

«УТВЕРЖДАЮ»



Первый проректор РТУ МИРЭА  
доктор химических наук  
Прокопов Н.И.

«30» 11 2022 г.

### Отзыв ведущей организации

о диссертации Османа Мохамеда Изелдина Абдалла на тему: «Роль углерода и нанокompозитных гибридных материалов в качестве носителей для катализаторов на основе сульфидов переходных металлов в синтезе высших спиртов из синтез-газа», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям  
1.4.4 Физическая химия и 1.4.14 Кинетика и катализ

Давно и надёжно установлено, что роль носителя в гетерогенном катализе не ограничивается обеспечением достаточной механической прочности и развитой удельной поверхности (хотя эти функции очень важны для получения активного и стабильного катализатора). Очень часто носитель существенно влияет на свойства компонентов, образующих активный центр катализатора, и на все важные для эффективности процесса характеристики и показатели. В связи с этим **актуальность** исследования Османа Мохамеда Изелдина Абдалла, посвящённого изучению роли углеродсодержащих материалов, используемых в качестве носителей катализаторов процесса получения низших спиртов из синтез-газа – продукта переработки возобновляемого и вторичного сырья, не вызывает сомнений.

Диссертация имеет классическую структуру и состоит из введения, трёх глав, заключения, рекомендаций, выводов, списка литературных источников. Материал изложен на 138 страницах, содержит 17 таблиц и 57 рисунков. Список литературных источников включает 165 наименований.

Введение посвящено обоснованию актуальности проведённого исследования. Аргументы диссертанта, связанные как с необходимостью разработки технологии производства топлива для ДВС и необходимых органических продуктов из возобновляемого сырья (отходов сельского и лесного хозяйства, биомассы), так и с преимуществами соединений переходных металлов на углеродсодержащих носителях по сравнению с альтернативными катализаторами в процессах переработки синтез-газа в указанные продукты, вполне убедительны.

Литературный обзор включает обширную и познавательную информацию о методах переработки возобновляемого сырья в синтез-газ и о катализаторах, используемых для переработки синтез-газа в спирты, и



свидетельствует о хорошей информированности диссертанта в области проведённого им исследования.

В главе «Материалы и методы» описаны источники исходных веществ и методы приготовления носителей и катализаторов, использованных в исследовании, а также методы изучения состава и свойств полученных материалов. Наименее внятно описаны методики приготовления катализаторов.

Методы исследования выбраны целенаправленно и использованы квалифицированно для получения важной для достижения целей исследования информации. Высокий научный и методический уровень проведённого исследования не оставляет сомнений в его достоверности.

Полученные результаты описаны и обсуждены в главе «Результаты и их обсуждение». В соответствии с целью и задачами исследования были приготовлены и изучены несколько серий полиметаллических сульфидных нанесённых катализаторов синтеза спиртов из синтез-газа. Третья глава содержит три основных раздела. В первом разделе обсуждаются пути повышения каталитической активности модифицированного катализатора  $K_{10}-Co_{3.7}Mo_{10}S/Al_2O_3$  путем покрытия оксида алюминия аморфным углеродом и графеновыми нанолитами в синтезе высших спиртов из синтез-газа. В качестве носителей для приготовления катализаторов  $KCoMoS_2$  были выбраны оксид алюминия, оксид алюминия с углеродным покрытием ( $C=1.7\%$ ) и оксид алюминия с графеновым наноструктурным покрытием с различным содержанием углерода масс. % (0.4, 1.2 и 1.7%). Сравнение структурных характеристик указанных материалов, изученных методом трансмиссионной микроскопии, и их каталитической активности в синтезе спиртов позволило автору установить, что все исследованные катализаторы преимущественно ускоряли образование спиртов, в большей степени те, которые содержали углерод и графен. Конверсия CO увеличивалась после покрытия оксида алюминия аморфным углеродом (1.7%) или графеновыми нанолитами (0.4, 1.2 и 1.7%). Диссертант объясняет полученные результаты важной ролью углерода и графена в стабилизации структуры активной фазы на поверхности катализатора и уменьшением взаимодействия активной фазы с оксидом алюминия. Это вполне правдоподобное объяснение. Кроме того, присутствие графена в катализаторе способствует повышению селективности процесса по этанолу и метанолу не только по сравнению с селективностью катализатора на основе оксида алюминия, но и по сравнению с селективностью контакта, для приготовления которого использован углерод.

Во втором разделе третьей главы изложены результаты изучения влияния текстурных характеристик катализаторов, приготовленных на различных носителях, на каталитическую активность нанесенного катализаторов с активной фазой  $K_{10}Co_{3.7}Mo_{10}S_2$  в синтезе спиртов  $C_1-C_5$  из синтез-газа при использовании четырех типов носителей: мезопористых материалов ( $Al_2O_3$  и  $CCA$ ) и микропористых активированных углей ( $AG-3$  ( $AG-3$ ) и  $BAW$  ( $BAU$ )). Перед исследованием каталитической активности катализаторы были охарактеризованы с помощью РФА, адсорбции азота,



SEM, HRTEM и XPS. Кислотность носителей и катализаторов анализировали методом адсорбции пиридина.

Установлено, что природа носителя существенно влияет на состояние активной фазы катализатора. Использование углерода в качестве материала подложки значительно увеличивает как среднюю длину кристаллитов активной фазы, так и степень упаковки слоев этой фазы.

Интересные результаты получены при изучении каталитической активности указанных катализаторов. Показано, что с увеличением степени превращения синтез-газа общая селективность и выход по спиртам увеличиваются для катализаторов на основе активированных углей, тогда как для катализатора на основе оксида алюминия они уменьшаются. Катализаторы на основе углерода демонстрируют большее увеличение активности с ростом температуры и меньшее снижение общей селективности по спиртам. Катализатор, приготовленный на основе оксида алюминия, демонстрирует значительное увеличение селективности по диоксиду углерода с ростом температуры реакции с 300 до 360°C.

Установлено, что кислотные центры катализатора отрицательно влияют на каталитическую активность. Большое содержание центров с высокой кислотностью препятствует образованию спиртов и ускоряет реакцию гидрирования. Поскольку углеродные (модифицированные) носители обладают низкой кислотностью, катализаторы, приготовленные на их основе, должны быть более селективны по отношению к образованию спиртов из синтез-газа. Диссертанту удалось подтвердить это экспериментальными данными.

Довольно неожиданные результаты получены диссертантом при изучении влияния пористой структуры катализаторов на селективность процесса превращения синтез-газа. Основными спиртовыми продуктами, полученными на исследованных катализаторах, были этанол, пропанол-1 и метанол. Их выход возрастает с увеличением площади удельной поверхности и объема микропор и уменьшается с увеличением площади удельной поверхности и объема мезопор. Выходы *i*-бутанола и *i*-пентанола демонстрируют противоположные тенденции по сравнению с выходами основных продуктов, уменьшаясь с увеличением площади удельной поверхности и объема микропор и увеличиваясь с увеличением поверхности и объема мезопор.

Третий раздел третьей главы представляет собой сравнительное исследование каталитических характеристик К-модифицированного катализатора  $\text{CoMoS}_2$  на новых волокнистых и порошковых активированных углях в синтезе высших спиртов из синтез-газа. Несколько К-модифицированных катализаторов  $\text{CoMoS}$  с составом 10% калия, 3.6% кобальта и 12% молибдена, приготовленные на основе новых коммерческих активированных углей, таких как порошковые материалы (DAC и OBC-1) и волокнистые материалы (активная сорбционная ткань (ТСА) и нетканый активированный материал (АНМ)), были охарактеризованы методами БЭТ (ВЕТ), рентгеновской флуоресценции (XRF), сканирующей электронной



микроскопии (SEM), SEM-энергодисперсионной рентгенографии (EDX) и трансмиссионной электронной микроскопии (TEM). Полученные данные о текстуре состоянии активной фазы на поверхности полученных материалов представляют несомненный теоретический и практический интерес. Показано, что современные коммерческие активированные угли являются перспективными носителями для синтеза высших спиртов, поскольку фаза  $\text{KCoMoS}_2$ , нанесенная на новые промышленные активированные угли (DAC, OBC-1, TCA, АНМ), позволяет получить высокие значения степени превращения  $\text{CO}$  (до 50 %) и отношения доли спиртов к доле углеводов в продуктах превращения синтез-газа ( $\text{YAlco/HCs}$ ) порядка 30. Значения отношения  $\text{YAlco/HCs}$  располагаются в убывающей последовательности: Cat-АНМ > Cat-DAC > OBC-1 > Cat-TCA.

В заключении содержатся выводы и обобщения, основанные на полученных результатах.

**Научная новизна.** Впервые была показана эффективность применения оксида алюминия, покрытого слоем наноструктурированного графена, в качестве носителя для катализаторов на основе  $\text{KCoMoS}_2$ , используемых в процессе получения спиртов  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  из синтез-газа.

Найдена необычная корреляция между каталитической активностью полиметаллических сульфидных нанесённых катализаторов и микро- и мезопористой структурой носителя. Установлено, что катализаторы, нанесенные на микропористые материалы, обладают более высокой каталитической активностью в синтезе спиртов из синтез-газа, чем катализаторы, нанесенные на мезопористые материалы.

Показано, что ряд углеродсодержащих материалов при использовании в качестве носителей для катализаторов на основе сульфидов переходных металлов обеспечивает достижение высокой селективности по спиртам в процессе превращения синтез-газа.

**Достоверность** результатов работы обеспечена использованием комплекса независимых инструментальных методов с применением современного оборудования, хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных и их интерпретацией на основе современных теоретических представлений, а также согласованностью полученных результатов с аналогичными литературными данными.

**Практическая и теоретическая значимость.** Вышеперечисленные научные результаты имеют ярко выраженный прикладной аспект. Дело в том, что синтез-газ можно получать не только в результате превращения природного газа, фракций нефти и угля, но также из возобновляемого сырья: отходов лесопереработки и сельского хозяйства, бытовых отходов и т. д. Описанные в диссертации Османа Мохамеда Изелдина Абдалла результаты позволяют усовершенствовать имеющиеся катализаторы превращения синтез-газа в спирты – ценные компоненты моторного топлива и промежуточные продукты органического синтеза. К сожалению, состав синтез-газа, получаемого из различных отходов и возобновляемого сырья, не всегда имеет нужный для синтеза спиртов состав. Как правило в нём не хватает водорода.



Необходимость добавления водорода в синтез-газ несколько снижает практические перспективы разрабатываемого метода получения спиртов

Рецензируемая диссертация не свободна от недостатков.

1. Не корректно исключение диоксида углерода из числа побочных продуктов при расчёте селективности образования спиртов по монооксиду углерода. Это искажает указанный показатель и уменьшает достоверность сравнения результатов, полученных при изучении различных катализаторов.
2. В работе нет данных о степени влияния диффузионных стадий процесса на скорости образования продуктов. В случае применения микропористых и мезопористых катализаторов существует вероятность различного влияния стадий внешней и, особенно, внутренней диффузии на скорости образования отдельных продуктов.
3. Имеется некоторое количество «химических» погрешностей в тексте диссертации. Например, странное соединение «TiO<sub>4</sub>», приведённое на стр. 7 диссертации и на стр. 4 автореферата, или уравнения с небывалой стехиометрией:



Перечисленные замечания не влияют существенно на качество диссертационной работы, выполненной на хорошем экспериментальном уровне с применением грамотно выбранного набора инструментальных методов изучения полученных материалов. Работа Османа Мохамеда Изелдина Абдаллы представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне и вносящее заметный вклад в изучение проблемы влияния природы носителя на эффективность действия катализаторов процесса получения спиртов из синтез-газа.

**Рекомендации по использованию результатов, полученных Османом Мохамедом Изелдином Абдалла при выполнении исследования.** Вышеописанные результаты, представляющие несомненную ценность для разработки эффективных каталитических систем превращения синтез-газа в ценные продукты, целесообразно использовать в институтах РАН, занимающихся изучением каталитических процессов и разработкой катализаторов: ИОХ имени Н.Д. Зелинского РАН, ИНХС имени А.В. Топчиева РАН, Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, и в университетах: МГУ имени М.В. Ломоносова, МИРЭА - Российский технологический университет, Иркутский государственный университет, Новосибирский государственный университет, Томский государственный университет, Казанский государственный университет, Уфимский государственный университет и др.



## Заключение

Содержание работы Османа Мохамеда Изелдина Абдалла соответствует паспортам специальностей 1.4.4 Физическая химия и 1.4.14 Кинетика и катализ по нижеперечисленным пунктам.

### 1.4.4 Физическая химия

Пункт 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях;

Пункт 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

### 1.4.14 Кинетика и катализ

Пункт 3. Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности.

Пункт 5. Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах.

Исследование выполнено на высоком научно-методологическом уровне с использованием классических и современных методов физической и каталитической химии, что полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ № 335 от 21 апреля 2016 г., ред. От 01 октября 2018 г. № 1168, ред. От 24 февраля 2021 г. № 118, ред. От 20 марта 2021 г. № 426), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4.- «Физическая химия» и 1.4.14.- «Кинетика и катализ».

Диссертация Османа Мохамеда Изелдина Абдалла соответствует критериям, установленным п.2.2 раздела II Положения о присуждении учёных степеней в государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов, утверждённого Учёным советом РУДН 23.09. 2019 г., протокол № 12, так как в рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи, связанной с усовершенствованием катализаторов получения спиртов из синтез-газа за счёт модифицирования носителя углеродными материалами. Решение этой задачи важно для развития каталитической химии превращения синтез-газа в необходимые продукты.

Результаты диссертационной работы рассмотрены и обсуждены на совместном заседании кафедр физической химии им. Сыркина Я.К. и общей химической технологии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (протокол № 4с от 11.11.2022 г.). Присутствовали 15 преподавателей. Результаты голосования: «за» 15, «против» нет, воздержавшихся нет.

Заведующий кафедрой общей химической технологии доктор химических наук профессор



Брук Л.Г.

Заместитель заведующего кафедрой физической химии доктор химических наук профессор



Шамсиев Р.С.

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»  
119454, г. Москва, Проспект Вернадского, д.78  
Тел. +74992156565; e-mail: [rector@mirea.ru](mailto:rector@mirea.ru); <http://www.mirea.ru/>

Сведения о составителях отзыва:

Брук Лев.Григорьевич

Доктор химических наук, профессор.

МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА)

Заведующий кафедрой общей химической технологии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

119454, г. Москва, Проспект Вернадского, д.78

Тел. +7(495)246-0555 доб. 861; e-mail: [bruk@mirea.ru](mailto:bruk@mirea.ru)

Шамсиев Равшан Сабитович

Доктор химических наук, профессор.

МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА)

Заместитель заведующего кафедрой физической химии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

119454, г. Москва, Проспект Вернадского, д.78

тел. +7(495)246-0555 доб. 924; e-mail - [shamsiev@mirea.ru](mailto:shamsiev@mirea.ru)