

## ОТЗЫВ

официального оппонента проф., д.х.н., **Сульмана Михаила Геннадиевича**  
на диссертацию **Дифеко Тшепо Дункан**

"Конверсия этанола в оксигенаты на К-модифицированных  $\text{Co}(\text{Ni}, \text{Fe})\text{-MoS}_2$   
катализаторах, нанесенных на углеродные носители",  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки)

Разработка способов переработки возобновляемого сырья с получением топлив и ценных полупродуктов основного и тонкого химического синтеза является важной задачей химии и химической технологии, что обусловлено постепенным истощением запасов традиционных источников сырья. Биэтанол в настоящее время широко используется при производстве пищевых продуктов, лекарственных препаратов, красок, лаков, клеевых составов, полимеров, а также в качестве добавки и самостоятельного вида топлива. При этом каталитические методы получения из этанола ценных химических соединений являются одними из наиболее перспективных в связи с возможностью синтеза широкого спектра химических соединений различной природы.

Таким образом, диссертационное исследование Дифеко Тшепо Дункан находится в тренде современных исследований в области физической химии и катализа и развивает научные представления о формировании каталитически активных материалов и влиянии структуры и физико-химических свойств на их активность в реакции трансформации этанола. Для достижения поставленной цели были успешно решены задачи аналитического, теоретического и прикладного планов: синтезированы образцы халькогенидов типа  $\text{K-Co}(\text{Ni}, \text{Fe})\text{MoS}_2$  на различных углеродсодержащих носителях, изучена их структура современными физико-химическими методами, включая энергодисперсионный рентгеновский анализ, электронную микроскопию высокого разрешения, низкотемпературную адсорбцию азота, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, рентгеновский флуоресцентный анализ, определено влияние промоторов на каталитическую активность синтезированных систем в реакции каталитической трансформации этанола, установлены зависимости состав-свойства-структура.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые за последние несколько десятков лет в области разработки катализаторов для трансформации спиртов в углеводороды и ценные химические продукты, до сих пор существует целый перечень нерешенных проблем как теоретического, так и прикладного характера.

Научная новизна выполненного исследования заключается в получении новых данных о влиянии промоторов на каталитическую активность халькогенидов  $\text{Co}(\text{Ni}, \text{Fe})\text{MoS}_2$  в реакции каталитической трансформации этанола.

В качестве практической значимости проведенных исследований необходимо отметить возможность использования полученных решений для создания

промышленных процессов каталитической переработки этанола с получением углеводов различного строения. Теоретическая значимость работы заключается в развитии научных представлений о получении каталитических материалов и исследовании их свойств.

Работа построена традиционным образом, состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Текст изложен на 141 странице, включает 38 рисунков и 11 таблиц, список литературы содержит 181 наименование использованных источников.

Во введении дана постановка проблемы, определена цель, сформулированы задачи исследования, приведена краткая характеристика работы.

В главе «Литературный обзор» проведен анализ источников информации по проблемам переработки этанола в ценные химические соединения, вопросам получения катализаторов на основе различных халькогенидов. Рассмотрены теоретические вопросы получения каталитических материалов в различных условиях, изучены факторы, влияющие на структуру халькогенидов, определены характеристики, влияющие на свойства получаемых катализаторов. Проведенный обзор достаточно широк, он доказывает необходимость разработки металломодифицированных халькогенидов для использования в качестве катализаторов.

Во второй главе приведены основные методы и методики проводимых исследований, включая методики получения и модификации халькогенидов металлов для трансформации этанола в ценные продукты органического синтеза.

В разделе «Обсуждение результатов» содержатся основные результаты проведенной научно-исследовательской работы, в ходе которой установлено, что конверсия этанола в углеводороды и спирты повышается в следующем ряду исследуемых систем, независимо от их кислотности:  $\text{K-MoS}_2/\text{AG-3}$  ( $11,69 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ) <  $\text{K-CoMoS}_2/\text{AG-3}$  ( $23,12 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ) <  $\text{CoMoS}_2/\text{AG-3}$  ( $19,27 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ) <  $\text{MoS}_2/\text{AG-3}$  ( $6 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ). Указано, что спilloвер водорода может играть существенную роль в увеличении активности катализаторов на носителях: при увеличении доли свободной поверхности катализаторов происходит увеличение скорости спilloвера водорода, в связи с чем возможно увеличение активности синтезированных каталитических систем. Таким образом, даже общее снижение кислотности катализаторов, нанесенных на гранулированные и волокнистые материалы, может способствовать увеличению их активности. Наблюдаемые различия в каталитической активности также могут быть связаны с морфологией поверхности катализаторов, степенью взаимодействия носителя с активной фазой, типом и текстурными особенностями используемого носителя. Активность катализаторов на основе  $\text{MoS}_2$  коррелирует с наличием координационно-ненасыщенных центров. В термодинамически стабильном состоянии имеется значительное количество вакансий. Отдельные атомы Fe, Co или Ni, продвигающие S-край, создают активные центры, но не способны активировать

водород и, следовательно, относительно неактивны в условиях реакции. С другой стороны, промотор способствует образованию трех различных сульфидных фаз Fe/Co/Ni, ответственных за гидрирование, и смешанных фаз «K-CoMoS», «K-NiMoS» или «K-FeMoS», которые усиливают рост углеродной цепи. Предложена схема реакции конверсии этанола, включающая превращение этанола первичным дегидрированием, гидродеоксигенацией, конденсацией и вторичным дегидрированием. Гидродеоксигенация начинается с образования промежуточного соединения – этильной поверхности, основными продуктами преобразования которой являются углеводороды. Эта ветвь особенно заметна на катализаторах FeMoS<sub>2</sub> и NiMoS<sub>2</sub>, где первичными продуктами являются C<sub>2</sub>-углеводороды. При этом промотирование катализаторов калием сильно тормозит эту ветвь и одновременно способствует росту цепи с образованием спиртов.

В выводах подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских съездах, симпозиумах и конференциях. 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. Содержание опубликованных работ отражает сущность проведенных исследований, а результаты проделанной работы в полной мере отражены в автореферате.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

Вопросы по содержанию диссертации и автореферата:

- 1) На чем основан выбор Ni, Co, Fe в качестве модификаторов халькогенида молибдена, возможно ли использование более каталитически активных Pd, Pt, Ru?
- 2) Возможно ли увеличение выхода углеводородов по сравнению с образующимися оксигенатами для исследуемых катализаторов?
- 3) Учитывал ли автор отдельно вклад оксида алюминия в каталитическую активность халькогенидов, нанесенных на оксид алюминия, в исследуемой реакции?

Замечания:

- 1) На схеме 2.1 диссертации пункты 13 и 14 указаны как измеритель и измеритель-регулятор без указания измеряемой и регулируемой величины.
- 2) На стр. 16 английской версии автореферата и стр. 18 русской версии указывается, что «Согласно квантово-химическим расчетам, гидрогинолиз связи C-O ..... протекает с меньшей энергией активации», при этом в автореферате отсутствуют результаты расчетов или ссылка на эти расчеты.

- 3) В русской версии автореферата имеется ряд неточностей перевода. Так, на стр. 8 (2 строка снизу) указывается, что «по сравнению с немотивированным .... катализатором», при этом в английской версии в данном предложении катализатор назван непромотированным. Рисунок 10 автореферата также содержит неправильный перевод данного термина.

Указанные замечания носят дискуссионный характер, не затрагивают существа работы и основных выводов. По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям и критериям 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».

Таким образом, диссертант Дифеко Тшепо Дункан заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор  
Сульман Михаил Геннадьевич,  
заведующий кафедрой биотехнологии,  
химии и стандартизации ФГБОУ ВО  
«Тверской государственной технической  
университет»

170026, г. Тверь, наб. А. Никитина 22, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственной технической университет», кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, Сульман Михаил Геннадьевич – доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, заведующий кафедрой, тел: +74822789317, +74822789348, e-mail: [science@science.tver.ru](mailto:science@science.tver.ru)

Подпись Сульмана М.Г. заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной технической университет» \_\_\_\_\_ д.т.н., проф. Болотов А.Н.

