

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

Несмотря на то, что синтез Фишера-Тропша известен уже почти 100 лет, его актуальность и востребованность в настоящее время значительно усиливаются в связи с увеличением цен на нефть и огромными запасами угля и «нетрадиционных» источников газа, которые могли бы быть эффективно использованы для получения жидких топлив. Основной стадией синтеза Фишера-Тропша является каталитическая конверсия водорода и СО в различные углеводороды, которые затем можно достаточно легко преобразовать как в моторные топлива, так и в и другие коммерчески важные химические продукты. При этом синтез Фишера-Тропша может быть отнесен к экологически чистому методу получения топлив, поскольку получаемые углеводороды практически не содержат серы и примесей тяжелых металлов. На сегодняшний день достаточно много научных групп занимаются исследованием синтеза Фишера-Тропша, однако, механизм данного процесса и параметры, влияющие на селективность образования тех или иных продуктов, все еще полностью не установлены. В отличие от многих реакций, синтез Фишера-Тропша преобразует два простейших соединения в большой набор продуктов, состоящих преимущественно из алкенов и алканов, с незначительными количествами побочных соединений, в том числе и кислородсодержащих. Распределение продуктов, в первую очередь, зависит от выбора катализатора, природы носителя, температуры реакции и других факторов, а селективность данного процесса является ключевой проблемой как в современной нефтехимии, так и

для гетерогенного катализа. Поэтому работа Асалиевой Екатерины Юрьевны, посвящённая разработке новых каталитических систем синтеза Фишера-Тропша и исследованию влияния физико-химических свойств активных центров получаемых катализаторов на их активность и селективность, является весьма актуальной.

Научная новизна работы заключается в разработке новых методик приготовления композитов кобальт-алюминий-цеолит, отличающихся как типом используемого цеолита, так и способом введения активного компонента. В диссертационной работе впервые комплексно изучены фазовый состав, структура, физико-химические и каталитические свойства таких композитов. Показана их эффективность в синтезе углеводородов C_{5+} из CO и H_2 . Установлены взаимосвязи между структурой и каталитическими свойствами кобальт-алюминий-цеолитных систем. В работе было показано, что каталитические свойства синтезированных композитов определяются формированием кластеров кобальтсодержащей фазы оптимального размера. Цеолит в составе полученных катализаторов является их неотъемлемой частью и оказывает существенное влияние на состав образующихся углеводородов C_{5+} . Высокие показатели активности в синтезе жидких углеводородов C_{5+} достигаются благодаря формированию в композите оптимальных условий для тепло- и массопереноса, что обеспечивается сочетанием наличия сквозных транспортных пор и теплопроводящего каркаса, образованного частицами металлического алюминия, и кластеров кобальтсодержащей фазы оптимального размера.

Для промышленной реализации в работе предложен и экспериментально испытан композитный катализатор, содержащий в составе цеолит HBeta, катализатор подтвердил свою высокую эффективность в синтезе жидких углеводородов в одну стадию из CO и H_2 .

Отдельно необходимо отметить большое количество методов физико-химического анализа, использованных для решения задач, поставленных в диссертационной работе.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1) По методике проведения эксперимента:

- указано, что в качестве внутреннего стандарта использовали примесь азота, однако, изменение концентрации которого не учитывается в формулах расчета конверсии CO и селективности образования углеводородов.
- при анализе газообразных продуктов углеводородов C₁-C₄ методом газ-адсорбционной хроматографии, наблюдалось ли наличие более тяжелых углеводородов? Или удавалось их полностью сконденсировать?
- из-за схожести теплоемкостей водорода и гелия, зачастую, при определении концентрации водорода на детекторе по теплопроводности используют аргон в качестве газа-носителя, а не гелия.
- в методике не описано как рассчитывался материальный баланс процесса, при том, что продукты отбирались в газовой и жидкой фазах. Какова была точность эксперимента?

2) Как можно объяснить разные величины коэффициента вероятности роста цепи α для одинаковых значений содержания фракции C₁₉₊ в составе образующихся углеводородов?

3) «На микрофотографиях хорошо различимы мезопоры». На микрофотографиях с такой областью видимости (около 30 мкм) невозможно различить мезопоры (по Дубинину их диаметр 2–50 нм).

Перечисленные выше замечания носят рекомендательный характер и не влияют на положительную оценку представленной диссертационной работы и не ставят под сомнения основные результаты и выводы соискателя ученой степени.

Диссертация Асалиевой Екатерины Юрьевны является законченной научно-квалификационной работой, степень достоверности полученных результатов не вызывает сомнений. Задачи, связанные с разработкой и исследованием параметров и показателей новых композитных катализаторов, которые были решены в ходе проводимого исследования, несомненно, имеют важное 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 Положения 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:

кандидат химических наук,

старший научный сотрудник лаборатории окисления углеводородов отдела специальных материалов и технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Никитин Алексей Витальевич

Дата: 06.12.2023

Контактные данные:

Рабочий тел.: 8(495)939-72-87, рабочий e-mail: ni_kit_in@rambler.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.15 – Кинетика и катализ

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Отдел специальных материалов и технологий

Телефон: 8(495)939-72-87,

e-mail: ni_kit_in@rambler.ru

Подпись сотрудника ФГБУН ФИЦ ХФ РАН Никитина А.В. удостоверяю:

Ученый секретарь,
кандидат физико-математических наук

М.Н. Ларичев