения современных проблем экологии и водородной энергетики позволяет по-новому оценить возможности классических реакций, открытых много лет назад и, казалось бы, изученных многими исследователями. Вместе с этим использование современных методов исследования каталитических реакций (спектральные, кинетические, микроскопические, хроматографические, расчетные и др.) позволяет получать совершенно новую информацию о процессах, протекающих на активных центрах катализаторов, что способствует установлению корреляции между каталитическими свойствами, составом и структурой материалов, участвующих в катализе. Применительно к СХВ это позволяет разрабатывать методологические подходы к созданию оптимальных систем «субстрат-катализатор», способных обеспечить реализацию заложенной в паре арен-нафтен высокой ёмкости по H_2 в многократных циклах насыщения-выделения. Решение задачи становится существенно более сложным и интересным при переходе к полициклическим углеводородам.

В свете вышесказанного представленная к защите диссертационная работа Каленчука Александра Николаевича, посвященная исследованию новых каталитических систем в реакциях гидрирования и дегидрирования полициклических углеводородов, является актуальным исследованием как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения.

В настоящей работе с целью разработки материалов для хранения и выделения химически чистого водорода проведено систематическое исследование закономерностей протекания гетерогенно-каталитических процессов глубокого гидрирования карбоциклических ароматических углеводородов 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) с ёмкостью по H_2 выше 7,1% мас. Для трициклических систем на основе *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров терфенила/пергидротерфенила и антрацена/пергидроантрацена зависимости от структуры субстратов в этих реакциях установлены впервые. 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 би- и трициклическими углеводородами (бифенил/бициклогексил и *мета*-терфенил/пергидро-*мета*-терфенил).

Все результаты, приведенные в диссертации, получены диссертантом впервые и обладают несомненной научной новизной. В качестве наиболее важных результатов отметим следующие.

Впервые 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 *V*-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.

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 C₆ 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.

Впервые проведено исследование и установлены основные закономерности, связывающие изменение зарядового состояния наночастиц Pt в одно-, двух- и трёхкомпонентных PtCrNi-системах, нанесённых на окисленный углеродный носитель сибунит, с их каталитической активностью при генерации водорода при дегидрировании бициклогексила. Показано, что активность в данной реакции сохраняется даже при содержании в катализаторах Pt (0,1% мас.) при примерно паритетном соотношении количеств в них неокисленной и электронодефицитной платины (Pt⁰/Pt^{δ+}).

В сравнении с оксидом алюминия для сибунита установлено стабилизирующее действие функциональных групп окисленного носителя, выступающих в качестве электроноакцепторных центров, взаимодействие которых с наночастицами платины приводит к повышению дисперсности металла и подавлению процессов агломерации наночастиц. Показано, что

стабилизация частиц $Pt^{\delta+}$ на поверхности однокомпонентных систем Pt/C происходит за счёт уменьшения электронной плотности на наночастице Pt при контакте с функциональными группами сибунита.

Установлена связь повышения каталитической активности в реакции дегидрирования бициклогексила систем Pt/C, промотированных Cr и Ni с разными окислительно-восстановительными свойствами с платиной, с формированием высокостабильных сплавов Cr_xNi_{1-x} . Показано, что образование твёрдых растворов замещения Cr-Ni на стадии газофазной термообработки при синтезе катализаторов Cr-Ni/C и Pt-Cr-Ni/C препятствует образованию сплава Pt_xNi_{1-x} , контакт с которым способствует дезактивации частиц платины и их агломерации. Эти факторы повышают стабильность действия катализатора в тройных системах Pt/Cr/Ni/C.

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 (Сиб_{ок}) предложена в качестве основы для хранения химически связанного водорода и его выделения. Разработанный для неё катализатор 0,1Pt/1,5Cr/3Ni/C способен 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.

При выполнении работы использованы экспериментальные методы исследований: современные порошковый рентгеноструктурный анализ, РФЭС, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР), дифракций электронов, ТПВ, *in-situ* магнитометрия, адсорбционные методы и газожидкостная хроматография на капиллярных колонках.

Основные положения и выводы работы не вызывают возражений, поскольку получены на основе тщательного анализа экспериментальных результатов и большого объема литературных данных. Достоверность полученных результатов обусловлена их самосогласованностью, воспроизводимостью и всей совокупностью использованных в работе экспериментальных и аналитических методов. По материалам диссертации опубликованы 30 статей в отечественных и высокорейтинговых международных научных журналах, рекомендованных ВАК, в соавторстве опубликован 1 научный обзор. Результаты исследований представлялись на международных научных конференциях.

Замечания по диссертационной работе.

Несмотря на общий высокий уровень работы, следует отметить некоторые ее недостатки.

1. Остается не до конца выясненным вопрос о природе каталитически-активных частиц в реакциях дегидрирования бициклогексила в многокомпонентных металлических системах.

2. Остается не до конца выясненным вопрос о локализации наночастиц металлов на поверхности и в матрицах окисленного сибунита.

3. Не явным образом обоснован выбор для формального сравнения исследуемых полициклических углеводородов кинетики первого порядка.

4. Остается не до конца выясненным вопрос о воспроизводимости методики окисления углеродного носителя сибунита.

5. В работе выявлены незначительные ошибки в тексте диссертации.

Заключение по диссертационной работе.

Отмеченные недостатки не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы. В целом по объему, актуальности, научной новизне и обоснованности выводов диссертация Каленчука А.Н. отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением правительства от 24 сентября 2013 г N2 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Каленчук Александр Николаевич, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 - Кинетика и катализ.

Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают содержание и выводы диссертации.

Ф.И.О. составителя:

д.х.н., профессор Матышак
Валерий Андреевич

Почтовый адрес:

119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4

Телефон:

+7 910 402 51 40

Адрес электронной
почты:

matyshak@chph.ras.ru

Наименование
организации:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Федеральный
исследовательский центр химической физики им.
Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Ведущий научный сотрудник лаборатории
гетерогенного катализа

Должность:

Ученый секретарь

к.ф.-м.н Ларичев М.Н.

29.03.2021