

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Екатерины Юрьевны Асалиевой «Кобальт-алюминий-цеолитные композиции и их каталитические свойства в реакции Фишера-Тропша», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.12. Нефтехимия и 1.4.1. Неорганическая химия

Несмотря на то, что процесс Фишера-Тропша (ФТ) позволяет использовать в качестве сырья для получения синтетических топлив самые разнообразные углеродсодержащие материалы – уголь, природный газ, биомассу и даже мусор, а продукт не содержит серы, в настоящее время синтез ФТ в промышленности почти не реализован. Это обусловлено низкой конкурентоспособностью заводов ФТ по сравнению с нефтеперерабатывающими предприятиями. Тем не менее, по мере удорожания нефти и развития технологии ФТ экономические показатели этих технологий начинают сближаться. В особенности это касается четвертого поколения процесса ФТ, в котором используются полифункциональные катализаторы и оптимизированные конструкции реактора, а сырьём является природный газ.

Диссертация Е.Ю. Асалиевой как раз и посвящена разработке и совершенствованию катализаторов ФТ четвертого поколения, что несомненно представляет собой **актуальную** проблему.

Конкретной задачей диссертанта было синтезировать, изучить и испытать в катализе композитные материалы, содержащие цеолит, бёмит, кобальт или его соединение. Сочетание в катализаторе кобальтсодержащих центров, активных в синтезе углеводородов, и кислотных центров цеолита, активных во вторичных превращениях образующихся твёрдых углеводородов (восков), обеспечивает снижение среднего молекулярного веса продуктов синтеза, интенсифицируя массоперенос в каталитическом слое. Получаемая синтетическая нефть (смесь

углеводородов, характеризующихся температурой кипения не выше 450°C) не требует облагораживания, в отличие от восков, следовательно, технологическая цепочка сокращается, и технология становится более выгодной экономически.

Диссертанту было необходимо получить композиты, обладающие механической прочностью, достаточной для предотвращения пылеобразования в процессе катализа и развитой системой пор, обеспечивающей беспрепятственный транспорт продуктов. Ещё важнее было повысить теплопроводность каталитической композиции для устранения локальных перегревов, обуславливающих смещение реакции в сторону образования метана, снижающих селективность образования целевого продукта и увеличивающих скорость деактивации катализатора. Известно, что если тепло реакции не отводить, то синтез-газ в ходе реакции нагреется до 1500 °С. Для сохранения высокой селективности требуется жесткий контроль температуры слоя и обеспечение его изотермичности.

Все перечисленные задачи решены в рецензируемой работе. Так, использование для повышения теплопроводности алюминиевого порошка позволило увеличить этот параметр от 0,25 до 4,6 Вт/(м·К) за счёт формирования в объёме катализатора протяжённой теплопроводящей сети, образованной частицами алюминия.

Диссертант приготовила 16 каталитических композиций, отличающихся качественным и количественным составом, а также порядком введения компонентов.

Дальнейший эксперимент включает два крупных блока – детальное исследование синтезированных композиций и систематическое исследование их каталитической активности. Катализаторы охарактеризованы широким арсеналом физических методов.

Показано, что катализаторы FT-14-B и FT-17-B способствуют максимальной конверсии восков.

**Научная новизна** работы состоит в том, что в ней установлена связь между структурой и каталитическими свойствами кобальт-алюминий-цеолитных композитов. Критичным является оптимальный размер кластеров кобальтсодержащей фазы – 6-12 нм и высокая кислотность цеолитного компонента.

Установлен верхний предел термической устойчивости катализаторов – 500°C. Прямым наблюдением обнаружено формирование сквозных транспортных пор и продемонстрирована их ключевая роль в транспорте образующихся жидких углеводородов.

Отличительная черта рецензируемой диссертации – её конкретная практическая направленность. **Практическая значимость** диссертации заключается в выявлении оптимального цеолитного компонента для процесса ФТ – цеолит Beta по совокупности каталитических и физико-химических свойств наиболее перспективен для промышленной реализации процесса. При объёмной скорости 3000 час<sup>-1</sup> конверсия СО составляет 68-78%, а селективность образования жидких углеводородов 56-68%. Полученные в работе результаты использованы на практике для приготовления промышленных катализаторов процесса ФТ.

**Структура диссертации** традиционна. Она включает введение, обзор литературы, обсуждение результатов, заключение, библиографический список (251 ссылка) и приложение. Работа изложена на 151 странице текста, содержит 46 таблиц и 32 рисунка.

Литературный обзор включает всю необходимую для работы информацию о синтезе Фишера-Тропша, носителях, катализаторах и механизмах процесса. Обзор представляет интерес для широкого круга химиков-каталитиков, он написан хорошим русским языком и его можно рекомендовать для публикации.

Экспериментальная часть изложена с необходимой для возможного воспроизведения детализацией.

Необходимо специально отметить, что рецензируемая диссертация представляет собой квалификационную работу высокого уровня. В процессе её выполнения автор овладел целым набором экспериментальных методов

исследования и теоретическими представлениями в различных областях науки. Его квалификация, по мнению оппонента, превышает средний уровень кандидата химических наук.

Беседа с автором показала, что она свободно владеет не только тематикой, непосредственно относящейся к его работе, но и комплексом смежных областей химии.

**Достоверность и обоснованность** научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, несомненны.

Обоснованность и достоверность результатов обеспечена использованием совокупности физических и физико-химических методов анализа (рентгеновская дифракция, включая применение синхротронного излучения, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая и растровая электронная микроскопия, термопрограммированное восстановление, определение прочности, адсорбционные методы и др.) и согласованностью результатов этих методов между собой и с теоретическими представлениями в области неорганической химии и гетерогенного катализа.

### **Замечания**

Замечаний, которые порочат актуальность, научную новизну или практическую значимость работы, у меня нет. Тем не менее, необходимо отметить несколько погрешностей.

1. Среди десятков параметров, характеризующих гетерогенный катализатор, три основные: активность, селективность и стабильность действия. Стабильность разработанных композиций упоминается только один раз в подрисуночной подписи рис. 3.7. на стр. 77. Она составляет 2000 часов. Это очень неплохо, но необходимо было представить в тексте более подробные данные.
2. Автор замалчивает вопрос о регенерации разработанных катализаторов, информация об этом в тексте отсутствует, а напрасно. Катализатор после проведения процесса содержит 5 % органики (стр.80).

3. Стоило бы оценить вклад порошка кобальта, наряду с порошком алюминия, в теплопроводность образцов. Нельзя ли отказаться от алюминия, увеличив долю кобальта для повышения теплопроводности? Тогда можно было бы при необходимости регенерировать катализатор.

Понятно, что отмеченные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

### **Заключение**

Работа Е.Ю. Асалиевой вне всяких сомнений соответствует самым жёстким требованиям к кандидатским диссертациям. Работа отличается большим объёмом выполненного эксперимента, тщательностью его выполнения, современным уровнем аппаратного оформления, значимостью полученных результатов. О достоинствах работы свидетельствует и то, что её результаты опубликованы в 10 статьях в высокорейтинговых журналах и обсуждены на 10 научных конференциях. Получено два патента РФ.

Диссертация Асалиевой Екатерины Юрьевны является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с проблемой разработки современных катализаторов процесса Фишера-Тропша, которые были решены в ходе проводимого исследования и безусловно имеют важное значение для развития нефтехимической отрасли и неорганической химии.

Диссертация Е.Ю. Асалиевой «Кобальт-алюминий-цеолитные композиции и их каталитические свойства в реакции Фишера–Тропша» отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальностей 1.4.12. Нефтехимия и 1.4.1. Неорганическая химия, а также критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете 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 и 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,

главный научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Лисичкин Георгий Васильевич

подпись

1 декабря 2023 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 939-46-38, e-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена докторская диссертация: 02.00.13– Нефтехимия (химические науки)

Адрес места работы: 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, с. 3, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет

тел.: +7 (495) 939-46-38, e-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru

Личную подпись Лисичкина Г.В. заверяю: подпись Капустина Т.А.

Зам. Нач. отдела делопроизводства

Химического факультета МГУ печать