

Отзыв

официального оппонента о диссертационной работе Османа Мохамед Изелдин Абдалла «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 ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, 1.4.14. Кинетика и катализ

Актуальность темы исследования

Конверсия синтез-газа, полученного из биомассы или угля, в спирты с использованием процесса гидрирования окиси углерода является одним из альтернативных способов получения топлив и топливных добавок. Такие спирты, как изобутанол и этанол, часто используются в качестве добавок, улучшающих октановые характеристики топлива и формулу выхлопа для двигателей внутреннего сгорания. Низшие спирты (C1–C3) и их смеси также используют в топливных элементах для генерации электроэнергии. Длинноцепочечные жирные спирты (C8–C18) обычно используют для получения моющих средств, пластификаторов и поверхностно-активных веществ.

Известные каталитические системы для синтеза спиртов из CO и водорода на основе Fe и Co достаточно активны, но подвержены отравлению сернистыми соединениями и другими примесями, что является основной проблемой при использовании синтез-газа с высоким содержанием серы, получаемым из биомассы или угля.

Катализаторы на основе сульфидов переходных металлов, таких как сульфиды молибдена и кобальта, нанесенные на оксиды металлов (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO) достаточно активны и устойчивы к отравлению серой. Промотированные катализаторы типа $KCoMoS_x$ на углеродной подложке обладают более высокой каталитической активностью, чем катализаторы на оксидных носителях. Это объясняется слабым взаимодействием углерода с активной фазой $KCoMoS_x$, а также более низкой кислотностью по сравнению с оксидами металлов, что положительно влияет на селективность по спиртам.

Углеродные материалы, как носители, имеют следующие преимущества по сравнению с обычно применяемым оксидом алюминия: стабильность при высоком давлении и температуре, устойчивость к основным и кислотным соединениям, кроме того они слабо взаимодействуют с металлами (в активной фазе) и другими носителями.

Тем не менее, благодаря развитой мезопористой поверхности, механической и термической стабильности и высокой плотности Al_2O_3 является приоритетным носителем

для промышленных катализаторов. С целью сочетания полезных характеристик обоих видов носителей в конце 1980-х годов были разработаны новые материалы типа оксида алюминия с углеродным покрытием, а позднее с графеновыми нано-композитами.

В настоящее время активно ведутся исследования, направленные на разработку новых каталитических композиций или оптимизацию синтеза спиртов на таких катализаторах. В связи с указанным выше диссертационная работа Османа М. И., которая посвящена исследованию влияния природы носителя на формирование и функционирование активной фазы катализатора на основе полиметаллических сульфидов переходных металлов в условиях конверсии синтез-газа в спирты, является актуальной в научном и прикладном аспекте.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа изложена на 138 страницах, включая 57 рисунков, 17 таблиц, библиографический список из 165 наименований. Диссертация содержит: введение, аналитический обзор литературы, методическую часть, экспериментальную часть, описание результатов и их обсуждение, заключение, рекомендации, научные выводы.

Во **введении** приведено обоснование актуальности темы, определены цели и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

Целью работы является исследование влияния природы носителя на формирование и функционирование активной фазы катализатора на основе полиметаллических сульфидов переходных металлов в условиях конверсии синтез-газа в спирты.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- Синтезированы нескольких серий катализаторов на основе $KCoMoS_2$ -активной фазы, нанесенной на 9 различных носителей, и охарактеризованы их физико-химические свойства с использованием методов порометрии, элементного анализа, РФА, ТЭМ, СЭМ, УФ- и РФЭ-спектроскопии.
- Изучено влияние природы носителя на функционирование активных центров в конверсии синтез-газа в спирты.
- Установлены корреляции в ряду «состав-свойства-активность» синтезированных катализаторов.

Первая глава представляет собой обзор литературы по теме диссертационной работы. Описаны источники возобновляемых энергетических ресурсов, вопросы доступности биомассы в России, а также наиболее важные способы конверсии биомассы в синтез-газ. Проведено критическое рассмотрение катализаторов и принципов конверсии

синтез-газа в спирты. Также изложена информация о катализаторах на основе сульфидов переходных металлов (TMS), роли вторых переходных металлов в качестве промоторов, щелочных металлов и носителей. Обсуждается механизм реакции получения спиртов из синтез-газа на катализаторах KCoMoS_2 . На основании литературных данных сформулированы цель и задачи научного исследования.

Во второй главе «*Материалы и методы*» описаны методика приготовления носителей и сульфидных катализаторов, физико-химические методы, использованные для характеристики катализаторов, установка для конверсии синтез-газа, методы проведения каталитического эксперимента и обработки полученных экспериментальных данных.

Результаты и их обсуждение изложены в третьей главе диссертации. Материал главы логически разделен на три части: в первой обсуждаются пути улучшения активности и селективности катализатора $\text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в синтезе высших спиртов путем покрытия оксида алюминия аморфным углеродом и графеновыми нанолитами. В качестве носителей для приготовления катализаторов с активной фазой KCoMoS_2 (АФ) были выбраны оксид алюминия, оксид алюминия с углеродным покрытием ($\text{C}=1.7\%$) и оксид алюминия с графеновым наноструктурным покрытием с различным содержанием углерода масс. % (0.4, 1.2 и 1.7%). На основе данных ТЕМ установлено, что катализатор с графеновым покрытием имеет среднюю длину кристаллитов и более высокое число слоев АФ по сравнению с образцами на чистом оксиде алюминия и Al_2O_3 , покрытом углеродом. Это указывает на ослабление взаимодействия между активной фазой и графеновым носителем.

Установлено, что конверсия CO и выход спиртов увеличивалась после покрытия оксида алюминия аморфным углеродом и особенно сильно графеновыми нанолитами. Образовавшиеся жидкие продукты состояли в основном из спиртов $\text{C}_1\text{-C}_5$ с преобладанием этанола и пропанола-1.

Во второй части рассматривается влияние текстурных характеристик и кислотности на активность катализатора KCoMoS_2 в синтезе спиртов из синтез-газа, причем активную фазу наносили на четыре типа носителей: мезопористые материалы (Al_2O_3 и SSA) и микропористые активированные угли АГ-3 и БАУ. Установлено, что использование углерода в качестве подложки значительно увеличивает как среднюю длину кристаллитов, так и степень упаковки слоев. Это объясняется ослаблением взаимодействия оксида алюминия с активной фазой. Обнаружена антибатная зависимость между конверсией CO в спирты при 360°C и количеством кислотных центров на катализаторах, что обусловлено подавлением активации реагентов на указанных центрах.

Отмечается, что выход спиртов возрастает с увеличением поверхности и объема микропор и уменьшается с увеличением поверхности и объема мезопор. Иными словами, катализаторы, нанесенные на микропористые материалы, обладают более высокой каталитической активностью в синтезе спиртов из синтез-газа, чем катализаторы, нанесенные на мезопористые материалы.

В третьей части исследованы характеристики нанесенного катализатора KCoMoS_2 в синтезе спиртов из синтез-газа на новых волокнистых и порошковых активированных углях, таких как порошковые материалы (DAS и OBC-1), активная сорбционная ткань (ТСА) и нетканый активированный материал (АНМ). Обнаружено, что наибольшей активностью и особенно селективностью по спиртам обладает KCoMoS_2 , нанесенный на АНМ, причем активность катализатора, нанесенного на сорбционную ткань ТСА, снижается вдвое, а селективность в 5-10 раз. Автор объясняет полученные данные различиями в морфологии поверхности носителей и катализаторов, а также степени взаимодействия между носителем и активной фазой. Предполагается, что короткие и тонкие слои катализатора, нанесенного на АНМ увеличивают соотношение угловых, базальных и реберных центров на поверхности катализатора, что ведет к образованию большего числа активных центров и повышает каталитическую активность в синтезе спиртов. Низкая каталитическая активность для KCoMoS_2 , нанесенного на ТСА, обусловлена присутствием удлиненных линейных кристаллитов, образованных на поверхности аксиальных «нитей» ТСА.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, их достоверность

Научные положения, выводы и рекомендации, изложенные в рецензируемой диссертации, обеспечиваются системным анализом российской и зарубежной научно-технической литературы, выбором и использованием современных физико-химических методов исследования, а также применением общепринятых представлений при трактовке найденных эффектов и закономерностей. Достоверность экспериментальных данных обусловлена воспроизводимостью полученных результатов.

Основные результаты диссертационной работы прошли апробацию при участии в десяти международных конференциях, кроме того, результаты опубликованы в четырех рецензируемых журналах, рекомендованных Минобрнауки РФ и индексируемых Web of Science, Scopus и РИНЦ.

Научная новизна положений, выводов и рекомендаций

Осман М.И. получил ряд принципиально новых результатов. В работе впервые детально исследованы физико-химические свойства катализаторов на основе KCoMoS_x ,

нанесенных на оксид алюминия, покрытый слоем наноструктурированного графена. Показано, что применение оксида алюминия, покрытого слоем наноструктурированного графена в качестве носителя, позволяет существенно повысить активность и селективность катализаторов получения спиртов из синтез-газа.

Установлена необычная корреляция между каталитической активностью и микро- и мезопористой структурой носителя. Катализаторы, нанесенные на микропористые материалы, обладают более высокой каталитической активностью в синтезе спиртов из синтез-газа, чем катализаторы, нанесенные на мезопористые материалы.

Изучено влияние различных углеродсодержащих материалов, используемых в качестве носителей для катализаторов на основе сульфидов переходных металлов, на каталитические свойства при конверсии синтез-газа в спирты.

Обнаружена зависимость между конверсией CO в спирты (при 360°C) и количеством кислотных центров на катализаторах, что позволяет регулировать активность нанесенных сульфидных катализаторов синтеза спиртов путем подавления их кислотности.

Теоретическая и практическая значимость работы

Работа, выполненная Османом М.И., вносит вклад как в прикладные, так и в фундаментальные исследования, посвященные разработке высокоэффективных катализаторов. В работе получены экспериментальные данные, которые могут найти применение в процессах синтеза спиртов из CO и H₂. В диссертации продемонстрирована перспективность объединения полезных свойств окиси алюминия и графена и использования оксида алюминия с графеновым покрытием в качестве носителя KCoMoS₂-катализаторов. Установленная Османом М.И. корреляция между текстурными характеристиками и каталитическими свойствами, может быть использована в дальнейших исследованиях, направленных на совершенствование катализаторов синтеза спиртов.

Результаты, полученные в работе Османа М.И., могут быть рекомендованы для использования в научных организациях, разрабатывающих новые катализаторы: Институте катализа СО РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Замечания и вопросы по работе

1. Недостаточно обоснован вывод о корреляции у каталитической активности с микро- и мезопористой структурой носителя, причем катализаторы на микропористых

материалах, обладают более высокой каталитической активностью в синтезе спиртов из синтез-газа, чем катализаторы, нанесенные на мезопористые материалы. Этот вывод находится в противоречии с данными на рис. 3.8 и 3.11, где катализатор с графеновым покрытием (1,7%) оксида алюминия, в котором *отсутствуют микропоры*, обладает более высокой каталитической активностью и селективностью в синтезе спиртов, чем катализаторы, содержащие 0,4 и 1,2% графена и *имеющие микропоры*.

2. К сожалению, в работе не выяснена макрокинетическая область протекания синтеза спиртов, а оценка линейной скорости потока в реакторе (3-5 см/с) позволяет предположить, что синтез частично осложнен внешней диффузией реагентов.
3. На рис. 3.23 приведена зависимость конверсии СО в спирты от количества кислотных центров на катализаторах, а в реферате эта зависимость дана в полулогарифмических координатах.
4. В таблице 3.1 отмечен дисбаланс значений общей удельной поверхности и суммы поверхностей мезо- и микропор для образцов $KCoMoS_2/CCA$ и $KCoMoS_2/GCA1$.
5. На фиг. 1.10 не показана пи-орбиталь.
6. На с. 56 (англ. текст) показан уровень кислотности катализаторов в следующем порядке: $Cat-GCA1 > Cat-GCA2 > Cat-GCA3$. Однако на рисунке приведен иной ряд кислотности: $Cat-GCA1 < Cat-GCA2 \sim Cat-GCA3$.

Заключение

Приведенные замечания не снижают научный уровень, практическую ценность рецензируемой диссертации и общее благоприятное впечатление от рассматриваемой работы. Диссертация написана грамотным языком, характерным для научно-технических работ. Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертации.

Актуальность темы, степень обоснованности выводов и научных положений работы, достоверность и новизна результатов позволяют заключить, что **Диссертация Османа Мохамед Изелдин Абдалла полностью соответствует критериям, установленным п. 2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов», утвержденного Ученым советом РУДН 23.09.2019г., протокол № 12.**

В рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи – выявлено влияние природы носителя на формирование и функционирование активной фазы и установлены корреляции в ряду «состав-свойства-активность» синтезированных катализаторов на основе полиметаллических сульфидов переходных

металлов в процессе конверсии синтез-газа в спирты, что **имеет значение для развития** катализа превращения синтез-газа, полученного из биомассы или угля, в спирты

Официальный оппонент:
доктор химических наук, профессор
30 ноября 2022 г.



Стыценко В.Д.



Сведения о составителе Отзыва:

Стыценко Валентин Дмитриевич, доктор химических наук, профессор.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»,

профессор кафедры физической и коллоидной химии.

19991, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1,

телефон 8(916)527-2326, адрес электронной почты **vds41@mail.ru**