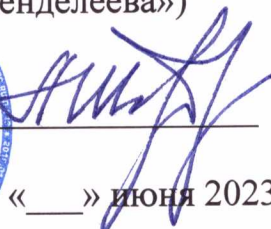


## УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (ФГБОУ ВО «РХТУ имени Д.И. Менделеева»)



  
«\_\_\_» июня 2023 г.

А.А. Щербина

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (ФГБОУ ВО «РХТУ имени Д.И. Менделеева») на диссертационную работу **Дифеко Тшепо Дункан «Конверсия этанола в оксигенаты на К-модифицированных  $Co(Ni, Fe)-MoS_2$  катализаторах, нанесенных на углеродные носители»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Диссертационная работа Дифеко Тшепо Дункан посвящена изучению процесса превращения этанола в оксигенаты с использованием гетерогенных К-модифицированных  $Co(Ni, Fe)-MoS_2$  катализаторах, нанесенных на углеродные носители. Данная работа является частью исследований, проводимых на кафедре физической и коллоидной химии РУДН совместно с ИОХ РАН имени Н.Д. Зелинского в области синтеза и исследования свойств высокоэффективных гетерогенных катализаторов для органического и нефтехимического синтеза.

Разработка методов получения ценных продуктов органического и нефтехимического синтеза является важной задачей современной химии и химической технологии. Особое внимание в этом плане уделяется процессам переработки возобновляемого сырья, к которому относится этанол. Это

соединение уже сегодня позволяет получать различные химические соединения, играющие огромную роль в производстве ценной химической, пищевой и фармацевтической продукции. Несмотря на значительные успехи, достигнутые за последние годы в области разработки катализаторов для переработки различных алифатических спиртов, до сих пор существует ряд нерешенных проблем как теоретического, так и прикладного характера.

Таким образом, диссертационное исследование Дифеко Тшепо Дункан в реакции трансформации этанола. Для достижения поставленной цели были успешно решены задачи теоретического, аналитического и прикладного характера: были синтезированы образцы катализаторов  $K-Co(Ni, Fe)MoS_2$  на различных углеродсодержащих носителях; современными физико-химическими методами анализа изучена их структура и свойства, включая рентгеновский флуоресцентный анализ, энергодисперсионный рентгеновский анализ, электронную микроскопию высокого разрешения, низкотемпературную адсорбцию азота, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, определено влияние промоторов на каталитическую активность синтезированных систем в реакциях каталитической переработки этанола, установлены корреляции «состав-структура-свойства».

Научная новизна выполненного исследования заключается в получении новых данных и научных представлений о гетерогенных катализаторах и исследовании их свойств, результатов влияния промоторов на каталитическую активность  $Co(Ni, Fe)MoS_2$  в реакции каталитической конверсии этанола.

В качестве практической значимости проведенных исследований можно отметить возможность использования полученных результатов для создания промышленных технологий каталитической переработки этанола с получением ценных продуктов органического синтеза.

Диссертационная работа Дифеко Т.Д. изложена на 141 странице, включает 38 рисунков и 11 таблиц, а также список литературы из 181 наименования использованных источников. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы.

**Во введении** автором сформулирована сущность проблемы и показана ее актуальность, определена цель и сформулированы задачи исследования. Рассмотрено использование этанола в качестве возможного возобновляемого сырья для синтеза химических веществ с добавленной стоимостью.

**В главе «Литературный обзор»** представлен анализ литературных источников информации по проблемам переработки этанола в ценные химические соединения, вопросам получения катализаторов на основе сульфидов различных металлов. Рассмотрены вопросы получения и исследованы факторы, влияющие на строение и свойства каталитических материалов. Проведенный анализ литературных данных показывает необходимость разработки новых модифицированных катализаторов на основе сульфида молибдена для использования в процессах переработки этанола.

**Во второй главе** приведены основные методы синтеза катализаторов и методики проводимых исследований, включая методики нанесения катализаторов на различные типы носителей и модификации сульфидов металлов для конверсии этанола в ценные продукты органического синтеза.

**В третьей главе** представлены результаты проведенных исследований и их обсуждение. Показано влияние состава активной фазы, модификаторов и природы носителя на активность и морфологию катализаторов K-(Me)MoS<sub>2</sub>, нанесенных на углеродные носители. Глава содержит результаты исследований состава и строения синтезированных катализаторов. Так, исследования SEM/EDX показали, что пористые углеродные матрицы, в которых находятся наночастицы активной фазы, делают доступными большее число активных центров во время каталитического процесса по сравнению с многими традиционными носителями. Показано, что конверсия этанола в углеводороды и спирты повышается в следующем ряду: K-MoS<sub>2</sub>/AG-3 < K-CoMoS<sub>2</sub>/AG-3 < CoMoS<sub>2</sub>/AG-3 < MoS<sub>2</sub>/AG-3. Указано, что общее снижение кислотности катализаторов, нанесенных на гранулированные и волокнистые материалы, может способствовать увеличению их активности. Было установлено, что включение калия в состав катализатора (Me)MoS<sub>2</sub> приводит к улучшению селективности по спиртам C<sub>3+</sub> и другим оксигенатам, увеличению отношения

количества жидких к газообразным продуктам и к ингибированию дегидратации этанола в этилен, а также межмолекулярной дегидратации в диэтиловый эфир. Предложена общая схема конверсии этанола в различные продукты органического синтеза с использованием синтезированных катализаторов и даны рекомендации по применению сульфидов  $K-(Me)MoS_2$ , нанесенных на гранулированные активированные угли, в качестве катализаторов для синтеза этилацетата, ацетальдегида и других химических соединений.

**В выводах** изложены основные результаты диссертационного исследования, подтверждающие новизну и практическую значимость работы.

По результатам исследований опубликовано 5 научных статей, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в международные реферативные базы данных Web of Science и Scopus, 1 статья в издании, входящем в базу РИНЦ, опубликовано 9 тезисов докладов на конференциях различного уровня. Содержание опубликованных работ в полной мере отражает сущность проведенных исследований и полученных результатов.

Материалы работы были представлены в докладах и материалах международных конференций конференций: International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World», RUDN, Moscow, Russia, 15–18 December 2020; 10-th Edition of Global Conference on Catalysis, Chemical Engineering & Technology, Chicago, IL 60606, USA, 28 – 30 March 2022; International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing», RUDN, Moscow, Russia, 26–30 September 2022; 11-th Edition of International Conference on Catalysis «Chemical Engineering and Technology», Japan, 16–17 May 2022; III Межвузовская конференция молодых ученых с международным участием «Новые материалы и химические технологии», Москва, Россия, 26–27 декабря 2022.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

1. Автор не приводит хроматограмм реакционной массы. Результаты изменения состава реакционной массы могли бы показать последовательность

образования продуктов и более убедительно объяснить особенности изменения состава реакционной массы при использовании разных катализаторов.

2. С. 11 автореферата – что такое тканевые материалы и где они представлены на рис. 4?

3. График 3.15, стр. 79 диссертации (рис. 6 автореферата). Экспериментальные точки разнесены практически попарно по краям исследованного интервала кислотности. В таком случае лучше не проводить графическую интерполяцию в виде монотонно изменяющейся функции.

4. С. 90 (с. 15 автореферата). Русский текст: «Более низкая конверсия при водородной атмосфере объяснялась тем фактом, что  $H_2$  ингибировал дегидрирование этанола и изменял баланс реакции в сторону восстановления и образования углеводов». Здесь расхождение с английским текстом: «The  $H_2$  atmosphere may have hindered ethanol disproportionation and shifted the equilibrium of the reaction». По-русски речь идет о торможении реакции, а по-английски о смещении равновесия. Водород может смещать равновесие дегидрирования в сторону образования углеводов, но он может способствовать увеличению скорости гидрирования и в целом скорости расходования этанола. Торможение реакции в целом может быть только, если все реакции превращения этанола идут через лимитирующую стадию дегидрирования, равновесие которой смещается влево в атмосфере водорода. Объяснение торможения потерей серы активной фазой катализатора кажется более убедительным, тем более, что это объясняет и снижение активности катализатора со временем. При этом утверждение о равновесии дегидрирования противоречит схеме 3.26 (стр. 105), т.к. эта реакция представлена на ней необратимой.

6. С. 97 табл. 3.10 (с. 15 а/р, табл.4). На все ли образцы нанесено одинаковое количество катализатора? Не зная этого, нельзя судить об изменении кислотности.

7. Непонятен выбор углеродных носителей. Они разнородны по пористости и в практике адсорбции применяются для разных сред (БАУ для жидких, АГ для газов и т.д.).

Указанные замечания не снижают ценности и значимости выполненных исследований.

В целом, содержание диссертации соответствует цели работы, она представляется как завершенное научное исследование, имеющее научную и практическую значимость, оформленное в соответствии с существующими требованиями.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы в МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва), Санкт-Петербургском государственном университете, ИОХ РАН имени Н.Д. Зелинского, Институте катализа имени Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск), ИОХ имени Н.Н. Ворожцова СО РАН (Новосибирск), АО «Сибур», АО «Роснефть», АО «ВНИИ НП» (Москва) и др.

Автореферат по структуре изложения и по представленным результатам полностью отражает содержание диссертации. Он аккуратно оформлен и соответствует предъявляемым требованиям.

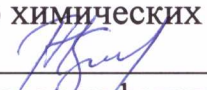

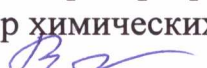
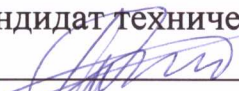
Исходя из вышеизложенного очевидно, что научная новизна исследования, достоверность научных результатов и выводов по ним не вызывают сомнений.

Все высказанные замечания не являются существенными и не влияют на значимость полученных результатов и основных выводов. По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям п. 2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов», утвержденного ученым советом РУДН (протокол № 12 от 23.09.2019 г.). Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по п. 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация» и по п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Исходя из вышесказанного, автор представленного диссертационного исследования Дифеко Тшепо Дункан заслуживает присуждения ученой степени

кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Отзыв ведущей организации на диссертацию и автореферат Дифеко Тшепо Дункан составлен заведующим кафедрой химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза доктором химических наук профессором Козловским Р.А., профессором кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза доктором химических наук профессором Сапуновым В.Н., профессором кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Бухаркиной Т.В., кандидатом технических наук, профессором кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Скудиным В.В., рассмотрен и одобрен на совместном заседании кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза и химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов РХТУ имени Д.И. Менделеева «14» июня 2023 года, протокол № 11.

Зав. кафедрой ХТОО и НХС,  
доктор химических наук, профессор  
 Козловский Роман Анатольевич  
Профессор кафедры ХТОО и НХС,  
доктор химических наук, профессор  
 Сапунов Валентин Николаевич  
Профессор кафедры ХТПЭ и УМ,  
доктор химических наук, профессор  
 Бухаркина Татьяна Владимировна  
Профессор кафедры ХТПЭ и УМ,  
кандидат технических наук, профессор  
 Скудин Валерий Всеволодович

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Тел. +7 (499) 978-86-60

[rochta@muctr.ru](mailto:rochta@muctr.ru)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (ФГБОУ ВО «РХТУ имени Д.И. Менделеева»)