

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Марковой Марии Евгеньевны на тему «Рутений-железосодержащие катализаторы жидкофазного синтеза Фишера-Тропша», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Актуальность темы диссертационной работы.

При рассмотрении различных трендов развития современного высокотехнологического общества большинство экспертов сходятся во мнении, что в ближайшей и среднесрочной перспективе важнейшую нишу в производстве химической продукции с высокой добавленной стоимостью будут занимать каталитические процессы. Хорошо известно, что затраты на производство промышленных гетерогенных катализаторов, внедренных в производственную цепочку, как правило, составляют малую долю в стоимости целевого продукта. Однако, именно параметры используемых катализаторов (активность, термическая и химическая стабильность, устойчивость к дезактивации, механическая прочность, способность к регенерации и т.п.) определяют эффективность химического процесса, его селективность и экономическую привлекательность. В случае крупнотоннажных процессов, к которым относится жидкофазный синтез Фишера-Тропша (СФТ), роль катализаторов становится принципиальной для создания конкурентоспособной технологии, поскольку даже незначительные в процентном отношении улучшения характеристик катализаторов могут привести к значительной экономии сырья и уменьшению энергетических затрат. Таким образом, разработка и исследование новых активных и стабильных гетерогенных катализаторов СФТ, которые бы обеспечили высокую селективность по отношению к бензиновой фракции является **актуальной и практически значимой темой исследования** с точки зрения перехода к стратегии научно-технологической независимости страны и устойчивого развития общества в целом.

Подходы, использующие особенности вещества в суб- и сверхкритическом (СК) состоянии, позволяют создавать уникальные функциональные материалы, которые сложно, а порой невозможно получить с использованием традиционных подходов. Это же касается и гетерогенных катализаторов. Несмотря на все еще небольшое количество работ, посвященных приготовлению катализаторов с использованием сверхкритических флюидов, которые опубликованы в открытой печати, можно констатировать, что в последнее время наблюдается стремительный рост интереса к использованию сверхкритических сред для синтеза гетерогенных катализаторов, носителей и сорбентов, что также находит свое отражение в приоритетах крупных компаний разработчиков и производителей катализаторов. Это связано с тем, что получаемые катализаторы часто обладают уникальными характеристиками, по сравнению с гетерогенными катализаторами, полученными с использованием традиционных методов синтеза. Рассматривая данное направление важно также понимать, что развитие техники, появление новых материалов и совершенствование инженерных решений приводит к все большей доступности и экономической привлекательности процессов, реализуемых при повышенных температурах и давлениях. Таким образом, сформулированная цель и задачи исследования, которые включают использование субкритической воды для синтеза активных и стабильных

моно- и биметаллических катализаторов и модифицированный сверхсшитый полистирол (СПС), в качестве носителя, имеют **высокую степень новизны** и находятся в русле современных трендов развития в области катализа.

Целью диссертационной работы является разработка и синтез моно- и биметаллических катализаторов в среде субкритической воды и исследование их каталитических свойств в жидкофазном процессе Фишера-Тропша.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Подбор условий и синтез активных, стабильных моно- и биметаллических катализаторов в среде субкритической воды для жидкофазного процесса Фишера-Тропша.

2. Исследование влияния состава и структуры катализаторов на конверсию синтез-газа и выход углеводородов бензиновой фракции.

3. Изучение влияния параметров СФТ на скорость и выход углеводородов C5-C11 и выявление основных кинетических закономерностей.

4. Исследование структуры и состава наиболее активных катализаторов.

5. Выдвижение гипотезы о механизме процесса и математическое моделирование кинетики жидкофазного СФТ в присутствии гетерогенных катализаторов, синтезированных в среде субкритической воды.

Четкая формулировка цели и постановка соответствующих задач позволили соискателю предложить методы и подходы к их решению, оптимизировать план работ. Это принципиально важно, когда речь идет о таком проработанном направлении, как синтез катализаторов СФТ. Более того можно отметить, что выбор именно такого известного процесса, как синтез Фишер-Тропша, позволил провести объективный анализ и критическое сопоставление предложенных методов синтеза катализаторов с известными подходами. В рамках рассматриваемой диссертации выполнен большой объем экспериментальной работы и получен значительный массив данных, который позволил выявить, с одной стороны, корреляции, касающиеся взаимосвязи условий синтез и структуры и свойств катализаторов, а с другой – особенности механизма СФТ при использовании синтезированных катализаторов, что делает данную работу полноценным исследованием в области катализа.

Научная новизна исследования и полученных результатов диссертации Марковой М.Е. заключается в следующем:

- предложены и реализованы экспериментальные методы синтеза моно- и биметаллических Fe, Ru-содержащих катализаторов, нанесенных на полимерный носитель, в качестве которого выступал сверхсшитый полистирол, в условиях субкритической воды;

- определено влияние параметров синтеза катализаторов на состав и структуру активных центров, что позволило провести оптимизацию условий приготовления гетерогенных катализаторов. Показано, что полученные катализаторы характеризуются высокой доступностью каталитически активных центров и стабильностью активной фазы к вымыванию и агрегации;

- изучен механизм протекания жидкофазного процесса СФТ в присутствии синтезированных Fe, Ru-содержащих катализаторов; предложена кинетическая модель процесса получения целевых продуктов, а также ингибирования катализаторов.

Практическая значимость работы.

Полученные в ходе диссертационного исследования результаты могут стать базой для разработки новых технологий синтеза катализаторов для промышленно значимых процессов (Патент РФ № 2745214).

Содержание диссертационной работы и ее завершенность.

Диссертация построена достаточно традиционным образом и состоит из введения, 3 глав и заключения, в котором сформулированы результаты и выводы всей работы, а также перспективы дальнейшей разработки темы. Также в конце каждой главы сформулированы промежуточные выводы по результатам соответствующих разделов.

Диссертационная работа написана логично и легко читается.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, дана общая характеристика структуры работы.

Первая глава диссертации является обзорной. В литературном обзоре наряду с историческими аспектами развития процесса СФТ рассмотрены известные данные о влиянии природы катализатора, его строения и морфологии, размерных характеристик металлсодержащей фазы и особенностей структуры центров на активность катализаторов, а также основные закономерности процесса СФТ с анализом основных химических превращений, происходящих на поверхности катализаторов на основе Fe и Ru. Среди прочего приводятся важные данные о размерном эффекте при использовании катализаторов СФТ, когда уменьшение размера частиц активной фазы менее 6 нм приводит к уменьшению скорости соответствующего процесса. В заключение литературного обзора обсуждаются основные методы синтеза катализаторов СФТ с акцентом на подходы к приготовлению катализаторов с использованием сред в суб- и сверхкритическом (СК) состоянии. При обсуждении метода осаждения в СК антирастворителе некоторое неудовлетворение вызывает отсутствие ссылок на работы отечественных авторов, в которых был разработан оригинальный метод синтеза перспективных высоконаполненных моно- и биметаллических катализаторов путем совместного соосаждения прекурсоров активной фазы и золь оксидов. В целом литературный обзор производит хорошее впечатление, содержит все ключевые сведения, которые необходимы для формулировки актуальных задач в области разработки методов синтеза перспективных катализаторов процесса СФТ.

Вторая глава посвящена описанию метода синтеза катализаторов и методики проведения процесса жидкофазного синтеза Фишера-Тропша с описанием подходов к анализу продуктов реакции. В данной главе описаны также методы исследования и охарактеризования катализаторов, включая рентгенофлуоресцентный и термогравиметрический анализ, ИК-Фурье спектроскопию, включая зондовую спектроскопию, метод определения удельной поверхности и пористости. Кратко отмечен метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Экспериментальная часть написана лаконично, но содержит всю необходимую информацию, которая позволяет сделать однозначный вывод о достоверности полученных результатов.

В третьей главе, которая является основной и по объему, и по содержанию, приводятся экспериментальные данные о влиянии различных параметров синтеза на строение и каталитические свойства катализаторов процесса СФТ при использовании

СПС-СВ в качестве носителя. В частности, подробно рассмотрено влияние температуры, давления на пористую структуру носителя; времени синтеза концентрации минерализатора и природы соли-предшественника на полноту осаждения металла; влияние структурного промотора и концентрации металла на размер частиц активной фазы. Небольшой, но важной частью подраздела, касающегося метода приготовления катализаторов, является исследование стабильности модифицированного полимера в ходе синтеза катализатора.

Далее авторы логично перешли к тестированию катализаторов и установлению наиболее эффективного режима проведения жидкофазного процесса СФТ. Большой объем проведенной экспериментальной работы позволил определить наиболее перспективные катализаторы, в качестве которых, как было показано, могут выступать образцы 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ. В данном контексте обращает на себя внимание высокая стабильность указанного катализатора по сравнению с аналогичным катализатором, полученным традиционным методом пропитки, что может быть связано с существенно меньшим вымыванием активной фазы при использовании СПС, модифицированного в субкритической воде. Как итог, исследования катализаторов и условий проведения процесса позволили сформулировать важные особенности процесса. В частности, было показано, что наличие наблюдаемого индукционного периода связано с частичным восстановлением поверхности активной фазы катализатора, катализаторы подвергаются обратимому ингибированию под действием воды, а наличие рутенийсодержащей фазы приводит к росту селективности по продуктам с более длинной углеродной цепью и снижению количества образующихся олефинов и оксигенатов и др. Сделанные выводы вместе с определением порядка основной реакции по катализатору и частных порядков по СО и Н₂ стали основой для успешного математического описания процесса, что и было отражено в заключении третьей главы.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций.

Достоверность полученных результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается использованием широкого комплекса современных физических и физико-химических методов исследования с применением аттестованных приборов и апробированных методик измерения, обсуждением основных положений работы на научных конференциях и их публикации в рецензируемых научных журналах, на отсутствии противоречий полученных результатов существующим представлениям и теориям протекающих процессов.

Достоверность полученных результатов определяется их квалифицированным сравнением с результатами, полученными различными методами, а также с имеющимися литературными данными о составе и свойствах известных катализаторов СФТ, а также об особенностях процесса при их использовании.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Автором разработан метод синтеза катализаторов нанесенных на сверхсшитый полистирол для жидкофазного синтеза Фишера-Тропша, проведена оптимизация условий синтеза на основании изучения структуры и состава каталитических систем, изучены основные закономерности протекания процесса на поверхности синтезированных катализаторов. Использование полученных результатов позволит решить несколько актуальных проблем:

- выявление корреляции между условиями синтеза катализаторов с использованием субкритических технологий и их структурой,

- увеличение селективности процесса СФТ по отношению к бензиновой фракции.

Замечания и рекомендации по работе:

При прочтении диссертации возник ряд вопросов, которые носят уточняющий характер и не влияют на основные результаты и выводы, сделанные в работе. Некоторые из замечаний можно отнести скорее к пожеланиям на будущее.

1. Сравнительное обсуждение полученных в работе результатов с результатами других авторов было бы более информативно при использовании понятия удельной каталитической активности (каталитической активности, отнесенной к доказанному каталитически активному центру), а также TOF и/или TON.

2. Эксперименты по исследованию катализаторов проводили с использованием автоклавного реактора. Понимая преимущества данного режима и во многом соглашаясь с автором, что для тестирования катализаторов часто легче использовать автоклавный реактор, хотел бы обратить внимание, что при изучении востребованного в промышленности процесса важно переходить к проточному режиму.

3. При прочтении работы возник ряд вопросов по использованию физических методов исследования. В частности, при использовании метода РФЭС для определения валентного состояния каталитически активных наночастиц в ходе химической реакции более логично проводить измерения в режиме *in situ*, поскольку образующиеся в ходе реакции продукты и среда могут изменять состояние каталитически активного центра. Важность данного вопроса подтверждают сами авторы, когда, например, говорят о том, что «Так называемы «индукционный» участок для 10%Co-СПС-СВ и 10%Ni-СПС-СВ может быть связан с активацией катализатора в процессе реакции, обусловленной влиянием компонентов синтез-газа на состав активной фазы» (стр.76).

При использовании метода МУРР авторы использовали сферический форм-фактор, что само по себе требует доказательства. Форм-фактор в принципе можно оценить из анализа функциональной зависимости интенсивности поглощения $I(q)$, где $q=4\pi\sin\theta/\lambda$. Учитывая неоднозначность определения форм-фактора возникает вопрос о точности определения распределения частиц по размерам с использованием только метода МУРР (см., например, рисунок 3.4). Именно поэтому метод МУРР, как правило, применяют в сопоставлении с данными электронной микроскопии (ПЭМ ВР, СЭМ, СТМ и т. п.). В то же время, представленные данные просвечивающей электронной микроскопии малоинформативны и не позволяют сделать однозначный вывод о размерных характеристиках, а данные метода растровой электронной микроскопии высокого разрешения, которые позволяли бы судить о форме частиц активной фазы исследуемых катализаторов, отсутствуют.

4. В работе часто употребляется словосочетание «селективность катализатора», что является жаргоном (стр. 8, стр. 24). С формальной точки зрения более правильно говорить о селективности процесса в присутствии определенных катализаторов.

5. Несмотря на очевидность подавляющего числа сокращений для удобства чтения хорошо было бы включить в работу вынесенный список сокращений, чтобы не искать место, где аббревиатура употребляется впервые.

Работа написана хорошим грамотным научным языком и практически не содержит опечаток и неудачных выражений. Среди небольшого количества подобных ошибок можно отметить следующие неточности.

1. При исследовании роли состава синтез-газа и исходного соотношения водорода и СО авторы обсуждают в тексте (стр. 106) данные для различных соотношений СО:Н₂ (1:1, 1:2, 1:3, 1:4), однако на рисунке указано обратное отношение Н₂/СО.

2. При обсуждении активности катализаторов на странице 81 ошибочно указана ссылка на таблицу 3.2. – следует, видимо, читать «...в таблице 3.10.». Также не очень понятно, что хотел подчеркнуть автор, когда на рисунке 3.1 данные, соответствующие разной температуре обработки образцов, располагал не в порядке возрастания температуры.

3. В предложении на стр. 18 присутствует лишнее слово «увеличению»: «Добавление меди и рутения способствует увеличению **увеличению** дисперсности активной фазы, приводя к увеличению удельной площади поверхности, что в свою очередь приводит к увеличению числа активных центров на поверхности катализатора.», а также лишний союз «и» в предложении на стр.19 «...химических и каталитических **и** свойств»; в предложении на странице 46 пропущен предлог «в»: «...не растворимых сверхкритических флюидах веществ.», а также предлог «с» в предложении на странице 55: «Подобный способ расчета селективности был выбран в связи необходимостью оценки путей превращения углерода.»; опечатка в предложении на стр.116 «...характерно формирование **широкого** распределения по размерам, предположительно бимодальное.».

Приведенные замечания ни в коей мере не снижают значимость результатов, полученных М.Е. Марковой в диссертационной работе, а скорее являются рекомендациями, которые можно использовать в будущем. Научные положения и результаты диссертации обоснованы и хорошо аргументированы. Проведенные исследования характеризуются внутренним единством и логической завершенностью.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.

По тематике исследования, методам, предложенным новым научным положениям, диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ в пунктах: 3. Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности; 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; 6. Разработка новых и усовершенствование существующих каталитических процессов и технологий. Макрокинетика. Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов. Нестационарные химические превращения.

Все основные результаты и выносимые на защиту положения диссертации опубликованы в российских и иностранных журналах, в том числе входящих в международные базы данных WoS и Scopus, а также в сборниках трудов российских и международных конференций, а именно: 8 статей, изданных в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science или Scopus, 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 5 тезисов докладов на конференциях, 1 патент на изобретение. Автореферат правильно и в полном объеме передает содержание диссертации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Марковой М.Е. «Рутений-железосодержащие катализаторы жидкофазного синтеза Фишера-Тропша», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ, представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную самостоятельно на высоком научном уровне на актуальную тему. Диссертационное исследование содержит оригинальные и достоверные результаты, отличающиеся научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и прошла апробацию на профильных конференциях.

Соискатель продемонстрировал умение грамотно использовать экспериментальные и расчетные методы, а также проводить качественное и логически законченное исследование в области катализа и каталитических процессов.

Диссертация Марковой М.Е. на тему «Рутений-железосодержащие катализаторы жидкофазного синтеза Фишера-Тропша» полностью удовлетворяет требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Маркова Мария Евгеньевна, безусловно, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент

Доктор химических наук

(специальность 02.00.04 – Физическая химия),

профессор РАН, заместитель директора по научной работе

Федерального государственного бюджетного

Учреждения науки «Федеральный исследовательский

центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения

Российской академии наук»

«10» октября 2022 г.

Мартьянов Олег Николаевич

Контактный телефон: +7 (383) 3269687, e-mail: oleg@catalysis.ru

Подпись профессора, доктора химических наук О.Н. Мартьянова заверяю

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки

«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения Российской академии наук»

кандидат химических наук

Казakov Максим Олегович

Федеральное государственное

исследовательский центр «

Российской академии наук»

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

Тел.: +7 (383) 3269687, тел./факс: +7 (383) 3309687