

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук
аттестационное дело № 19/22
решение диссертационного совета
от 17 ноября 2022 года, протокол № 8

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Марковой Марии Евгеньевны, представившей диссертационную работу на тему «Рутений-железосодержащие катализаторы жидкофазного синтеза Фишера-Тропша» по научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Принята к защите «06» октября 2022 г., протокол № 5 диссертационным советом РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 18 человек приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 534А от «30» декабря 2021 г.

Соискатель Маркова Мария Евгеньевна, «18» мая 1992 года рождения, в 2016 году окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет», диплом специалиста (с отличием) серия 106905 номер 0004335.

В 2020 году окончила обучение по программе подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет», диплом серия 106924 номер 5484620.

Диссертация выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета.

Научный руководитель: доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета Степачёва Антонина Анатольевна.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, член-корреспондент РАН, директор ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук» (ИНХС РАН) Максимов Антон Львович

доктор химических наук, заместитель директора по научной работе ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН) Мартыянов Олег Николаевич
дали **положительные** отзывы.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (СамГТУ)
дала **положительный** отзыв.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 16 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 8 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных, и в 2 публикациях в рецензируемых изданиях.

Все работы общим объемом 75 страниц опубликованы в соавторстве. Личный вклад соискателя составляет не менее 70 % и состоит в формулировании задач, анализе литературы, выборе методов и планировании исследования, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций.

Материалы диссертации апробированы в виде 5 докладов на всероссийских и международных конференциях, получен 1 патент на изобретение Российской Федерации.

Монографий и депонированных рукописей не имеет. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. M.E. Markova, A.V. Gavrilenko, A.A. Stepacheva, V.G. Matveeva, A.I. Sidorov, M.G. Sulman, E.M. Sulman Polymeric catalysts synthesized by the hydrothermal metal deposition in the Fischer-Tropsch synthesis // Chemical Engineering Transactions. 2019. V. 76. P. 853–858.
2. M.E. Markova, A.V. Gavrilenko, A.A. Stepacheva, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman, V.I. Panfilov Ru-doped transition metal catalysts for liquid-phase Fischer–Tropsch synthesis // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2020. V. 130. Iss. 2. P. 813–823.
3. В.Г. Матвеева, А.А. Степачева, Е.И. Шиманская, М.Е. Маркова, А.И. Сидоров, А.В. Быков, М.Г. Сульман, Э.М. Сульман Влияние гидротермальных условий синтеза на структуру металлополимеров и состав металлической фазы // Химическая физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 77–84.
4. А.А. Степачева, М.Е. Маркова, О.В. Манаенков, А.В. Гавриленко, А.И. Сидоров, М.Г. Сульман, Ю.Ю. Косивцов, В.Г. Матвеева, Э.М. Сульман Модификация поверхности сверхсшитого полистирола. Новые подходы к синтезу полимерстабилизированных катализаторов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. № 4. С. 721–730.

На диссертацию и автореферат поступило 6 отзывов, *все положительные*. В отзывах указывается, что представленная работа выполнена с применением современных методов исследования, характеризуется высоким научным и техническим уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук.

1. Отзыв доктора технических наук, доцента, профессора кафедры технологии нефти и газа ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» **Сидорова Георгия Маркеловича**

Автор отзыва отмечает, что синтез углеводородов из водорода и оксида углерода – один из наиболее известных процессов. Синтез Фишера-Тропша позволяет получать широкий спектр газообразных, жидких и твердых продуктов, а современные исследования направлены на получение жидких у/в бензинового ряда с высоким выходом целевых продуктов. Поэтому разработка методов синтеза эффективных катализаторов является актуальной задачей. Научная новизна заключается в использовании субкритической жидкости для осаждения активной фазы на полимерный носитель, метод позволяет получать уникальные по текстурным и структурным характеристикам материалы. Подробно проведено физико-химическое исследование каталитического процесса Фишера-Тропша, выведено математическое описание происходящих во время синтеза процессов. Полученные в работе результаты могут быть использованы для усовершенствования технологий синтеза катализаторов, а также синтеза Фишера-Тропша.

Отзыв содержит **3 замечания**:

- 1) Чем объясняется выбор субкритической воды при проведении синтеза катализатора? Тестировались ли другие жидкости?
- 2) Не понятно, почему при нанесении катализатора на сверхсшитый полистирол при $T = 200^{\circ}\text{C}$ и давлении водорода 6,0 МПа увеличивается площадь поверхности мезопор. Каков возможный механизм этого явления?
- 3) Было бы интересно проследить влияние условий процесса на состав продуктовой жидкой фазы $\text{C}_5\text{--C}_{11}$ синтеза Фишера-Тропша, поскольку полученные индивидуальные углеводороды могут быть веществами для последующих превращений с получением ценных продуктов нефтехимии.

2. Отзыв кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории

Сверхкритических флюидных технологий ФГБУН «Института органической химии Российской академии наук» (ИОХ РАН) **Паренаго Ольги Олеговны**

Автор отзыва отмечает, что синтез Фишера-Тропша широко изучен, однако многие закономерности не установлены в полной мере. Сам процесс – это комплекс реакций, в результате которых образуется большой набор продуктов, преимущественно углеводов. Ключевой проблемой каталитического промышленного процесса является его селективность. Поэтому разработка новых эффективных каталитических систем для синтеза Фишера-Тропша является важной и актуальной задачей. Научная значимость работы заключается в изучении аспектов формирования активной фазы на поверхности полимерного носителя с использованием субкритической воды. Для синтеза моно- и биметаллических катализаторов в среде субкритической воды и исследования их каталитических свойств применялся широкий спектр физико-химических методов анализа и математических методов исследования. Научная новизна заключается в использовании в синтезе Фишера-Тропша моно- и биметаллических катализаторов, полученных в среде субкритической воды, разработана математическая модель каталитического процесса Фишера-Тропша, учитывающая ингибирующее действие воды на катализатор. Практическая значимость работы заключается в совершенствовании технологии синтеза Фишера-Тропша, а также в создании основы для разработки эффективных и стабильных катализаторов с заданными характеристиками.

Отзыв содержит **4 замечания**:

- 1) Почему для получения катализаторов была выбрана среда сверхкритической воды? Чем она «лучше», перспективней, с точки зрения синтеза, чем традиционная пропитка водным раствором?
- 2) Какой фазовый состав нанесенного на сорбент? Оксиды, нуль-заряженные металлы?
- 3) Почему для роли носителя выбран сверхсшитый полистирол? В автореферате нет информации о его пористости (степени сшивки). Если предположение о значительном влиянии пористости (площади поверхности) подтверждено, то были ли использованы СПС с другой пористостью?
- 4) Чем можно объяснить уменьшение вымываемости активной фазы катализатора при использовании субкритической воды в качестве среды для синтеза?

3. Отзыв доктора химических наук, доцента, профессора кафедры физической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» **Локтевой Екатерины Сергеевны**

Автор отзыва отмечает, что в работе прослеживаются два новых направления научных исследований в области катализа – приготовление гетерогенных катализаторов синтеза Фишера-Тропша в среде субкритической воды и проведение синтеза углеводов по методу синтеза Фишера-Тропша в жидкофазных условиях с применением высококипящего растворителя. Предложен метод нанесения каталитически активных металлов (рутений, железо, кобальт и никель) на полимерный носитель (сверхсшитый полистирол), при этом полученные моно- и биметаллические катализаторы характеризуются высокой доступностью активных центров и стабильностью частиц активной фазы к вымыванию и агрегации. На примере железосодержащей каталитической системы исследовано влияние параметров синтеза катализатора на структурные характеристики и полноту осаждения активного компонента. Получены новые результаты по влиянию добавок рутения на снижение размера частиц металлов в рутений-железных биметаллических катализаторах. В автореферате подробно описан кинетический анализ жидкофазного синтеза Фишера-Тропша с использованием в качестве растворителя додекана. Достоинством работы является подробное исследование каталитических систем до и после реакции современными физико-химическими методами и достоверное обсуждение полученных результатов.

Отзыв содержит **4 замечания**:

- 1) Трудно считать удачным выбор реакции для тестирования катализаторов. Проведение реакции между двумя газами в жидкой фазе с использованием растворителя в реакторе

периодического действия серьёзно усложняет процесс и вряд ли перспективно для практических целей. К тому же в автореферате не удалось найти сведений о растворимости СО и водорода в додекане, который использовали в качестве растворителя, а эти сведения критически важны при проведении такого процесса.

2) В автореферате недостаточно подробно описаны условия каталитического эксперимента. Из приведённых кинетических кривых можно понять, что реакцию проводили в реакторе периодического действия, однако об этом впрямую нигде не сказано.

3) Неудачно составлена табл. 2 в автореферате: величины, приведённые в первой колонке, почему-то указаны не в заголовке этой колонки, а строчкой над всеми данными.

4) К сожалению, в автореферате не приведены полные данные по активности сравнительного железо-рутениевого катализатора, полученного методом пропитки, поэтому невозможно узнать, при каких конкретно условиях достигнуты приведённые в тексте параметры.

4. Отзыв кандидата химических наук, старшего научного сотрудника ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»" (ИК СО РАН) **Елецкого Петра Михайловича**

Автор отзыва отмечает, что разработка фундаментальных основ для производства высококачественных углеводородных топлив из различных типов углеродсодержащего сырья является актуальной во всем мире. Создание новых каталитических систем является одним из базисов для решения данных задач. Поэтому подход, предложенный соискателем, по разработке новых катализаторов на основе металлов триады железа и рутения с использованием сверхсшитого полистирола в качестве носителя для получения лёгких жидких углеводородов находится в русле современных исследований. Это обуславливает актуальность работы, а поставленные задачи способствуют получению важных экспериментальных результатов. Научная новизна и практическая значимость работы не вызывают сомнений, выводы работы отражают полученные автором результаты.

Отзыв содержит **4 замечания**:

1) Из текста автореферата не вполне понятно в каких реакторах был проведён синтез катализаторов и их тестирование в реакции Фишера-Тропша.

2) Автор использует некорректную аббревиатуру метода малоуглового рентгеновского рассеяния (ММУРР), общеупотребительная – МУРР.

3) На стр. 6, в разделе, посвящённом приготовлению катализаторов автор упоминает, что на носитель производится осаждение металлов, оценивает степень осаждения железа. Также, методом РФА было определено содержание металла в катализаторе. При этом, исследование методом РФЭС свежеприготовленного железо-рутениевого образца катализатора показало, что железосодержащая фаза представлена Fe_3O_4 , а Ru-содержащая RuO_2 , $Ru(OH)_2$ и металлическим Ru. В каком виде фазы осаждаются на носитель и какие именно фазы были зафиксированы методом РФА?

4) В таблице 1 приводятся данные по содержанию металлов в катализаторах, определенные методом РФА, с точностью до сотых процента, однако данные по погрешности определения содержания металлов данным методом не представлены. Кроме того, есть вероятность нахождения части металлосодержащих фаз в рентгеноаморфной форме.

5. Отзыв кандидата химических наук, доцента, заведующего кафедрой химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет» **Апарнева Александра Ивановича**

Автор отзыва отмечает, что работа посвящена разработке метода синтеза катализаторов, которые соответствуют современным требованиям и позволяют с высоким выходом получать углеводороды бензиновой фракции в жидкофазном синтезе Фишера-Тропша. Изучение влияния метода синтеза на структурные характеристики и состав катализатора является актуальной задачей при разработке и усовершенствовании каталитических систем для различных процессов. Научная новизна и практическая значимость заключается в разработке метода синтеза катализатора на основе полимерного носителя с использованием субкритической воды. Показано влияние условий синтеза

катализаторов на структуру полимера и текстурные характеристики активной фазы. Соискателем подробно изучено использование синтезированных катализаторов в процессе Фишера-Тропша и предложена математическая модель, в том числе учитывающая ингибирование катализатора. Отмечается, что достоверность научных результатов подтверждается использованием современных физических методов исследований, объёмом экспериментальных данных и корректной их оценкой. Автореферат даёт полное представление о работе и изложен логично.

Отзыв содержит **2 замечания**:

1) Вызывают сомнение значения концентрации металлов, определённые методом РФА и представленные в таблице 1. Обычно точность определения компонентов рентгенодифракционным методом не превышает 1–5%. В связи с этим не ясно, каким образом удалось определить концентрации металлов с точностью до 0,01%?

2) По моему мнению, на с. 11 приведено не совсем удачное выражение: «В соответствии с данными ПЭМ и ММУРР отмечено, что совместное осаждение солей железа и рутения приводит к формированию равномерно распределённых металлосодержащих частиц на поверхности сверхсшитого полистирола ...». Автор, скорее всего, имел в виду осаждение каких-либо соединений из солей соответствующих металлов.

6. Отзыв кандидата химических наук, старшего научного сотрудника отдела исследования катализаторов ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»» (ИК СО РАН) **Ларичева Юрия Васильевича**

Автор отзыва отмечает, что работа посвящена разработке железо-рутениевых катализаторов на сверхсшитом полистироле для синтеза жидких углеводородов в реакции Фишера-Тропша. Несмотря на изученность проблемы, остаются вопросы, связанные с влиянием методов синтеза, состава и структуры катализаторов на формирование основных продуктов реакции. Поэтому тематика исследования является актуальной и имеет высокую научную значимость. Для достижения цели работы – разработки и синтеза моно- и биметаллических катализаторов в среде субкритической воды и исследование их каталитических свойств – был использован широкий спектр различных физико-химических методов исследования, что повышает достоверность полученных результатов. Научная новизна заключается в том, что предложен метод получения моно- и биметаллических катализаторов, нанесённых на сверхсшитый полистирол, с использованием субкритической воды, установлено влияние различных параметров синтеза на показатели качества катализаторов. Проведено исследование процесса синтеза Фишера-Тропша в присутствии катализаторов, проведена оптимизация процесса и определены его кинетические закономерности. Разработанная кинетическая модель процесса учитывает вторичные превращения продуктов и ингибирование катализатора. Практическая значимость работы заключается в разработке эффективных катализаторов, позволяющих повысить выход у/в фракции C₅-C₁₁ в синтезе Фишера-Тропша.

Отзыв содержит **4 замечания**:

1) Из автореферата всё-таки непонятно, в чём причина выбора сверхсшитого полистирола в качестве носителя для катализаторов реакции Фишера-Тропша? В чём его преимущество перед традиционными оксидными носителями?

2) Также осталось не до конца ясным преимущество способа приготовления катализаторов с помощью осаждения из субкритической воды. Так, в выводах говорится о большей стабильности по сравнению с традиционной пропиткой полимерного носителя водными растворами солей, но про другие способы синтеза, например, коллоидный синтез наночастиц оксида железа и рутения, упоминаний нет.

3) В автореферате на стр. 10 написано: «Анализ РФЭ спектров высокого разрешения и данные математического моделирования подуровня Fe 2p и Ru 3d показывают, что в образцах катализаторов железосодержащая фаза представлена в виде Fe₃O₄, рутенийсодержащая фаза представлена RuO₂, Ru(OH)₂ и металлическим Ru.» Я считаю это

некорректным утверждением, поскольку метод РФЭС не позволяет определять кристаллическую структуру вещества, а только лишь определяет валентное состояние элементов на поверхности образца. А это не одно и то же.

4) Касательно дальнейших перспектив работы по устранению ингибирующего влияния воды, мне представляется более перспективным попробовать добавление в реакционную смесь гидрофильных высококипящих растворителей для облегчения вывода накопившейся воды из катализатора в ходе реакции.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой компетентностью в области исследования физико-химических закономерностей органических реакций и математического моделирования химико-технологических процессов, которая подтверждена значительным количеством публикаций и патентов в области экспериментального исследования и практической реализации каталитических процессов промышленной органической химии и дает возможность квалифицированно оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

впервые разработана методика синтеза в условиях субкритической воды рутений-железосодержащих каталитических систем для жидкофазных процессов синтеза Фишера-Тропша, характеризующихся высокой стабильностью и доступностью активных центров;

установлено, что использование биметаллического катализатора, нанесённого на полимерный носитель, синтезированного в условиях субкритической воды, позволяет сохранять высокую селективность продуктов бензиновой фракции (C_5-C_{11}) до 98%, а также сохраняет стабильность в течение минимум 10 последовательных циклов в отличие от аналогичного по составу катализатора, полученного методом пропитки;

предложено математическое описание основных физико-химических закономерностей каталитического жидкофазного синтеза Фишера-Тропша в присутствии разработанного катализатора.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

впервые разработаны теоретические представления о принципах формирования металлосодержащих каталитически активных частиц в мезопорах полимерного носителя в условиях субкритической воды;

впервые предложена гипотеза о механизме и новая математическая модель жидкофазного синтеза Фишера-Тропша с учётом ингибирования катализатора.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны новые катализаторы, обладающие высокой активностью и стабильностью, позволяющие усовершенствовать существующие технологии синтеза Фишера-Тропша для селективного получения жидких углеводородов бензиновой фракции.

Подтверждением практической значимости работы является получение патента Российской Федерации на изобретение № 2745214 «Катализатор синтеза Фишера-Тропша и способ его получения».

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- экспериментальные данные получены на сертифицированном оборудовании, с использованием современных физико-химических методов исследования, апробированных методик анализа, регистрации и обработки данных;
- для обработки экспериментальных данных обоснованно и грамотно использованы современные прикладные компьютерные программы;
- выводы диссертации обоснованы и согласуются с опубликованными экспериментальными данными и современными представлениями о механизмах и кинетике реакций жидкофазного синтеза Фишера-Тропша.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.14. Кинетика и

катализ в части направления исследований: п. 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности», п. 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах», п. 6 «Разработка новых и усовершенствование существующих каталитических процессов и технологий. Макрокинетика. Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов. Нестационарные химические превращения».

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке основных задач исследования; разработке основных экспериментальных методов, математических моделей; проведении экспериментов и обработке их результатов; систематизации и обобщении результатов исследования; их апробации; подготовке публикаций.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева «17» ноября 2022 года, протокол № 8, принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Марковой Марии Евгеньевне.

Присутствовало на заседании 13 членов диссертационного совета, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 5 человек, в том числе в режиме видеоконференции 2 человека.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

«за» – 13,

«против» – нет,

«воздержались» – нет.

Д.х.н. Сапунов В.Н. и д.т.н. Конькова Т.В. присутствовали в режиме видеоконференции.

Председатель диссертационного совета

д.х.н., профессор Р.А. Козловский

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н. М.С. Воронов

Дата «17» ноября 2022 г.

