



САМАРСКИЙ  
ПОЛИТЕХ  
Опорный университет

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Самарский государственный  
технический университет»  
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

ул. Молодогвардейская, 244,  
гл. корпус, г. Самара, 443100  
Тел.: (846) 278-43-11, факс (846) 278-44-00  
E-mail: [rector@samgtu.ru](mailto:rector@samgtu.ru)  
ОКПО 02068396, ОГРН 1026301167683,  
ИНН 6315800040, КПП 631601001

УТВЕРЖДАЮ

Ивановский проректор-проректор по  
работе ФГБОУ ВО  
Самарский государственный  
технический университет», доктор  
технических наук, профессор  
М.В. Ненашев  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г

25.10.2022 № 01.12.05/3262

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Последние десятилетия исследования в области химии и химической технологии направлены на расширение и поиск альтернативных сырьевых источников, включая биомассу и продукты ее переработки. Одним из таких направлений является каталитический синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub>. Синтез жидких углеводородов из синтез-газа по методу Фишера-Тропша (СФТ) является широко известным процессом. За последние 100 лет СФТ получил промышленное внедрение на заводах по переработке угля и природного газа: Rurchemi (1935 г.), Hydrocol-1 (1950 г.), Sasol (1950 г.), Kellogg Synthol, Rheinpreuben-Koppers (1953 г.), Sasol-2, Sasol-3, Mossgas, Shell (1973 г.), Oryx, PearlGTL (2006 г.).

Не смотря на значительное количество исследований, основной проблемой СФТ остается создание катализаторов, позволяющих с высокой селективностью получать углеводороды заданной структуры, поэтому разработка и синтез катализаторов СФТ, проявляющих высокую активность и стабильность работы, и обеспечивающих высокую селективность процесса к формированию целевых продуктов, является актуальной научно-практической задачей.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских проектов, поддержанных Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проект 17-08-00609) и Фондом

Вход. № 04274  
«02» 11 2022 г  
подпись

содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проекты СТАРТ 3009ГС1/45271 и УМНИК 39ГУ/2020). С учетом вышеизложенного, тема диссертационной работы М.Е. Марковой представляется актуальной.

**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**:

- подбор условий и синтез активных, стабильных моно- и биметаллических катализаторов в среде субкритической воды для жидкофазного процесса Фишера-Тропша.
- исследование влияния состава и структуры катализаторов на конверсию синтез-газа и выход углеводородов бензиновой фракции.
- изучение влияния параметров СФТ на скорость и выход углеводородов  $C_5-C_{11}$  и выявление основных кинетических закономерностей.
- исследование структуры и состава наиболее активных катализаторов.
- выдвижение гипотезы о механизме процесса и математическое моделирование кинетики жидкофазного СФТ в присутствии гетерогенных катализаторов, синтезированных в среде субкритической воды.

**Научная новизна исследования и полученных результатов** диссертации Марковой М.Е.:

- впервые установлено, что метод синтеза моно- и биметаллических катализаторов с использованием субкритической воды и сверхсшитого полистирола в качестве носителя позволяет получать каталитические системы с высокой устойчивостью частиц активной фазы к вымыванию и агрегации;
- впервые определено влияние параметров синтеза катализаторов на состав и структуру активной фазы и выбраны оптимальные условия, позволяющие получать катализаторы с высокой доступностью активных центров;
- выявлены основные закономерности и сформулированы принципы протекания жидкофазного СФТ в присутствии синтезированных в среде субкритической воды гетерогенных катализаторов;
- предложены гипотеза о механизме протекания жидкофазного процесса СФТ в присутствии синтезированных Fe, Ru-содержащих катализаторов и кинетическая модель процесса с учетом ингибирования катализаторов.

**Практическая значимость работы.**

Полученные в ходе исследования результаты позволят усовершенствовать существующие технологии СФТ с целью повышения выхода углеводородов бензиновой фракции, а также сформировать новые научно-практические подходы к синтезу гетерогенных катализаторов.

## **Содержание диссертационной работы и ее завершенность.**

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы, содержащего 220 литературных источников. Объем диссертации составляет 171 страницу, включая 72 рисунка, 19 формул и 30 таблиц. Работа имеет логичную и последовательную структуру и является завершенным исследованием. В конце каждой главы сформулированы промежуточные выводы.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, определена степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены методология и методы исследования, обозначены основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна, степень достоверности, научная и практическая значимость полученных результатов, дана общая характеристика структуры работы.

**Первая глава** диссертации представляет собой обзор литературных источников по теме исследования. В литературном обзоре рассмотрены исторические аспекты СФТ, данные о влиянии природы активной фазы катализатора, промоторов, носителей, а также морфологии катализатора и размера частиц активной фазы на процесс СФТ. Проведен анализ данных по превращению реагентов, промежуточных частиц и продуктов на поверхности катализаторов на основе Fe и Ru. Рассмотрены основные механизмы процесса и варианты его технологической реализации. В литературном обзоре рассматриваются основные методы синтеза катализаторов СФТ, а также подходы к синтезу катализаторов с использованием суб- и сверхкритических технологий. В заключение литературного обзора приведены основные выводы, выявляющие проблемы и пробелы существующих исследований в области СФТ.

**Вторая глава** содержит описание методов и методик, а также материалов, используемых в работе. В данной главе приведены методики синтеза катализаторов, проведения процесса жидкофазного синтеза Фишера-Тропша, анализа реакционной смеси, методики исследования состава, структуры и морфологии катализаторов (рентгенофлуоресцентный анализ, термогравиметрический анализ, ИК-Фурье спектроскопия, ИК-спектроскопия диффузного отражения адсорбции СО, низкотемпературной адсорбции азота, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной спектроскопии, хемосорбции СО и Н<sub>2</sub>). Спектр используемых методов исследования позволяет сделать вывод о высокой достоверности полученных результатов и завершенности научного исследования с экспериментальной точки зрения.

**В третьей главе** приводятся экспериментальные данные о влиянии условий синтеза катализаторов (температуры, давления, времени синтеза, концентрации минерализатора, природы предшественника металла и структурного промотора) на пористость носителя и полученных катализаторов, полноту осаждения металла, размер частиц активной фазы. Показано, что используемые условия синтеза не приводят к деструкции полимерного носителя и, следовательно, показана применимость предлагаемого метода к формированию каталитических систем, с использованием сверхсшитых полимеров.

Обсуждены данные по тестированию моно- и биметаллических катализаторов, синтезированных в среде субкритической воды, в жидкофазном СФТ. Показано наличие индукционного периода, связанного с формированием активных центров кобальт- и никельсодержащих катализаторов под действием компонентов синтез-газа, а именно, с частичным восстановлением поверхности активной фазы катализатора. Экспериментально

обосновано торможение процесса после 6 часов, связанное с обратимым ингибированием каталитически активных центров молекулами воды. Выявлены первичные закономерности протекания жидкофазного СФТ на поверхности синтезированных катализаторов. Определено влияние металла-катализатора на состав получаемых продуктов, показано, что продукты подвергаются вторичным превращениям.

Кинетические закономерности СФТ изучались по классической схеме. Для исследования макрокинетики процесса СФТ в присутствии катализатора, показавшего наибольшую эффективность, установлено влияние внутри- и внешнедиффузионных торможений на скорость гидрирования СО и селективность процесса. Показано, что диффузионное торможение не оказывает влияния на механизм образования продуктов СФТ. Далее исследовано влияние температуры, общего давления и состава синтез-газа на процесс СФТ и на селективность к образованию углеводородных продуктов. Определены частные порядки основной реакции по катализатору и реагентам. Обосновано, что наличие рутений содержащего компонента в составе активной фазы приводит к росту селективности по продуктам с более длинной углеродной цепью.

Приведены результаты физических и физико-химических методов исследования текстурных характеристик рутений-железосодержащего катализатора. Показаны состав, структура и морфология катализатора, проявившего наибольшую активность в жидкофазном СФТ. Доказана преимущественность хемосорбции СО перед  $H_2$  и обоснована необходимость увеличения содержания водорода в составе синтез-газа.

Полученные экспериментальные результаты позволили предложить математическую модель кинетики жидкофазного СФТ в присутствии катализаторов, синтезированных в субкритической воде. Приведенная модель учитывает процессы активации катализатора, обратимое ингибирование водой, вторичные превращения продуктов СФТ, и описывает кинетические кривые с высокой степенью аппроксимации.

Дополнительно обсуждается влияние концентрации железа в биметаллическом катализаторе на процесс жидкофазного СФТ. Проведено сравнение действия предложенного катализатора с аналогичной системой, полученной методом пропитки. Показана стабильность активности предложенного катализатора по сравнению с катализатором, полученным методом пропитки.

В конце главы на основании полученных экспериментальных данных по изучению кинетики процесса и состава катализаторов предложена гипотеза о механизме жидкофазного СФТ, учитывающая природу металла-катализатора, вторичные процессы и ингибирование.

**В заключении** сформулированы результаты и выводы всей работы, а также перспективы дальнейшей разработки темы.

#### **Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций**

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием 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. Представленные

экспериментальные данные и сформулированные выводы не противоречат существующим представлениям и теориям процесса СФТ.

### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

В диссертационной работе предложен метод синтеза нанесенных катализаторов жидкофазного СФТ с использованием субкритической воды, определены оптимальные условия синтеза, выявлены основные закономерности по влиянию условий на состав и структуру катализаторов. Полученные результаты могут стать научно-практической базой для разработки новых катализаторов для различных процессов. Изучены кинетические закономерности протекания жидкофазного СФТ на поверхности синтезированных катализаторов, что позволит повысить эффективность процесса.

### **Замечания и рекомендации по работе:**

1. В тексте диссертации отсутствует методика определения парциальных давлений исходных реагентов. При этом, вся обработка результатов основана на их значениях.
2. Автор утверждает об «...увеличении расходования водорода по сравнению с СО на последних часах эксперимента», для иллюстрации чего, приводит рисунки 3.8 и 3.9 (стр. 75-76). Но на данных рисунках подобного поведения системы не видно.
3. В тексте диссертации встречаются некорректные формулировки общепринятых параметров. К примеру, «Относительная скорость конверсии» (стр. 82).
4. В работе не обсуждается выбор прекурсоров металлов
5. Контролировалось ли содержание в исходной реакционной смеси паров воды? Как содержание воды влияло на активность каталитической системы и селективность процесса?
6. В качестве растворителя в работе выбран додекан. Чем объясняется такой выбор?

Приведенные замечания не снижают значимость результатов и носят рекомендательный характер. Представленная диссертационная работа отличается логичностью и представляет собой завершённое научное исследование, выполненное на современном научно-техническом уровне.

### **Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.**

Основные результаты и выносимые на защиту положения диссертации опубликованы в 8 статьях, в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science или Scopus, 2 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, 5 тезисах докладов на конференциях, 1 патенте на изобретение. Автореферат в полном объеме отражает основное содержание работы и достигнутые результаты.

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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Марковой М.Е. на тему «Рутений-железосодержащие катализаторы жидкофазного синтеза Фишера-Тропша», представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную самостоятельно на высоком научном уровне на актуальную тему, в которой получены новые и важные сведения о возможности получения эффективных и стабильных катализаторов с использованием субкритических технологий.

Соискатель продемонстрировал умение проводить качественное и логически завершённое исследование в области катализа и каталитических процессов с использованием экспериментальных и расчетных методов.

Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты отличаются научной новизной и практической значимостью, а также в полной мере отражены в публикациях и прошли апробацию на профильных конференциях.

Диссертация Марковой М.Е. на тему «Рутений-железосодержащие катализаторы жидкофазного синтеза Фишера-Тропша» соответствует 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 **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры ТОНХС, протокол № 2 от «14» 10 2022 г.

Профессор кафедры  
«Технология органического и  
нефтехимического синтеза» ФГБОУ «СамГТУ»  
доктор химических наук (02.00.04), профессор  
Тел. 8 (846) 333-52-55 E-mail: [kinterm@samgtu.ru](mailto:kinterm@samgtu.ru)

Леванова  
Светлана Васильевна

Доцент кафедры  
«Технология органического и  
нефтехимического синтеза» ФГБОУ «СамГТУ»  
кандидат химических наук  
Тел. 8 (846) 333-52-55 E-mail: [kinterm@samgtu.ru](mailto:kinterm@samgtu.ru)



Сафронов  
Сергей Петрович

Подписи С.В. Левановой и С.П. Саф  
Ученый секретарь ФГБОУ «СамГТУ»

Ю.А. Малиновская

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ») 443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Тел.: (846) 278-43-11, факс (846) 278-44-00 E-mail: [rector@samgtu.ru](mailto:rector@samgtu.ru)