

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук

Куликовой Майи Валерьевны на тему: «Синтез Фишера–Тропша с

использованием ультрадисперсных катализаторов»

по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия»

Внимание к фундаментальным и прикладным вопросам, связанным с синтезом углеводородов из CO и H₂ (синтез Фишера-Тропша, ФТС) возросло в середине 70-х годов прошлого столетия в связи с подорожанием нефти. В настоящее время началась активная разработка технологий производства топлив на основе возобновляемого сырья, включающих стадию ФТС. Охарактеризовать актуальность этой тематики в некоторой степени можно по анализу публикационной активности (база данных Scopus). В 1979 г. число научных публикаций по ФТС в мире достигло 100. С начала нынешнего столетия ежегодное число опубликованных работ возросло почти в 6 раз - от 450 до 2620. Наибольшую активность проявляют исследователи в США, Китае. На их долю приходится около 50 % объема выполненных научных работ. Исследования, выполненные в Германии, Франции, Японии, Великобритании, Нидерландов, Испании, Канады и Италии опубликованы в 1000 - 2000 научных статьях сотрудников университетов и крупных корпораций каждой страны. Россия представляет только 3 % мирового объема публикаций. В плане практической реализации технологии в опытно-промышленном и коммерческом масштабе Россия так же отстаёт от промышленно развитых стран.

Ключевая проблема в синтезе Фишера-Тропша – создание высокоэффективных катализаторов. В работе Куликовой М.В. предлагается новое направление в синтезе катализаторов с использованием принципов наногетерогенного катализа. Перевод катализаторов ФТС в наногетерогенную область дает этому процессу ряд преимуществ: улучшение

теплопереноса, устранение диффузионных ограничений, более эффективное использование единицы реакционного объема за счет высокой активности наноразмерного катализатора.

В синтезе Фишера-Тропша протекает большое число реакций, для которых явно выражен размерный эффект. Однако, протекание реакций в присутствии ультрадисперсных частиц сложного состава, влияние их размера на особенности протекания процесса в целом и состав продуктов практически не изучены. Так же недостаточно изучены вопросы формирования ультрадисперсной каталитически активной металлсодержащей фазы без применения носителя, в частности возможность ее формирования непосредственно в дисперсионной среде, а также особенности активации катализаторов *in situ*.

Новыми перспективными материалами в катализе ФТС являются металл-углеродные наноконпозиты и, в частности, с углеродной матрицей, полученной карбонизацией полимеров.

В связи с вышеизложенным, считаю, что тема работы актуальна в научном плане и имеет практическую значимость.

Работа Куликовой М.В. является первым системным исследованием по ультрадисперсным катализаторам для ФТС: выявлению закономерностей синтеза (в т.ч. активации), изучению их физико-химических и каталитических свойств. Созданы научные основы синтеза этого класса катализаторов ФТС. Принципиально все научные положения, сформулированные автором в диссертации и в автореферате, являются новыми и важными для теории формирования ультрадисперсных катализаторов.

Научные положения в диссертации обоснованы.

К числу важнейших научных положений относится доказательство возможности синтеза композиционных материалов с высокой каталитической активностью, содержащих наноразмерные частицы железа и кобальта (КМСН). Предложено их получать пиролизом дисперсии соли

металла в полимерах. Автор аргументировано обосновала выбор типа полимеров. С учётом возможных химических реакций при пиролизе полимеров и прекурсоров предложен механизм формирования активных компонентов в композиционных каталитических системах. Используя данные ИК спектроскопии исходных материалов и промежуточных компонентов, обоснована важная роль формирования сопряжённых связей. Все синтезированные не восстановленные катализаторы КМСН проявили активность в синтезе углеводородов из СО и Н₂, т.е. активация происходит в процессе синтеза катализатора.

В диссертации не акцентируется внимание на характерной особенности катализаторов ФТС, а именно – наличие частиц кобальта и железа менее 5 -7 нм увеличивает скорость переработки СО и уменьшает селективность по углеводородам С₅₊. Результаты по исследованию влияния природы полимера на каталитические свойства КМСН фактически это подтверждают. Сополиакрилонитрил, используемый для синтеза КМСН разлагается при низкой температуре, что способствует сохранению высокой дисперсности активных (Со/СоО) частиц катализатора и не позволяет получить селективность по углеводородам С₅₊ более 57 % . При этом интегральная активность катализатора очень высокая - до 4,8 кг/кг Ме*ч.

Использование полимеров в синтезе катализаторов ФТС оказало существенный эффект и на свойства каталитических дисперсий в системах Со-углеводород и Fe-углеводород. Получены экспериментальные данные о комплексе свойств и закономерностях их изменения в зависимости от природы, концентрации полимера, прекурсора и ряда других параметров.

На примере взаимодействия полиакрилонитрила и железосодержащей частицы с использованием метода молекулярной динамики (МД) предложена модель формирования стабильной и упорядоченной структуры дисперсии. Сформулированные представления согласуются с результатами, полученными в результате исследования комплекса физико–химических и каталитических характеристик дисперсий.

Для обоснования процессов, происходящих в процессе синтеза катализаторов ФТС, автор использовала метод температурно-программированного восстановления (окисления) катализаторов, совмещенного с измерением намагниченности *in situ*. Это позволило более тщательно изучить закономерности в обратимых процессах $Me^0 \leftrightarrow Me_xO_y$ и обосновать выбор восстановителя (водород, синтез – газ) для активации.

Выполнен значительный объём работы и получены новые научные данные о влиянии промоторов на свойства высокодисперсных катализаторов ФТС.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. Сама постановка цели, обоснование используемых приёмов синтеза и исследования свойств каталитических систем выполнены на высоком уровне с использованием современных представлений в нанокатализе и, конкретно, в приложении к ФТС. Используемые методы исследования отвечают современным требованиям. Факт опубликования материалов в высоко рейтинговых журналах (Journal of Catalysis, Catalysis Today) является признанием не только научной новизны и ценности, но и обоснованности полученных результатов.

Несомненным достоинством работы является проверка полученных теоретических и экспериментальных данных в условиях укрупнённых пилотных испытаний. В диссертации приведены сведения об условиях и результатах испытаний предложенных методов синтеза высокодисперсных катализаторов и их длительных (30 суток) испытаний в синтезе Фишера – Тропша на АО «Электрогорский институт нефтепереработки имени академика Хаджиева Саламбека Наировича».

Выводы по работе сформулированы кратко и ёмко. Они обоснованы теоретическими и экспериментальными исследованиями и логично вытекают из полученных результатов.

По материалам работы опубликовано 43 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of

Science, Scopus, RSCI). Новые технические решения подтверждены 12 патентами РФ на изобретения. Автор выступила с 35 докладами на международных и российских конференциях.

Автореферат соответствует диссертации. Качество оформления высокое.

Замечания и вопросы.

1. В цели исследований первым необходимо выделить «научные основы синтеза ультрадисперсных катализаторов для синтеза Фишера – Тропша». Это ключевой вопрос в исследованиях по ФТС. Неотъемлемой частью является определение закономерностей осуществления процесса в присутствии катализаторов этого класса. Автор это фактически подчёркивает, определяя приоритетность решаемых задач, объекта и предмета исследований, научную новизну работы.

2. При использовании ультрадисперсных катализаторов технической проблемой является отделение катализатора от тяжелых углеводородов (восков), образующихся в присутствии этих систем. Автор (стр. 62) обращает внимание на эту проблему, но только для случая с осажденными Fe-Cu-K катализаторами. Но ведь эта проблема остаётся и при использовании других катализаторов.

3. Углеродсодержащий компонент катализатора (носитель или матрица) электропроводен. Как согласуется высокая селективность и производительность по C_{5+} металл-углеродных катализаторов с теоретическими представлениями о двух типах металлосодержащих активных центрах кобальтовых катализаторов, сведения о которых представлены соискателем в литературном обзоре (стр. 48)? Наличие оксидной части центра приводит к смещению части электронной плотности металла к носителю. Если носитель (матрица) электропроводен, то этот эффект изменится и, вероятно, уменьшится селективность катализатора по углеводородам C_{5+} .

4. Дискуссионным является предложение о перспективности использования КМСН Со-полиакрилонитрил, Со-поливиниловый спирт и Со-целлюлоза в процессе «метанирования СО». Для этих целей разработаны активные и селективные никелевые катализаторы.

Вопросы методического характера.

Отсутствует информация о методике выделения катализатора из реакционной массы в случаях лабораторных и пилотных испытаний. Как готовили образцы отработанных катализаторов для определения параметров пористой структуры? Практически отсутствует описание установок синтеза Фишера-Тропша (рис. 2.17 и 2.18).

Неудачные определения, формулировки.

На стр. 13 диссертации и в автореферате указано «Достоверность полученных результатов обеспечивалась воспроизводимостью полученных закономерностей...». Закономерности они или установлены (есть) или не установлены (нет). Если закономерности не «воспроизводятся», то их нет.

В литературном обзоре (стр. 80) обсуждается вопрос «Наноразмерные частицы металла или его оксида *на полимерной матрице*». Но почему-то далее речь идёт об углеродных нанотрубках. В качестве примеров нанокompозитов в катализе ФТС приводится «нанокompозит, матрица которого состоит из *мезопористого оксида кремния*, а в качестве дисперсной фазы использовался оксид кобальта (III) [235]».

На основании изучения диссертации и опубликованных работ по теме диссертации можно с уверенностью утверждать, что поставленная цель достигнута. Разработанные научные основы синтеза Фишера–Тропша с использованием ультрадисперсных катализаторов будут востребованы при выполнении прикладных исследований и инженерных разработок по созданию инновационных отечественных технологий синтеза углеводородов из СО и Н₂, технологий ХТЛ. Результаты работы соответствуют мировому уровню научных исследований, вносят существенный вклад в развитие теории нанокатализа.

Заключение.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.13 – Нефтехимия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, и оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Соискатель Куликова Майя Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия.

Официальный оппонент:

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Химические технологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Савостьянов Александр Петрович



07.12.2020

Контактные данные:

тел.: ~~8(8635)23-59-74~~, e-mail: ~~savostap@mail.ru~~

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Адрес места работы: 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул.

Просвещения, 132, ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова».

Тел.: 8(8635)223-344, 2545-514, e-mail: rektorat@npi-tu.ru

Подпись А.П. Савостьянова удостоверяю.

Учёный секретарь

Учёного совета ЮРГПУ (НПИ)



Холодкова Н.Н.