

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»

Начиная с первых публикаций и патентов, полученных в 1920-ые годы наблюдается весьма своеобразная динамика развития процесса Фишера-Тропша (Ф-Т). Первоначально процесс был ориентирован на переработку синтез газа получаемого из угля в жидкие продукты, в том числе в моторное топливо и фактически представлял собой расширенное развитие углехимии с приближением к задачам нефтехимии. Был выполнен большой объем каталитических исследований, и промышленная реализация процесса состоялась в основном в Германии и в странах с ограниченными ресурсами нефтедобычи. В 50-60-ые годы фирма Sasol достиг больших успехов как в разработке новых катализаторов, так и в инжиниринге процесс получения моторных топлив из угля на двух заводах в Южной Африке, и позже с ограничением поставок угля процесс на одном заводе был адаптирован на природный газ.

В последние десятилетия наблюдается ренессанс этого процесса, обусловленный следующими обстоятельствами:

1. Бурное развитие углехимии и в том числе газификации угля в США, Индии и Китае, CTL («уголь в жидкость»).

Мощности по газификации угля в мире растут экспоненциально, достигая до 200 тысяч мегаватт. В Китае за последние годы добыча угля составляет более 3-х миллиардов тонн в год и значительный объем угля идет на глубокую переработку, углехимию и получение продуктов по Ф-Т: олефины, широкий набор мономеров, метанол, ДМЭ, гликоли и др. Добыча угля в России составляет 440 млн. тонн в год, а Кузбасс производит более 50% угля России, который идет на энергетику, производство металлургического

кокса и на экспорт. В свете ожидаемого сокращения угольной генерации и высокой конкуренции на внешних рынках по энергетическим и коксующимся маркам углей, Федеральный Исследовательский Центр угля и углехимии СО РАН разрабатывает программу газификации углей с последующей каталитической переработкой синтез газа по Ф-Т.

2. Появление и активное движение новой парадигмы переработки природного газа GTL («газ в жидкость»).

На церемонии открытия Симпозиума по переработке природного газа (NGCS 10) в Дохе, Катар в 2014 году министр энергетики и промышленности Катара д-р Мухамед БинСалех ал Сада обосновал строительство двух крупнейших заводов по переработке природного газа в жидкие продукты через газификацию и синтез Ф-Т необходимостью перехода от простого использования газа в качестве голубого топлива в производство широкого набора продуктов нефтехимии и высокочистых моторных топлив и масел. Оправданием огромных затрат (более 20 млрд долларов США) по мнению министра является не только сиюминутные экономические расчеты от продажи газа, а необходимость диверсификации экономики и развития новой отрасли в качестве заботы о будущих поколениях этой страны богатой природным газом. Эти два завода Oryx GTL и Pearl GTL производят более 8.5 миллион тонн продукции в год. Для газификации взята технология Haldor Topsoe, процесс и катализатор от Sasol, процессы разделения конечных продуктов от Chevron. Ключевыми достижениями процесса GTL конечно являются разработанные в Sasol и Shell принципиально новые катализаторы Ф-Т двух различных видов и соответственно два различных процесса для заводов Oryx и Pearl.

3. Обращение к возобновляемым ресурсам, к биомассе как к новому альтернативному источнику сырья для газификации и переработки в моторное топливо, BTL («биомасса в жидкость»).

Планируемый переход на низко-углеродную энергетику и широкое использование биомассы потребуют создание новых многотоннажных производств BTL с новыми катализаторами, ориентированными на это сырье.

Таким образом, активно развиваются известные каталитические технологии Ф-Т и создаются новые более совершенные варианты, востребованные для новых открывающихся сегментов. Важно выделить, что создание высокоактивных и стабильных катализаторов является ключевым элементом перспективных технологий и эта работа ведется в ведущих компаниях (Sasol, Shell, Haldor Topsoe и др) и университетских лабораториях.

Предлагаемый автором диссертации подход нано-гетерогенного катализа для процесса синтеза Фишера-Тропша – катализа в дисперсных средах – вполне может стать новым направлением в развитии этого процесса.

Все вышеперечисленные аспекты говорят об исключительно высокой актуальности выбранной темы работы.

Научная новизна работы: в диссертации сформулированы и экспериментально подтверждены общие подходы к созданию *in situ* ультрадисперсных каталитических систем, установлены особенности протекания конверсии синтез-газа в их присутствии, что свидетельствует о формировании нового направления в гетерогенном катализе – катализ в дисперсных средах.

К основным научным результатам диссертации, безусловно, можно отнести следующие:

1. Впервые осуществлен синтез Фишера-Тропша в присутствии железо- и кобальтсодержащих каталитических дисперсий и установлены основные закономерности протекания этой реакции.
2. Предложены оригинальные композиционные кобальтовые и железные катализаторы, которые представляют собой металлсодержащие наночастицы, равномерно распределенные в пиролизованной полимерной матрице.

3. Впервые показана возможность осуществления синтеза Фишера-Тропша в присутствии кобальт- и железосодержащих композиционных материалов без их предварительного восстановления и установлено, что эти катализаторы демонстрируют исключительно высокую эффективность в синтезе Фишера-Тропша

Представленная работа соответствует диссертационным критериям, построена традиционным способом и изложена на 304 страницах. Текст проиллюстрирован 125 рисунками, 52 таблицами. Библиографический список содержит 305 наименований.

Во введении показана актуальность, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе – литературном обзоре – подробно рассмотрены научные основы процесса синтеза Фишера-Тропша. Тщательным образом изучена история развития технологии Фишера-Тропша, отмечены современные научные достижения в этой области. Подробно рассмотрены химизм и механизм указанного процесса. Детально описаны закономерности протекания данного процесса в присутствии традиционных нанесенных каталитических систем. Особое внимание уделено описанию ультрадисперсных систем, возможность использование которых в качестве катализаторов синтеза Фишера-Тропша впервые предложено соискателем.

Во второй главе представлены методы физико-химических и каталитических исследований. Подробным образом описаны методы приготовления каталитических систем. Описаны физико-химические методы исследования катализаторов такие как, рентгенофазовый анализ, ИК-Фурье спектроскопия, магнитометрия *in situ*, определение степени восстановления металла в контактах, микроскопические исследования, методы математического моделирования и др. Также в данной главе детально представлены методы проведения каталитического эксперимента: методика каталитических испытаний, анализа исходных реагентов и продуктов синтеза.

Третья глава посвящена обсуждению результатов, полученных при исследовании синтеза Фишера-Тропша с использованием ультрадисперсных катализаторов в реакторе со стационарным слоем (композиционные материалы, содержащие наноразмерные частицы металлов) и каталитических дисперсий в сларри-реакторе (высокодисперсные суспензии металл (Fe, Co) – расплавленный нефтяной парафин (каталитические дисперсии)).

КМСН представляют собой наноразмерные металлсодержащие частицы, равномерно распределенные в углеродной матрице. С использованием широкого ряда физико-химических методов, показано, что на свойства КМСН значительно влияет как природа прекурсора углеродной матрицы композита (полистирол, поливиниловый спирт, целлюлоза, полиакрилонитрил, полидифениламин), так природа прекурсора активного металла (нитрат, ацетилацетонат). Методами ИК-Фурье-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что такие свойства полимера как жесткость цепи и наличие боковых заместителей позволяют сформировать в конечном композите участки полисопряжения, которые обеспечивают высокую активность и производительность наноразмерных катализаторов. Важной особенностью систем такого типа является то, что фаза нужного состава формируется непосредственно в ходе синтеза композита, что исключает стадию предварительной активации катализатора и значительно упрощает процесс.

Автором проведена разработка методов получения высокоэффективных железо- и кобальтсодержащих каталитических суспензий и проведено систематическое изучение их свойств. Отличительной особенностью данного подхода является то, что дисперсная фаза формируется *in situ* непосредственно в среде сларри-реактора (парафин П-2). Установлено, что введение полимера в дисперсионную среду суспензии способствует увеличению активности каталитической системы. Взаимодействие металлсодержащих частиц с полимерсодержащими компонентами суспензии подробно изучено методом молекулярной динамики.

На основании полученного массива данных автором было проведено масштабирование процесса получения углеводородов из синтез-газа в условиях сларри-реактора. Эффективность разработанного и изготовленного реактора была продемонстрирована в рамках безостановочного пробег в течение 720 часов, в ходе которого были достигнуты высокие показатели высокотемпературного синтеза Фишера-Тропша.

В диссертационной работе сформулированы **выводы**, основными из которых являются следующие:

- впервые показана возможность осуществления синтеза Фишера–Тропша в стационарном слое катализаторов, полученных пиролизом дисперсии соли металла в полимерах (полистирол-200, полистирол-300, сополимер стирола и дивинилбензола, поливиниловый спирт, целлюлоза, полидифениламин, полиакрилонитрил) – композиционных материалах, содержащих наноразмерные частицы железа и кобальта (КМСН);

- впервые осуществлен синтез Фишера–Тропша в присутствии железо- и кобальтсодержащих каталитических наноразмерных (менее 200 нм) дисперсий и изучены закономерности его протекания в широком диапазоне условий;

- разработаны оригинальные методики синтеза каталитических дисперсий на основе соединений железа и кобальта с размером частиц активной фазы 100–300 нм. Установлено, что активация таких систем может проводиться *in situ*, непосредственно в сларри-реакторе.

- оптимизированы условия проведения высокотемпературного синтеза Фишера–Тропша в присутствии каталитических дисперсий. Показано, что оптимальными условиями процесса являются следующие: 20 атм, 320°C, соотношение CO к H₂ = 1, активация *in situ* в токе CO. Полученные данные положены в основу технологии получения синтетических углеводородов методом высокотемпературного синтеза Фишера–Тропша в сларри-реакторе. Показатели процесса подтверждены в рамках безостановочного пилотного

пробега в течение 720 ч на установке производительностью 2 л/сутки по жидким углеводородам.

Работа выполнена на высоком научном уровне с привлечением целого комплекса современных физико-химических методов исследования, что свидетельствует о достоверности полученных результатов. Все выводы, сделанные автором, обоснованы и отражают основные достижения диссертации. Результаты исследований и основные положения диссертации были представлены на российских и международных конференциях.

Особенно хотелось бы отметить практическую значимость данной диссертационной работы. В отличие от классических работ, выполненных в области фундаментальных наук, автором представляемой диссертации была проделана большая практическая часть, защищенная 12 патентами РФ. В частности, на основе полученного массива данных был разработан и сконструирован реактор – колонна барботажного типа с диаметром 4,8 см и высотой 1,25 м, обеспечивающий производительность 2л/сутки по жидким углеводородам и нагрузку по исходному сырью 500л/час. Результаты научных исследований были доведены до пилотных испытаний. Корреляция показателей пилотной установки с лабораторными экспериментальными данными подтверждена в рамках пилотного пробега.

В заключении автором обоснованы практические рекомендации по реализации отечественной технологии переработки универсального сырья (синтез-газа) в жидкие углеводородные смеси различного. Катализаторы предлагаемого диссертантом процесса могут быть приготовлены по упрощенной технологии непосредственно перед заполнением реактора, восстановлены *in situ* в мягких условиях, близких к условиям синтеза, характеризуются исключительно высокой производительностью. Подходы к синтезу каталитических дисперсий и к осуществлению конверсии синтез-газа с их использованием бесспорно могут применяться на практике для оптимизации конструкции и масштабирования применяемых реакторов.

По тексту диссертации рецензент хотел бы отметить следующие замечания:

1. Автор не приводит четкого обоснования выбора определенных полимеров и как именно природа полимера влияет на распределение частиц по размерам и формирование полисопряжённой системы композитных катализаторов.
2. Вопрос природы иммобилизации частиц металлов в структуру полимеров освещен недостаточно.
3. Какова природа взаимодействия дисперсионной среды с наночастицами содержащими каталитически активные металлы.
4. С одной стороны частицы металла покрыты полимерной оболочкой, и в то же время приводятся данные о некоторой каталитической активности этих исходных металлсодержащих композитов и дополнительно объясняется резкое увеличение активности при вскрытии активных частиц окислением матрицы с повышением температуры. Полученные автором композиты проявляют каталитические свойства при значительно более низких температурах чем температура окисления матрицы. Автор допускает возможность доступа компонентов синтез-газа к металлическим частицам активной фазы уже при 250⁰С. Допустим, если проницаемость полимерной оболочки возможна для простых молекул СО и Н₂, то необходимо доказать или привести данные о проницаемости полимерной оболочки и для продуктов реакции.
5. В нескольких местах отмечается карбидизация активного компонента при его восстановлении *in situ* (стр.141), однако роль карбидной составляющей активного компонента в реакции Ф-Т не обсуждается и не раскрывается.
6. Без должного внимания осталось уникальное явление образования частиц железосодержащей каталитической дисперсии в системах Fe-парафин-полиэтилен и Fe-парафин-полистирол размером 2 нм с исключительно высокой селективностью 98 – 99% (Табл.3.32). Далее при обсуждении удельной активности (Табл. 3.33) вопрос сходства данных для этих нано размерных образцов с активностью образца Fe – парафин- полиамид (236 -932

нм) остался без внимания. В следующей таблице 3.34 в сводке результатов по влиянию реакционной среды на размер частиц каталитических дисперсий, данные для самых дисперсных образцов Fe-парафин-полиэтилен и Fe-парафин-полистирол размером 2 нм вообще пропущены.

7. По тексту диссертации имеются замечания по терминологии, представлению результатов и оформлению:

Рис 2.2

«Схема реактора установки импульсного фотонного отжига ИФО-2»

не показано место размещения образца катализатора в реакторе

Стр. 56

Автор, ссылаясь в основном на зарубежные публикации приводит

«Наночастицами считают частицы, размер которых находится в интервале от 1 до 100 нм [127]. Но сейчас данное понятие распространяют до микронной области, где размер частиц может достигать сотни нанометров [128]. Эти частицы также называют ультрадисперсными, сверхтонкими, субмикронными, нанокластерами.» и еще в тексте встречается термин «высокодисперсный». Здесь хотелось бы рекомендовать придерживаться терминологии принятой ЮПАК.

Стр. 95

Замечание также касается вопроса использования единой терминологии, здесь и во многих местах по тексту диссертации используются термины стационарный, фиксированный, неподвижный слой катализатора.

Стр. 107

Данные ДТА несколько проигрывают поскольку приведены без анализа состава газовой фазы

Стр.120

На рис. 3.5 отнесение кривых 1 и 2 неоднозначное

Стр. 126

При сравнении с промышленными катализаторами, необходимо уточнить откуда взяты данные, из литературы или были получены автором в аналогичных условиях.

Стр. 150

Обсуждается уменьшение размера частиц оксид кобальта и приводятся значения 584 и 181 нм, и далее в табл 3.9 и 3.14 значения размера частиц размером до 600 нм приводятся с точностью до 1 нм без указания необходимых данных о числе измерений и статистической обработке, что очень важно учитывая ранее приведенное в методической части на стр. 102 пояснение «ошибка определения среднего размера частиц составляет не более 2% и воспроизводимость результатов – ниже 5 %».

Далее на Рис.3.29. зависимость размера частиц оксида кобальта обсуждаются с точностью до 0,1 нм.

Аналогично в Таблице 3.13 приведены данные по среднему размеру частиц оксида железа 1231 нм, 1327 нм и др. без указания результатов статистической обработки

Стр. 152

Подпись под Рис 3.28 не соответствует содержанию рисунка.

Стр. 164

Зависимость размера первичных частиц, а именно повышение их дисперсности, при увеличении концентрации Fe, рис 3.37 объясняется автором понижением pH вследствие гидролиза исходной соли железа, однако остается неочевидным какие силы удерживают их от агрегации в последующем.

Стр. 168

На Рис. 3.40 зависимости выхода и селективности представлены неудачно

Стр. 254-255

На Рис. 3.95 приведен достаточно полный набор газораспределительных решеток, можно порекомендовать в будущем рассмотреть и колпачковые решетки и, конечно, для решения вопросов пристеночных эффектов, для

достижения требуемых температурных и концентрационных профилей в организации трехфазного слоя необходимо выполнить моделирование процесса в аппаратах с использованием неподвижных и организующих насадок.

В тексте диссертации имеются неудачные словосочетания:

Стр. 14 «Традиционные катализаторы синтеза Фишера-Тропша представляют собой массивный металл VIII группы (в основном железо) или металл, распределенный по поверхности высокопористого носителя (железо или кобальт)»

Стр. 97 Нагрев печи осуществлялся от сетевого электричества -220 В через реле.

Стр. 104 1 г Со выделяет водород

Стр. 136 шарообразный сополимер

Стр. 141 водород и оксид углерода, которые участвуют в восстановление металла

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют высокой значимости диссертационной работы Куликовой М.В. для фундаментальной науки.

Заключение

Диссертационная работа Куликовой М.В. по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью соответствует 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), критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также 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, профессор, академик РАН,
директор Института углехимии и химического материаловедения (ИУХМ
ФИЦ УУХ СО РАН), научный руководитель, Федеральное государственное
бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля
и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ УУХ
СО РАН)

Исмагилов Зинфер Ришатович



« 7 » декабря 2020 г.

Контактные данные:

тел.: [redacted], e-mail: z[redacted]@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.04 – физическая химия

Адрес места работы:

650000, г. Кемерово, проспект Советский, 18

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный
исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской
академии наук», Институт углехимии и химического материаловедения
(ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН)

Подпись научного руководителя ФИЦ УУХ СО РАН, д.х.н., профессора,
академика РАН Исмагилова Зинфера Ришатовича удостоверяю:





« 7 » декабря 2020 г.