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»

Диссертационная работа Майи Валерьевны Куликовой посвящена актуальной теме современной нефте-, угле- и газохимии – разработке новых катализаторов и процессов для переработки синтез-газа в углеводороды. Процесс синтеза Фишера-Тропша известен уже почти сто лет и интерес к нему периодически повышается и вновь снижается в зависимости от доступности различных видов ископаемых углеродсодержащих ресурсов и соотношения их цен, так как продукты СФТ в значительной степени аналогичны продуктам нефтепереработки и должны конкурировать с ними. На каждом новом цикле повышения интереса к этому процессу, к фундаментальным и прикладным исследованиям в этой области подключаются тысячи лабораторий и десятки крупных инжиниринговых компаний по всему миру. В результате их усилий происходит оптимизация известных рецептур катализаторов и методов осуществления процесса СФТ, а порой возникают принципиально новые решения, расширяющие перспективы конкурентного использования СФТ. Такими прорывными решениями за последние 50 лет были, например, разработка суспензионного (сларри-) процесса СФТ компанией SASOL, разработка микроканальных реакторов компанией Velocys. В настоящее время мир стоит перед новыми вызовами, связанными с необходимостью снижения техногенной нагрузки на глобальный климат. Возможным решением этой задачи могло бы стать использование биомассы как сырья для синтеза углеводородов топливного назначения, а также олефинов и ароматических соединений. Однако для того, чтобы такое решение стало экономически возможным, необходимо

дальнейшее повышение производительности и повышение селективности процесса СФТ. В связи с этим необходимо сделать вывод, что выбранная Майей Валерьевной **область исследования является чрезвычайно актуальной**.

В этой области Майя Валерьевна выбрала темой разработку ненанесённых ультрадисперсных катализаторов, не требующих специальной восстановительной активации перед проведением процесса СФТ. Нужно заметить, что восстановительная активация катализатора СФТ перед загрузкой в реактор и последующая загрузка восстановленного катализатора без контакта с воздухом – это весьма сложные технологические стадии ввода реактора в эксплуатацию, которые весьма желательно исключить. **Актуальность выбранной темы** определяется также и тем, что объектами исследования выбраны ненанесённые ультрадисперсные катализаторы, исследования которых очень ограничены не только для синтеза Фишера-Тропша, но и в других каталитических процессах. Таким образом ценность полученных экспериментальных данных не исчерпывается исключительно синтезом Фишера-Тропша, но они важны для развития и других каталитических процессов, в которых активным компонентом катализатора выступают наночастицы металлов.

Диссертация Майи Валерьевны Куликовой представлена на 304 страницах, содержит 49 таблиц и 125 рисунков и цитирует 305 научных публикации. Диссертация разделена на 3 Главы (Обзор литературы, Экспериментальная часть и Основные результаты и их обсуждение), Выводы по работе и Заключение, содержащее рекомендации.

Обзор литературы охватывает не только сведения о синтезе Фишере-Тропше, вариантах промышленной реализации процесса, механизме реакции и способах приготовления нанесенных катализаторов, но также обсуждает основные методы получения дисперсий наноразмерных частиц без носителя, распределенных в дисперсионных средах. Конечно, количество публикаций по этим темам столь велико, что все эти работы включить в один обзор невозможно. И все же Майе Валерьевне удалось

составить лаконичный и в то же время достаточно полный обзор современной литературы, на основании которого **сформулировать цели исследования**: создание оригинальных ультрадисперсных каталитических систем для синтеза Фишера–Тропша в стационарном и суспендированном в жидкости слое катализатора; выявление основных особенностей формирования таких систем для синтеза Фишера–Тропша в стационарном и суспендированном в жидкости слое катализатора; оптимизация условий активации таких катализаторов; определение зависимостей основных показателей процесса синтеза Фишера–Тропша от состава и морфологии ультрадисперсной каталитической системы и оптимизация условий проведения синтеза Фишера–Тропша в присутствии ультрадисперсных катализаторов в стационарном и суспендированном в жидкости слое катализатора. Этот комплекс задач очерчивает область **потенциально нового направления в катализе**, причем в его как фундаментальном, так и прикладном аспектах.

Глава 2, посвященная описанию методики проведения эксперимента, подробно и аккуратно описывает методы приготовления образцов катализаторов и их охарактеризования физико-химическими методами исследования, включая характеристики использованных реактивов, аппаратного обеспечения и условия проведения измерений. Необходимо отметить, что в диссертационной работе использован широкий ряд физико-химических методов исследования, включая: инфракрасную спектроскопию, определение гидродинамического размера частиц методом динамического рассеяния света, определение намагниченности образцов в ходе их температурно программированного восстановления, порошковую рентгеновскую дифракцию, измерение удельной поверхности по адсорбции азота (метод БЭТ), вискозиметрию, термогравиметрию (ТГА и ДТА), просвечивающую электронную микроскопию, атомно-силовую микроскопию.

Очень подробно и тщательно описаны методики, относящиеся к наиболее важной части исследований – испытанию катализаторов в реакции

синтеза Фишера-Тропша: приведены схемы каталитических установок, описание реакторов, методики хроматографического анализа, примеры хроматограмм. Приведенные описания **позволяют удостовериться в надежности и достоверности** полученных Майей Валерьевной результатов и, в случае необходимости, обеспечат возможность их воспроизведения.

Результаты исследования и их обсуждения приведены в **Главе 3**. Эта глава – центральная в диссертации – разделена на три последовательных части, две из которых посвящена одному из двух типов исследованных нетрадиционных катализаторов синтеза Фишера–Тропша, содержащих высокодисперсные частицы металла: (1) композиционным материалам, содержащим высокодисперсные частицы металлического кобальта или железа; и (2) высокодисперсным суспензиям оксидов кобальта или железа и промоторов в расплавленном парафине. Третья часть посвящена результатам испытания ультрадисперсного катализатора в укрупненном лабораторном суспензионном реакторе.

Детально изучен генезис композиционных материалов «активный металл в углеродной матрице», полученных из дисперсий солей-предшественников активного металла в полимерных материалах. Изучен широкий ряда полимеров-предшественников углеродной матрицы: полимерполистирол (ПС), поливиниловый спирт (ПВС), целлюлоза, полиакрилонитрил (ПАН), полидифениламин (ПДФА), - и различные соли Fe^{3+} и Co^{2+}: ацетилацетонаты и нитраты. Взаимодействие солей металлов с полимерной матрицей и дальнейшее их превращение в ходе ИК-пиролиза дисперсии до композита исследовали методами ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, измерением магнитной восприимчивости in-situ. Такие исследования проведены впервые, полученные результаты являются новыми и фундаментальными. На основании полученных данных сделаны обоснованные выводы о механизмах взаимодействия солей-предшественников с полимерной матрицей, о механизмах пиролиза полимерного материала в присутствии каталитически активных оксидов

кобальта и железа, о механизмах восстановления оксидов кобальта и железа в ходе пиролиза полимера.

Важной особенностью исследованных каталитических систем «соль-предшественник в полимерной матрице» является то, что формирование металлических наночастиц для некоторых из исследованных систем происходит в ходе приготовления катализатора, для других – в ходе разработки катализатора в процессе синтеза Фишера-Тропша. Композиты кобальт/углеродная матрица, полученные в ходе пиролиза систем Co-ПАН, Co-ПДФА и других, содержат наноразмерные частицы активного металла и при этом не пирофорны на воздухе, что связано, очевидно, с пассивацией поверхности металлической частицы продуктами пиролиза. Таким образом исследованные катализаторы могут быть приготовлены и перенесены в реактор синтеза Фишера-Тропша без дополнительной стадии восстановительной активации и обращение с этими катализаторами не требует специальной безкислородной атмосферы.

В диссертации приведены результаты систематического исследования влияния условий термолиза полимерной матрицы на состояние и на размер частиц активного компонента в конечном композите. Показано, что изменяя температуру ИК-пиролиза можно влиять на размер частиц металла, например от 2 нм (при 250 ^{o}C) и до 20-30 нм (при 650 ^{o}C). Оптимальным размером с точки зрения активности и селективности в гидрировании CO до метана является размер частиц 4-5 нм. Таким образом, показана возможность регулировать структурные параметры катализатора и его каталитические свойства, варьируя условия его приготовления.

Совершенно замечательным является то, что для некоторых исследованных систем их каталитическая активность оказалась очень высокой – а производительность катализатора на основе композита, полученного из дисперсии кобальта в полиакрилонитриле, составила около 4,8 кг углеводородов C_{5+} на 1 кг активного компонента в час, что является рекордной активностью среди катализаторов с известной рецептурой или составом (с этой производительностью может сравниться только

уникальный катализатор Oxford Catalysts (ныне Velocys), демонстрирующий 1,5 кг/час C_{5+} на 1 кг катализатора при содержании активного компонента около 20 %, но состав и способ приготовления этого катализатора компания не публикует).

На основе анализа совокупности полученных экспериментальных, Майя Валерьевна обнаружила, что высокая активность и селективность катализаторов в синтезе Фишера-Тропша достигаются на тех каталитических системах, для которых методом ИК-Фурье спектроскопии были зарегистрированы характерные полосы полисопряжения фрагментов полимерной цепи. На рекордном катализаторе «Co-полиакрилонитрил» была обнаружена наиболее развитая система полисопряжения. Этот вывод важен не только для объяснения механизма формирования активного катализатора, но также для целенаправленного приготовления новых высокоактивных каталитических систем в будущем, причем не только для процесса синтеза Фишера-Тропша.

Вторая часть Главы 3 посвящена изучению процессов, приводящих к образованию высокодисперсных суспензий наночастиц активного компонента (оксидов кобальта или железа) в расплаве парафина, и исследованию каталитических свойств этих дисперсий. Майя Валерьевна исследовала разложение как нитрата кобальта, приводившего к образованию ненанесенных частиц оксида кобальта, так и совместных растворов нитратов кобальта и алюминия или циркония с небольшим количеством палладия. Разложение нитрата кобальта в расплаве парафина приводило к образованию высокодисперсной фазы оксида кобальта, которая в условиях синтеза Фишера-Тропша восстанавливалась до металлического состояния, однако не проявляла заметной активности в гидрировании CO до температур 300 ^{o}C. В случае совместного внесения нитратов кобальта и алюминия, полученная дисперсия в парафине проявила высокую активность и чрезвычайно высокую селективность по отношению к углеводородам C_{5+}, позволяя получать углеводородные смеси,

содержащие почти 80% восков (т.е твердых при комнатной температуре парафинов), с величиной параметра α распределения Андерсона-Шульца-Флори 0,95 даже при столь высокой температуре синтеза, как 300 ^{o}C.

Для железных ультрадисперсных катализаторов, приготовленных разложением нитрата в расплаве парафина, с последющей активацией в условиях реакции, также оказалось, что дополнительное внесение нитратов алюминия и калия позволило достичь высокой активности и селективности катализатора. Для катализатора составом $100Fe:8Al_2O_3:2K_2O$ был достигнут выход целевого продукта C_{5+} 108 г/м^3 синтез-газа. Этот катализатор был выбран для испытаний в пилотном реакторе объемом 2 литра, где его потенциал был полностью подтвержден в широкой серии экспериментов с варьированием условий каталитического процесса.

Представляет особый интерес раздел, в котором описаны ультрадисперсные катализаторы, полученные путем внесения соли железа не в чистый парафин, а в расплав парафина, в который предварительно внесли один из синтетических полимеров. Это является, в некотором смысле, синтезом двух предложенных Майей Валерьевной методов получения катализаторов. Обнаружено, что системы, для которых характерно образование участков полисопряжения (Fe-ПАН, Fe-ПВС), и здесь показали себя значительно более активными и селективными, чем катализатор, полученный без полимера, хотя и не отличались столь рекордными показателями, как композитные катализаторы, описанные в первой части Главы 3. На катализаторе, полученном внесением нитрата железа в парафин с ПАН, был достигнут выход целевого продукта 91 г/м^3 синтез-газа, а производительность достигла 137 г/(кг$_{Fe}$·ч). Эти данные указывают, что взаимодействие системы сопряженных связей полимера с частицами активного компонента является важным способом стабилизации активного состояния катализатора. Выводы, сделанные на основании экспериментальных данных, подтверждены результатами численного моделирования методами молекулярной динамики взаимодействия полиактилонитрила с кристаллитом оксида железа Fe_3O_4 (магнетита).

Завершает Главу 3 представленные экспериментальные данные об испытаниях ультрадисперсного катализатора $100Fe:8Al_2O_3:2K_2O$ в укрупненном суспензионном барботажном реакторе объемом 2 литра, с широким варьированием условий проведения процесса, на основании которых возможно дальнейшее масштабирование процесса на пути к демонстрационному, а дальше – и к промышленному реактору синтеза Фишера-Тропша с использованием ультрадисперсных катализаторов,

Таким образом, необходимо заключить, что диссертационная работа, представленная Майей Валерьевной Куликовой, является **комплексным, завершенным исследованием** нового класса катализаторов синтеза Фишера-Тропша, применение которого способно вывести производительность и селективность этого процесса на новый уровень. **Экспериментальные данные и выводы** относительно механизмов формирования ультрадисперсных катализаторов синтеза Фишера-Тропша и их каталитических свойств в процессах превращения синтез-газа **являются новыми и достоверными**. Результаты исследования могут послужить фундаментальной основой для разработки нового процесса получения синтетических жидких углеводородов и, таким образом, послужат **базисом для нового технологического направления в важной для устойчивого развития человечества области нефтехимического синтеза**.

Некоторые частные предположения, высказанные в диссертации, представляются дискуссионными и вызывают вопросы:

1. Диссертантка использует метод динамического рассеяния света для определения характерных размеров частиц железополимерных каталитических дисперсий (рис. 3.57 и табл. 3.32) после растворения их в растворителе. По представленным данным возникает вопрос: как именно присутствие железа влияет на распределение частиц полимера в растворителе по размеру, какое наблюдается распределение частиц полимера в растворителе для чистого полимера (или смеси полимеров), без железа?

2. а) Для определения распределения числа частиц металла по размеру в композитных катализаторах “КМСН” используются данные просвечивающей

электронной микроскопии. В тексте не хватает данных о размерах выборки, использованной для построения гистограмм распределения частиц по размеру.

б) Обычно активность в каталитическом процессе пропорциональна поверхности частиц активного компонента. В связи с этим, одна большая частица (например, 10 нм) вносит больший вклад в каталитическую активность, чем одна маленькая (например, 5 нм). Какова мода распределения поверхности частиц по их размеру и насколько она отличается от приведенных в диссертации данных о распределении числа частиц по размеру?

3. При обсуждении влияния потока синтез-газа (в нл/($г_{Fe}$·ч)) на активность катализатора в пилотном реакторе диссертантка на стр. 247 пишет, что “Рост нагрузки по синтез-газу на ультрадисперсный Fe катализатор с 2,8 до 50 нл/гFe·ч при фиксированном давлении (20 атм) приводил к снижению активности каталитической системы (рис. 3.90 а): наблюдалось уменьшение конверсии CO в 2 раза…”, однако далее на стр. 248 на рис. 3.91 показано, что производительность, выраженная в г продукта C_{5+} на кг Fe в час, растет почти прямо пропорционально потоку синтез-газа и увеличивается в исследованном диапазоне более, чем на порядок величины. Необходимо отметить, что активность каталитической системы характеризуется не степенью превращения, а **скоростью превращения** реагента (CO), отнесенной к количеству активного компонента катализатора, и, следовательно, уменьшение степени превращения всего в 2 раза при увеличении потока синтез-газа в 18 раз не означает снижения активности катализатора. Напротив, наблюдаемая активность катализатора почти линейно (и пропорционально) растет с увеличением потока реагентов, что, по моему мнению, является указанием того, что процесс протекает вдали от кинетической области.

Результаты, полученные Майей Валерьевной, свидетельствуют о большом потенциале ультрадисперсных ненанесённых катализаторов. В связи с этим, у меня возникает несколько вопросов о возможных перспективах будущего масштабирования процесса и его промышленного применения:

4. Описывая способ приготовления нанодисперсных катализаторов, диссертантка указывает на то, что соединение-источник металлических

наночастиц вносится в расплав медленно (“нитрат кобальта по крупинкам добавляли в расплавленный парафин”, а растворы нитратов кобальта или железа добавляли “по каплям”). В разделе, посвященном пилотным испытаниям, указана оптимальная скорость 30 $см^3$/ч. Насколько возможно масштабирование этого процесса?

5. Размер частиц активного компонента составляет от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров, в случае катализаторов на основе дисперсий металла в полимерной матрице, размер частиц катализатора составляет доли микрометра. Каким образом возможно осуществить в промышленных масштабах отделение продукта реакции от частиц катализатора?

Также необходимо высказать несколько **критических замечаний по тексту** диссертации:

6. В работе исследован очень широкий диапазон реакционных условий температура 220–320 ^{o}C, давление 15 – 40 атм, нагрузка по синтез-газу на каталитическую дисперсию 2,8 нл/$г_{Me}$·ч до 50 нл/$г_{Me}$·ч. К сожалению, в тексте диссертации не во всех случаях экспериментальные данные снабжены точным указанием, к каким условиям синтеза они относятся.

7. Экспериментальные данные о среднем размере частиц и о производительности катализаторов часто приведены с избыточным количеством значащих цифр, например, в Таблицах 3.2, 3.13 и 3.34 приведены 4 значащих цифры. А в данных о зависимости скорости восстановления от температуры (по данным ТГА) в таблицах 3.23 и 3.24 приведены по 6-7 значащих цифр.

В других таблицах, наоборот количество значащих цифр, на мой взгляд, недостаточно. Так в Таблице 3.33 указано, что удельная каталитическая активность трех образцов составляет 6 мкмоль CO/($г_{Me}$·с), а для трех других - 1 мкмоль CO/($г_{Me}$·с). Все величины указаны без десятичного знака. Значит ли это, что погрешность определения удельной каталитической активности, больше чем +/- 0,5 мкмоль CO/($г_{Me}$·с)?

8. Некоторые рисунки низкого качества и надписи на них, в том числе подписи на осях, невозможно прочесть, в том числе рис. 2.4, 2.17, 3.4, 3.9, 3.58-60, 3.62. На рис. 14 автореферата отсутствуют координатные оси и подписи на них (на аналогичном рисунке 3.87 в тексте диссертации они есть).

9. В некоторых случаях, на мой взгляд, использованы неудачные или не совсем точные термины:

- Процесс СФТ, осуществляемый при температуре 280-300 ^{o}C, диссертантка называет “высокотемпературным”, чтобы подчеркнуть его отличие от промышленно осуществляемых при 190-240 ^{o}C промышленных процессов низкотемпературного СФТ; однако в литературе принято называть высокотемпературным СФТ (high temperature Fischer-Tropsch, HTFT) процесс СФТ при температурах выше 320°C; особенностью HTFT является то, что его осуществляют в реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора, для реализации которого совершенно необходимо отсутствие жидкой фазы в реакционном объеме, поэтому в этом процессе целенаправленно идут на снижение выхода высокомолекулярных продуктов. Соответственно HTFT принципиально отличен от обсуждаемого в диссертации процесса.
- Химическую реакцию взаимодействия CO с H_2O диссертантка называет «реакцией водяного газа»; это название не соответствует самой реакции, так как “водяной газ” – это историческое название синтез-газа, получаемого паровой конверсией угля (то есть смеси CO и водорода с небольшим содержанием CO_2). Есть два более корректных варианта: «реакция сдвига водяного газа» и – более принятый в русскоязычной литературе «паровая конверсия оксида углерода».
- на стр. 87 и далее на стр. 93 и 111 соль $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ называют **нано**гидрат нитрата железа, вместо **нона**гидрат нитрата железа.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация Куликовой М.В. отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. 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; работа оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Куликова Майя Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия».

Официальный оппонент:
доктор химических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник Центра научных исследований и разработок Общества с ограниченной ответственностью «Тюбол Центр Нск»

Хасин Александр Александрович _____

«20» ноября 2020 г.

Контактные данные:
тел.: +7 383 201 8387, e-mail: khasin.aa@ocsial.com
Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.15 – «Кинетика и катализ»
Адрес места работы: 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Инженерная, 24. Общество с ограниченной ответственностью «Тюбол Центр Нск», Центр научных исследований и разработок.

Подпись А.А. Хасина удостоверяю:
Директор по науке ООО «Тюбол Центр Нск» А.Е. Безродный