

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук

Асалиевой Екатерины Юрьевны на тему:

«Кобальт-алюминий-цеолитные композиции и их каталитические свойства в реакции Фишера–Тропша»

по специальностям 1.4.12. Нефтехимия, 1.4.1. Неорганическая химия.

Актуальность темы диссертации обоснована потребностью в создании альтернативных нефти источников жидких и твердых углеводородов. Одним из таких источников может являться синтез Фишера – Тропша (СФТ), базирующийся, прежде всего, на продуктах конверсии метана – наиболее доступного в наше время сырья. Необходимостью совершенствования технологии СФТ обусловлена и актуальность разработки новых высокопроизводительных и высоко-селективных катализаторов, позволяющих получать жидкие углеводороды с требуемым для конкретных целей молекулярно-массовым распределением. Однако повышение активности каталитической системы приводит в условиях высоко экзотермичного СФТ к местным перегревам, следствием чего оказываются снижение селективности, закоксовывание и даже разрушение катализатора. Таким образом, работа Е.Ю. Асалиевой, посвященная ускорению теплоотвода в зерне катализатора за счет введения теплопроводящей добавки и созданию развитой системы пор, является актуальной.

Обоснованность положений, выносимых на защиту, научных выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, определяются обширным и хорошо систематизированным экспериментальным материалом, полученным с помощью современных методов исследования, непротиворечивой интерпретацией полученных данных и согласованностью результатов работы автора со сведениями из известных литературных источников. Работа обсуждалась на ряде внутренних и международных конференций, широко публиковалась в печати,

что способствовало обоснованию представленных Е.Ю. Асалиевой материалов диссертационного исследования.

Достоверность и новизна полученных результатов. Впервые разработаны новые методики приготовления композитов «кобальт-алюминий-цеолит». Впервые проведено сравнительное исследование систем «кобальт-алюминий-цеолит», активных в СФТ, и содержащих металлический алюминий, цеолиты различных типов (Beta, Y, Mordenite, ZSM-5) и отличающихся способом введения кобальтсодержащего компонента. Проведено сравнение способов введения кобальтового активного компонента в виде скелетного металла и оксидной фазы. Впервые комплексно изучены фазовый состав, структура, физико-химические и каталитические свойства таких композитов. Показана их эффективность в синтезе наиболее востребованных углеводородов C_{5+} из смеси монооксида углерода и водорода. Установлены связи между составом, структурой и каталитическими свойствами кобальт-алюминий-цеолитных систем.

Представленные в работе результаты получены с использованием современных физико-химических методов и хорошо отработанных экспериментальных методик. Достоверность полученных результатов подтверждается также их высокой воспроизводимостью и многократными каталитическими испытаниями. Этим обусловлена и практическая значимость работы. Впервые установлен диапазон термической устойчивости композитных кобальт-алюминий-цеолитных систем в условиях активации катализатора и последующего СФТ. Показано и обосновано формирование в катализаторах сквозных транспортных пор, обеспечивающих эффективные массообмен и теплосъем при высокой производительности композита.

Полученные в экспериментах данные были применены на практике при постановке фабричного производства промышленных катализаторов синтеза Фишера–Тропша в ООО ИНФРА.

Характеристика диссертации и ее краткое содержание. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части,

обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 151 странице машинописного текста, содержит 46 таблиц и 32 рисунка. Приложение содержит 16 таблиц. Библиографический список содержит 251 наименование.

Во введении автор показывает необходимость совершенствования катализаторов СФТ, представляет наиболее существенные проблемы в этой области и предлагает собственные пути их решения. На основе такого рассмотрения формулируются цели и задачи диссертационного исследования. Здесь же автор представляет актуальность, научную новизну и практическую ценность своей работы.

В обширном обзоре литературы подробно рассматриваются и современные, и исторически важные представления о катализе СФТ, необходимость создания и совершенствования композитных каталитических систем для этой реакции. Описываются наиболее важные достижения других исследователей в этой области и возможности дальнейшего улучшения каталитических и теплоотводящих свойств катализаторов.

Вторая глава посвящена экспериментальной части работы, в которой описаны использованные реактивы и материалы, лабораторная установка для испытаний катализаторов, методики получения каталитических систем и исследования их состава и структуры, аналитические и расчетные методики, как новейшие, так и проверенные временем традиционные. Описания достаточно подробны, чтобы сделать вывод о воспроизводимости и достоверности полученных результатов, а также для независимой их проверки в других лабораториях.

В третьей главе происходит обсуждение полученных результатов по приготовлению и физико-химическим свойствам полученных композитов, особое внимание уделяется композитам на основе цеолита ВЕТА, показавшему наиболее перспективные данные. Применяется комплекс современных методов исследования химического состава, структуры и текстуры синтезированных композитов, который позволяет объяснить поведение катализатора и молекулярно-

массовое распределение продуктов с расчетом параметров уравнения Флори. Обсуждение завершается сравнением каталитических свойств композитов разных групп и выбором лучших из них.

В целом, работа оставляет хорошее впечатление, написана грамотным языком, выводы по работе и компетентность автора не вызывают сомнений, но к ней есть вопросы и замечания.

1. С. 50 и далее в методической части. Каким образом устанавливали, что порошки бёмита и цеолита получились однородными? Оценивали ли это только визуально или проводили определение их гранулометрического состава?

2. Каким образом формовали гранулы определенного размера из экструдатов после прокаливания?

3. Если сравнивать характеристики цеолитов до и после прокаливания при 450 °С, видно, что только у цеолита Y возросла удельная поверхность (с. 45 и 47, соответственно). Есть ли какие-нибудь объяснения этому факту?

4. С. 61. Исследования методом ТГА автор проводит в окислительной атмосфере (в воздухе). При этом делается вывод о поведении каталитической системы в реакторе синтеза Фишера – Тропша (с. 79), в котором атмосфера восстановительная.

5. С. 61. Зачем результаты измерения прочности в Н/гранула переводили в кГ/гранула? Оба показателя не зависят от площади поверхности гранулы.

6. Для многих катализаторов конверсия СО проходит через максимум с ростом объемной скорости (например, рис. 3.21 на с. 101). Если реакция протекает или только в диффузионной, или только в кинетической области, конверсия должна только снижаться при уменьшении времени пребывания в аппарате. Видимо, в данном случае имеет место переход между диффузионной (при низких) и кинетической (высоких скоростях потока) областями. А объяснение автора прохождения через максимум производительности особенностями массо- и теплопереноса не является исчерпывающим. Для сложных реакций (обычно последовательных) это обычное явление и без привлечения таких факторов.

7. Замечание по автореферату. В комментариях к табл. 3 (с. 18) следовало бы указать, что за величины K_{CO} , $S_{C_{5+}}$, $S_{C_{H_4}}$, $S_{C_2-C_4}$ и S_{CO_2} . В диссертации это есть, но не все читают и то, и другое.

8. Общее замечание. Очень подробно изучены и описаны катализаторы как объекты неорганической химии. Однако меньше внимания уделено их применению и обсуждению результатов в самом синтезе Фишера – Тропша. Автором получен огромный массив экспериментальных данных, которые она почти не связывает с возможной шейп-селективностью катализаторов или их льюисовской и бренстедовской кислотностью. Например, следовало бы ожидать максимального выхода изомерных углеводородов при возрастании кислотности, при более узких порах можно ожидать линейные парафины и т.д. Кроме протоколов каталитических испытаний, стоило бы привести хотя бы принципиальную схему экспериментальной установки.

Несмотря на сделанные замечания, научная и практическая ценность работы очевидна.

Диссертация Асалиевой Екатерины Юрьевны является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с проблемой повышения механической и термической стойкости катализатора СФТ, при этом обеспечивающего высокую скорость и селективность процесса, которые были решены в ходе проводимого исследования, несомненно, имеют большое значение для развития нефтехимии и неорганической химии.

Диссертация «Кобальт-алюминий-цеолитные композиции и их каталитические свойства в реакции Фишера–Тропша» Асалиевой Екатерины Юрьевны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспортам специальностей 1.4.12. Нефтехимия, 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, и оформлена согласно требованиям По-

ложения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Асалиева Екатерина Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.12. Нефтехимия, 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,

профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Факультета нефтегазохимии и полимерных материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Бухаркина Татьяна Владимировна

Дата 06.12.2023 г.

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7 (499) 978-88-12, рабочий e-mail: bukharkina.t.v@muctr.ru;

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.15 - Кинетика и катализ

Адрес места работы:

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов,

+7 (499) 978-88-12, e-mail: bukharkina.t.v@muctr.ru;

Подпись сотрудника РХТУ имени Д.И. Менделеева Бухаркиной Т.В. удостоверяю:

Начальник учебного управления

Мирошников В.С.