

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации

Дифеко Тшепо Дункана

на тему: «Конверсия этанола в оксигенаты на К-модифицированных Co(Ni,Fe)-MoS₂ катализаторах, нанесенных на углеродные носители»,
представленной на соискание степени кандидата химических наук по специальности
1.4.4. Физическая химия (химические науки)

Актуальность темы. Диссертация Дифеко Тшепо Дункана на тему: «Конверсия этанола в оксигенаты на К-модифицированных Co(Ni,Fe)-MoS₂ катализаторах, нанесенных на углеродные носители» посвящена исследованию катализаторов конверсии этанола на основе дисульфида молибдена, промотированного катионами K, Co, Ni и Fe». Целью диссертационного исследования является создание новых модифицированных и промотированных MoS₂-катализаторов на различных углеродсодержащих носителях, а также выяснение влияния их строения и свойств на эффективность процесса конверсии этанола в оксигенированные продукты. Поскольку мировой запас горючих полезных ископаемых при текущем уровне потребления будет исчерпан через несколько десятков лет, а ежегодное увеличение выбросов газов от сжигания горючих топлив, полученных из не возобновляемого сырья приводит к росту загрязнения окружающей среды и климатическим изменениям, то существует необходимость развития альтернативных источников энергии: нетрадиционных видов топлив (водород, биотоплива), а также возобновляемых источников энергии (солнце, ветер и т.д.). Перспективной альтернативой сжиганию ископаемых ресурсов (уголь, нефть и газ) является использование биомассы – возобновляемого сырья, к которым относится этанол. Мировое потребление этанола постоянно увеличивается, а разработка способов его промышленной переработки является особо важным в области химической технологии, в частности, гетерогенного катализа. Поэтому разработка новых катализаторов, установление взаимосвязи типов материалов-носителей и промоторов с активностью, создание и определение условий для высокоэффективной конверсии этанола в ценные продукты органического синтеза обуславливает важность и актуальность данной работы.

В диссертации Дифеко Тшепо Дункана представлены результаты, обладающие **научной новизной и имеющие практическую значимость**. Впервые было проведено комплексное исследование катализаторов на основе MoS₂, промотированных переходными металлами, а также модифицированных калием, нанесенных на коммерческие носители из активированных углей в реакции конверсии этанола. Показано, что катализаторы K-(Me)MoS₂, нанесенные на углеродные носители, обладают высокой реакционной способностью в процессе конверсии этанола в основные продукты синтеза, такие как ацетальдегид, этилацетат, этилацетоацетат, этилен, этан, диэтиловый эфира и спирты C³⁺. Предложена общая схема протекания процесса превращения этанола в конечные продукты при использовании катализаторов K-(Me)MoS₂. Необходимость создания и изучение высокоэффективных и стабильных катализаторов конверсии этанола обуславливает высокую практическую значимость работы.

Содержание и структура диссертации. Диссертация представлена на 141 странице и состоит из введения, литературного обзора по теме исследования, описания объектов и методов исследования, результатов и их обсуждения, выводов и списка использованной литературы, содержащего 181 название.

В первой главе автор подробно освещает современные методы синтеза и модифицирования (введение щелочных, благородных металлов, а также Co, Ni, Fe) сульфидных катализаторов конверсии этанола. Подробно описано взаимодействие активной фазы этих катализаторов с субстратами или промежуточными продуктами, а также роль носителей, модификаторов, промоторов в формировании их каталитических свойств. В обзоре проведено сравнение носителей на основе активированных углей в

качестве альтернативы оксиду алюминия и показано, что данные системы являются перспективными материалами, обладающими высокой удельной площадью поверхности, а также обладающие стабильностью в кислотной и основной среде при высоких температурах и давлениях.

Вторая глава содержит полную информацию об экспериментальной части работы, а именно описание методов приготовления носителей и катализаторов, физико-химических методов исследования, а также приводятся методики каталитических экспериментов, обработки экспериментальных данных и схема каталитической установки для исследования конверсии этанола.

В третьей главе приведены результаты исследований каталитической активности полученных материалов. Показано влияние состава активной фазы, модификаторов и природы носителя на активность и морфологию катализаторов $K-(Me)MoS_2$, нанесенных на различные углеродные носители. Показано влияние калия на микроструктуру, морфологию поверхности и электронные свойства активных фаз MoS_2 , что сказывается на образовании различных типов окисленных продуктов. Введение K приводит к снижению конверсии этанола, по сравнению с не промотированным образцом, но происходит увеличение выхода спиртов C^{3+} . Исследовано влияние волокнистых и гранулированных активированных углей на активность полученных катализаторов. Оценено влияние подложки (оксид алюминия, оксид алюминия с углеродным покрытием и коммерческие активированные угли) для наиболее активного триметаллического катализатора $K-CoMoS_2$ и предложена схема реакций конверсии этанола на данном катализаторе.

В заключении представлены основные **выводы** по работе.

Достоверность научных положений и выводов. Научные выводы диссертационной работы достоверны, сделаны на основе экспериментальных данных, полученных с использованием современных физико-химических методов исследования. По теме диссертации опубликовано 5 научных статей в рецензируемых российских и зарубежных журналах, полученные результаты представлены в 8 тезисах международных и российских конференций. Содержание автореферата и публикаций соответствует теме исследования.

Вопросы и замечания:

1. Обоснуйте, пожалуйста, выбор стандартных условий реакции: ($GWSV = 760 \text{ л.ч}^{-1}(\text{kg.cat})^{-1}$; загрузка катализатора = 3 г, объем подачи = 30 мл этанола; скорость потока этанола = 0,3 мл/мин; $T = 320 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 2,5 \text{ МПа}$). Почему не проводилось исследований варьирования скорости подачи спирта с последующей оценкой выходов продуктов?
2. На рисунке 8 автореферата показана конверсия этанола на катализаторах $K-CoMoS_2$, нанесенных на подложки на основе оксида алюминия и углерода, в среде He или H_2 . И отмечено, что катализаторы оставались стабильными при использовании He на 2-3 недели дольше, чем при H_2 , но данных по стабильности не приведено. Кроме того, как вы оценивали количество углерода после реакции?
3. В качестве замечаний по работе в целом следует отметить наличие ряда опечаток, пропущенных слов и повторов сокращений в диссертации и в автореферате, например, координационно ненасыщенных центров (CUS) и т.п. В автореферате не представлены текстурные (удельная поверхность, объем пор, распределение пор по размеру) характеристики как исходных носителей, так и катализаторов на их основе. Поскольку влияние пористой структуры проявляется в активности и устойчивости катализаторов, то это является важным.

Тем не менее, указанные замечания не влияют на положительное восприятие работы и не имеют принципиального значения. Диссертация является законченной работой, сделанные выводы отвечают полученным результатам в соответствии с поставленными задачами.

В связи с выше изложенным, можно сделать заключение, что диссертация «Конверсия этанола в оксигенаты на K -модифицированных $Co(Ni,Fe)-MoS_2$

катализаторах, нанесенных на углеродные носители» посвящена исследованию катализаторов конверсии этанола на основе дисульфида молибдена, промотированного катионами К, Со, Ni и Fe» соответствует 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 23.09.2019г. и отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по п. 7 "Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация", а ее автор Дифеко Тшепо Дункан заслуживает степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент н.с.

Отдела Гетерогенного Катализа

Института катализа СО РАН, к.х.н.

14.06.23

Беспалко Юлия Николаевна

630090, г. Новосибирск, пр-т Лаврентьева 5, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Беспалко Юлия Николаевна – кандидат химических наук по специальности 02.00.15- кинетика и катализ, научный сотрудник, 89134835590, bespalko@catalysis.ru

Подпись Беспалко Ю.Н. заверяю

Ученый секретарь Института катализа СО РАН, к.х.н.

14.06.23



Казаков М.О.