

## ОТЗЫВ

официального оппонента Максимова Антона Львовича  
на диссертационную работу Марковой Марии Евгеньевны «Рутений-железосодержащие катализаторы жидкофазного синтеза Фишера-Тропша» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Одним из основных способов переработки альтернативного углеводородного сырья, будь то уголь, метан, диоксид углерода, биосырье, является его превращение в синтез-газ и последующее гидрирование диоксида углерода до кислородсодержащих продуктов или углеводородов. Одним из вариантов такого процесса прямого гидрирования является получение углеводородов с использованием железо-, кобальт-, или рутенийсодержащих катализаторов. Такой процесс в традиционном варианте носит название процесса Фишера-Тропша и используется, как правило, для производства широкой фракции углеводородов. Традиционный подход к проведению синтеза Фишера-Тропша предлагает использование нанесенных или массивных катализаторов в стационарном слое, существенно реже используются другие варианты процесса, в частности сларри процесс в трехфазных условиях газ- дисперсионная среда - катализатор. При этом важным является регулирование селективности процесса за счет создания новых типов катализаторов, позволяющих существенно облегчать состав получаемых продуктов с получением бензиновых фракций. Такой вариант процесса может оказаться полезным для переработки попутного нефтяного газа. При этом использование новых носителей, в том числе и обладающих способностью к донорному взаимодействию с активной фазой, может позволить получить систем с высокой активностью.

Вышеизложенное и позволяет утверждать, что диссертационная работа Марковой Марии Евгеньевны, целью которой является синтез новых каталитических систем для гидрирования СО до углеводородов в трехфазных условиях на основе сверхсшитого полистирола из сверхкритической воды, выполнена на актуальную тематику. В

качестве катализаторов использованы системы, содержащие никель, кобальт, железо; основное внимание уделено катализатору, включающему в себя соединения железа и рутения одновременно. Цель и задачи, сформулированные автором диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 1.4.14 Кинетика и катализ.

Представленная диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованных литературных источников (220 наименований) и трех приложений. Объем работы составляет 171 страница, включая 72 рисунка, 30 таблиц.

В первой главе автором проведен анализ существующих в настоящее время процессов и катализаторов получения углеводородов из синтез-газа по Фишеру-Тропшу.

Во второй главе диссертации представлено описание методологии исследования, методов синтеза катализаторов, методик проведения каталитических экспериментов, физико-химических методов исследования катализаторов, сырья и продуктов реакции.

В третьей главе представлены результаты исследования катализаторов, получаемых на основе сверхсшитого полистирола, данные по активности синтезированных систем в трехфазных условиях в гидрировании монооксида углерода, приведена формальная кинетическая модель процесса в условиях проведения реакции.

Основные научные результаты представленной диссертационной работы, определяющие её новизну, состоят в следующем

1. Предложен новый способ синтеза катализаторов, в которых наночастицы активной фазы распределены в сверхсшитом полистироле и которые получают при использовании субкритической воды. Метод реализован как для моно- так и биметаллических систем. Показано, что такой подход позволяет существенно увеличить стабильность диспергированных на носителе наночастиц металлов и, как следствие, активной фазы для процесса Фишера-Тропша.



2. На основании изучения серии систем на основе кобальта, никеля, железа и систем, модифицированных рутением, предложен активный катализатор, формирующийся в реакционной среде в трехфазных условиях из предшественника, содержащего 2% железа и 1% рутения, нанесенных в виде оксидов на сверхсшитый полистирол из субкритической воды. Показано, что катализатор обеспечивает образование C5-C11 алканов с высокой селективностью и может быть использован многократно без потери активности после дегидратации поверхности. Показано, что в предшественники катализатора рутений и железо распределены равномерно. Установлено, что катализаторы в условиях процесса в трехфазной системе обратимо дезактивируются из-за образования воды, сорбирующейся на катализаторе и блокирующей активные центры.

3. В результате проведенных экспериментов для указанного катализатора подобраны оптимальные условия, обеспечивающие получение максимальной доли углеводородов бензинового ряда (200 °С, общее давление синтез-газа – 2,0 МПа, соотношение СО: катализатор – 252 моль СО/моль Me, соотношение СО:Н<sub>2</sub> – 1:4).

4. Предложена математическая модель образования углеводородов в присутствии синтезированных катализаторов, описывающая экспериментальные зависимости превращения монооксида углерода и водорода, а также процесс накопления продуктов во времени.

Все указанные результаты являются новыми и получены с использованием современных физико-химических методов анализа и полностью обоснованы. Результаты диссертационной работы прошли апробацию на всероссийских научных конференциях и симпозиумах. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, включенных в международную базу данных Web of Science, и/или Scopus.

В целом диссертационная работа, несомненно, представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, хотя и не свободна от недостатков. Оппонент имеет замечания и дополнения по работе, которые

требуют прояснения, дополнительной интерпретации или уточнением результатов:

- 1) Процесс, который исследуется в работе не совсем корректно называть синтезом Фишера-Тропша в межфазных условиях, любой процесс Фишера-Тропша протекает на межфазной границе (например газ-твердое вещество). Речь должна идти о трехфазном синтезе Фишера-Тропша в сларри-режиме.
- 2) Не понятно, почему авторы в литературном обзоре проигнорировали работы по использованию систем на основе кобальта и железа в сларри-реакторах в трехфазном режиме. Эти работы велись под руководством академика С. Н. Хаджиева группой М. В. Куликовой в ИНХС РАН на протяжении 15 лет и в них использованы в том числе системы на основе железа и кобальта, синтезированные с применением полистирола. Такой избирательный подход, в том числе и в отношении русскоязычных публикаций, кажется странным.
- 3) Авторы везде говорят о синтезированных катализаторах, имея дело по сути с предшественниками реальный активных каталитических систем. Так для никеля и кобальта речь должна идти о сочетании металла в нулевой степени окисления с частично заряженными ионами (как правило носят название дельта –кобальта – но никак не  $Co^{2+}$ ), для железа - о карбидных фазах различных видов. Сами авторы наблюдали восстановление металлсодержащей фазы для никеля и кобальта, катализаторы содержащие рутений и железо после реакции не были изучены подробно. А данные, полученные в этом случае представляли особый интерес для описания активности
- 4) Имело бы смысл объяснить роль железосодержащей фазы и рутения в наиболее интересном из полученных катализаторов. Если традиционные железосодержащие катализаторы характеризуются сравнительно небольшим показателем альфа и большой долей легких олефинов, то рутениевые катализаторы должны давать



высокомолекулярные парафины. В исследовании же показано, что в продуктах образуется немного олефинов и молекулярная масса углеводородов сравнительно невелика – этот факт требует отдельного тщательного объяснения.

- 5) Также требует особого объяснения характеристики молекулярно-массового распределения. Построенные в логарифмических координатах  $\ln (W/n) - n$  они как правило дают прямые с отрицательным углом наклона, но никак не ломанные кривые, которые фигурируют в работе (рис. 3.13, 3.24, 3.26, 3.28). Неясно, каковы причины наличия такого распределения. Кроме того, имело бы смысл привести распределение продуктов C5-C11 отдельно и сравнить такое распределение с классическим процессом Фишера-Тропша на железосодержащих катализаторах.
- 6) Хотелось бы получить объяснение, каким образом построенные кинетические кривые накопления продуктов C5-C11 в координатах  $R_kPa$ - время. Что такое в данном случае давление, которое фигурирует и на кривых, и в кинетической формальной модели.
- 7) Есть большое число недочетов, связанных с точностью результатов – часто приводятся цифры до второго знака после запятой, причем отсутствует статистическая обработка данных и не ясно, сколько цифр в этом случае действительно значимых. Некоторые различия кажутся в пределах ошибки. Так, при обсуждении синтеза указано, «увеличение времени синтеза с 5 до 15 минут позволяет более полно осадить железо на полимерный носитель (содержание железа в катализаторе увеличивается от 9,75 до 9,96 масс. %)». Но насколько значима разница в 0.2%? Т
- 8) В работе имеются недостатки, связанные со стилем изложения. Например, нет термина «селективность образуемых продуктов». Есть либо селективность по продуктам, либо селективность образования продуктов.

Указанные недостатки не влияют на положительную оценку работы как законченного научного исследования, которое включает в себя обширные и подробные экспериментальные данные, которые могут быть использованы для дальнейшего развития процессов гидрирования монооксида углерода до углеводородов. Автореферат и публикации в рецензируемых журналах, полностью отражают содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы. Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Исходя из вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Марковой Марии Евгеньевны как по актуальности и научной новизне, так и поставленным задачам, предложенным и реализованным подходам к их решению, является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на требуемом научном уровне, отвечает паспорту специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ». Диссертация 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 N1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук.

Официальный оппонент,  
доктор химических наук (02.00.13 – Нефтехимия),  
член-корреспондент РАН,  
федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева  
Российской академии наук, директор

119991 г. Москва, ул. Ленинский проспект  
+7 (495) 955 42 01  
[director@ips.ac.ru](mailto:director@ips.ac.ru)



Максимов Антон Львович  
27.10.2022