

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
академику М.П. Егорову

Я, Бухаркина Татьяна Владимировна, доктор химических наук, профессор, согласна быть официальным оппонентом диссертационной работы Синевой Лилии Вадимовны на тему *«Катализаторы синтеза Фишера–Тропша, содержащие кобальт, цеолит и теплопроводящую добавку»*, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия в диссертационный совет Д 002.222.02 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Доктор химических наук, профессор,
заведующая кафедрой химической
технологии углеродных материалов
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Т.В. Бухаркина

Подпись Т.В. Бухариной заверяю:

Подпись *Н.К. Калинин*

УДОСТОВЕРЯЮ

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
РХТУ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА



(Н.К. Калинин)

Сведения об официальном оппоненте

1. ФИО оппонента: Бухаркина Татьяна Владимировна

2. ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация: д.х.н., профессор, 02.00.15: Кинетика и катализ

3. список публикаций оппонента:

1. Халид Эль-Шейх, Рябов Г.А., Хамид М.Д., Бухаркина Т.В., Хусейн М.А. Образование и подавление выбросов NO_x и N_2O при сжигании топлив в среде кислорода с рециркуляцией CO_2 (Обзор) // Теплоэнергетика. 2020. № 1. С. 5-14.
2. Халид эль-шейх, Рябов Г.А., Бухаркина Т.В., Сучков С.И. Численное моделирование вредных выбросов NO_x при сжигании угля и биомассы в разных условиях // Энергетик. 2019. № 12. С. 45-47.
3. Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Зинченко В.В., Федюшкина А.Г. Строение и взаимное превращение комплексов металлов переменной валентности в реакциях жидкофазного окисления этилбензола в апротонном растворителе // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 7 (217). С. 12-14.
4. Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Иванова А.Н., Макаров М.Г., Староверов Д.В. Кинетическое моделирование процесса окислительного жидкофазного обессеривания углеводородов в присутствии гетерогенных катализаторов на основе гетерополикислот // Химическая промышленность сегодня. 2018. № 3. С. 16-21.
5. Bolotova M.V., Danilov E.A., Gavrillov Y.V., Bukharkina T.V. Physical and Chemical Characteristics of PAN/CNT Composite Powders and Their Solutions // Fibre Chemistry. 2018. Т. 49. № 6. С. 360-364.
6. Вержичинская С.В., Бухаркина Т.В., Зинченко В.В. Кобальт-бромидная каталитическая система в ходе реакции жидкофазного окисления алкилбензолов в уксусной кислоте // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 12 (193). С. 48-50.
7. Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Гречишкина О.С., Караджев М.А. Подготовка этилбензола к воспроизводимому эксперименту по его жидкофазному окислению молекулярным кислородом в присутствии стеарата кобальта // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 11 (180). С. 41-43.
8. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г., Вержичинская С.В., Козловский Р.А. Основы проектирования и расчет аппаратов химической технологии топлива и углеродных материалов. Учебное пособие. Издательство: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 2015. 136 с.
9. Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В. Мембранный каталитический реактор. Кинетическое моделирование процесса углекислотной конверсии метана // Катализ в промышленности. 2015. № 3. С. 54-59.

4. полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

5. занимаемая должность: заведующий кафедрой химической технологии углеродных материалов.

Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химической
технологии углеродных материалов
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Т.В. Бухаркина

Подпись Т.В. Бухаркиной заверяю.

ученый секретарь



(И.В. Каминин)

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **СИНЕВОЙ ЛИЛИИ
ВАДИМОВНЫ «Катализаторы синтеза Фишера–Тропша,
содержащие кобальт, цеолит и теплопроводящую добавку».**

представленную на соискание учёной степени доктора химических наук
по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия»

Актуальность темы диссертации обоснована потребностью в создании альтернативных источников жидких и твердых углеводородов, которые могут быть переработаны в компоненты жидких моторных топлив и ценные химические вещества. Одним из таких источников является синтез Фишера – Тропша (СФТ) — ключевая стадия технологий переработки любого углеродсодержащего сырья в углеводороды. Этим обусловлена и актуальность разработки новых высокопроизводительных и высокоселективных катализаторов, позволяющих получать жидкие углеводороды требуемого качества уже на выходе из реактора СФТ. Такой вариант проведения процесса позволяет сократить технологическую цепочку путем исключения ресурсозатратной стадии гидропереработки высокомолекулярных продуктов, образующихся в присутствии традиционных кобальтовых катализаторов.

Научная новизна работы определяется тем, что разработан подход к созданию многофункциональных катализаторов, основанный на глубоком понимании взаимосвязи структуры катализатора и его свойств. В том числе, впервые обосновано, что исключение местных перегревов в гранулах катализатора за счет введения теплопроводящей добавки — недостаточное условие для получения высокой производительности катализатора. Не менее важна интенсификация массообмена, которая достигается за счет снижения средней молекулярной массы и вязкости образующихся жидких углеводородов и увеличения объема пористой системы, что дополнительно обеспечивает передачу тепла с жидкими углеводородами. В качестве теплопроводящей добавки впервые предложено использовать порошок металлического алюминия или терморасширенного графита, а для интенсификации массообмена в состав катализатора вводят цеолиты в H-форме, катализирующие крекинг и изомеризацию высокомолекулярных углеводородов, образующихся из CO и H₂ на кобальтовых центрах. Впервые показано, что теплопроводящая и крекирующая добавки оказывают взаимное влияние друг на друга, способствуя повышению производительности каталитической системы.

Достоверность выводов и научных положений. Представленные в работе результаты получены с использованием современных физико-химических методов и

хорошо отработанных экспериментальных методик. Достоверность полученных результатов подтверждается не только указанным выше, но и тем, что при масштабировании способов получения катализаторов в промышленные условия их физико-химические и каталитические свойства сохранились, а примененные технические приемы защищены 4 патентами РФ. Этим обусловлена и **практическая значимость работы**. По разработанным методикам было произведено суммарно 6 тонн катализаторов. Катализаторы на основе как металлического алюминия, так и терморасширенного графита являются высокопроизводительными, поскольку в реакторной трубе промышленного масштаба производят жидкие углеводороды в количестве 320–500 г с 1 кг катализатора (240–320 г с 1 л катализатора), причем стабильность показателей процесса сохранялась в течение 3000 ч непрерывной работы. Анализ образующейся смеси жидких углеводородов в независимых сертифицированных лабораториях подтвердил, что она не требует дополнительной гидропереработки для использования в качестве сырья при производстве компонентов моторных топлив. Следует подчеркнуть, что замечательные практические результаты в условиях, приближенных к промышленным, получены в рамках работы на соискание ученой степени доктора химических, а не технических наук.

Структура и содержание диссертации. Диссертация содержит 366 стр. текста и состоит из Введения, трех глав, заключения, выводов и списка литературы, включающего 401 литературный источник.

Во **Введении** показано, что выбранная тема работы является актуальной. сформулированы цель и задачи исследования, обоснованы его научная новизна и практическая значимость.

Первая глава посвящена обзору научной литературы по теме исследования. Приведены сведения об особенностях СФТ, обоснована необходимость разработки катализатора для прямого получения жидких углеводородов из СО и Н₂, обсуждены существующие кобальтовые катализаторы, систематизированы и проанализированы основные направления разработок. Особое внимание уделено цеолитсодержащим катализаторам: проанализированы свойства цеолитов, которые могут быть использованы в синтезе Фишера – Тропша, обсуждены возможные механизмы превращений углеводородов на цеолитах, а также их применение в процессах переработки высокомолекулярных синтетических углеводородов. Такое построение литературного обзора позволило автору выявить недостатки существующих катализаторов и убедительно обосновать направление собственных исследований.

Вторая глава содержит описание методик приготовления катализаторов, методов физико-химического исследования этих катализаторов, методик проведения СФТ и исследования превращений углеводородов, а также методик хроматографического анализа.

В *Третьей главе* проведена систематизация данных, полученных в результате физико-химических исследований разрабатываемых катализаторов и тестирования их каталитических свойств в зависимости от способа введения активного металла — кобальта. На примере катализаторов смешения было показано взаимное влияние добавок металлического алюминия и цеолита на свойства каталитической системы, приводящее к увеличению производительности. При этом было установлено, что добавление цеолита в катализатор снижает влияние воды, образующейся при СФТ на теплопроводящую добавку — металлический алюминий, уменьшая степень его окисления примерно в 10 раз, что объясняется конкурентной адсорбцией углеводородов и воды на цеолите в Н-форме.

На примере катализаторов смешения также было показано, что тип цеолита в Н-форме, его кислотность и гранулометрические свойства его исходного порошка оказывают влияние на объем макропор готового катализатора, его каталитические свойства и состав продуктов синтеза. При этом было установлено, что объем макропор гранулированного катализатора обеспечивает доступность кислотных центров, тогда как сила кислотных центров играет второстепенную роль. На основании полученных результатов для дальнейших исследований был выбран цеолит НBeta, который характеризовался наибольшей производительностью, а продукты, полученные в присутствии катализатора на его основе — наименьшей концентрацией высокомолекулярных углеводородов.

Сравнительный анализ свойств катализаторов, полученных смешением и пропиткой, выявил, что последний характеризуется большим коэффициентом теплопроводности, что способствует повышению селективности и производительности пропиточного катализатора. По мнению автора, это объясняется повышением плотности гранул и уменьшением расстояния между кобальтовыми и цеолитными центрами. Для характеристики соотношения количества контактов теплопроводящей сети и объема пор, достаточного для интенсивного массообмена, диссертант предлагает использовать коэффициент связности, обратно пропорциональный термическому сопротивлению единицы поверхности гранулы. На основании анализа физико-химических и каталитических свойств 13 катализаторов с разным коэффициентом теплопроводности и разным объемом макропор сделан вывод, что для получения селективного, производительного и стабильного катализатора этот коэффициент не должен быть ниже $2.50 \text{ Вт}\cdot\text{мм}^2/(\text{г}\cdot\text{К})$.

В работе показано, что терморасширенный графит является конкурентоспособной альтернативой металлическому алюминию в качестве теплопроводящей добавки: катализатор на его основе характеризуется высокой теплопроводностью и системой открытых щелевых транспортных пор, что благоприятно для интенсивного массо- и теплообмена в гранулах. При этом графитовый катализатор характеризуется более высоким коэффициентом теплопроводности (~ 12 Вт/(м·К) вместо ~ 4) и имеет более высокий верхний предел температуры безопасной эксплуатации — 600°C вместо 450°C . Тестирование в лабораторном и демонстрационном реакторах катализаторов на основе алюминия и терморасширенного графита показало, что они являются высокопроизводительными — в их присутствии производительность достигает 240 и 320 г/(л_{кат}·ч), соответственно.

В процессе масштабирования в условия катализаторной фабрики были оптимизированы ряд параметров, в том числе: содержание цеолита HBeta, кобальта и теплопроводящей добавки, размер и форма частиц теплопроводящей добавки, скорость экструзии, тип пеллетизатора.

Диссертантом предложен механизм СФТ в присутствии бифункциональных катализаторов: на кобальтовых центрах протекает образование углеводородов из CO и H₂, а на кислотных центрах цеолитов — их превращения. Предлагаемый механизм основан на возможности реадсорбции углеводородов с кислотного центра цеолита на Co центр для последующих превращений, причем количество актов реадсорбции с одного центра на другой и их последовательность зависит от свойств цеолита и катализатора и условий синтеза. Сравнение результатов вторичных превращений жидких углеводородов в присутствии Co и Co-цеолитного катализаторов, данных термогравиметрического и дифференциального термического анализа и ИК-спектров катализаторов на разных этапах эксперимента подтвердили возможность такого механизма, кроме того, с их помощью показано, что при $170\text{--}210^\circ\text{C}$ основные превращения синтетических жидких углеводородов протекают на активных центрах, содержащих Co, а при более высоких температурах — на кислотных центрах цеолита.

В *Заключении* систематизированы основные результаты работы.

Выводы обоснованы и отражают основные результаты и положения диссертационной работы.

В целом диссертантом проведено огромное количество интересных исследований, имеющих большое научное и практическое значение как для повышения эффективности СФТ, так и для создания новых многофункциональных катализаторов, в первую очередь, для экзотермических процессов.

В качестве замечаний по работе можно отметить следующее:

1. С. 5 автореферата. Выражение «стабильно производят жидкие углеводороды в количестве 320–500 г с 1 кг катализатора и 240–320 г с 1 л катализатора» не очень удачно, т.к. непонятно, относятся эти величины к разным катализаторам (ИНФРА S1 и ИНФРА S2), или к разным (лабораторным и опытным) условиям процесса, или это одни и те же величины, только в разных размерностях.
2. С. 18 автореферата. По какой причине при увеличении размера частиц алюминия «конверсия CO и выход углеводородов C₅₊ снизились, производительность — увеличилась»? Аналогичная картина для алюминия наблюдается на рис. 13. Возможно, здесь идет речь об увеличении скорости процесса за счет интенсификации массообмена при увеличении скорости потока?
3. С. 39. На рис. 22 приведена не схема механизма (как последовательности элементарных стадий реакции) образования углеводородов, а просто схема образования углеводородов.
4. С. 81. Как понимать фразу «Ошибка эксперимента составляла 7 отн. %»? Это оценка расхождения параллельных опытов, ошибка определения концентраций, точность поддержания условий реакции и т.д.?
5. С. 84. 5 л/мин – это не линейная, а объемная скорость подачи.
6. С. 87-88. Стоило бы привести примеры расчета производительности, селективности, выхода и других показателей на практических данных.
7. С. 131-132 (с. 7-8 автореферата). На взгляд оппонента, рассуждения о внутридиффузионной и внешнедиффузионной областях протекания процесса на основании зависимости конверсии от объема макропор не очень убедительны, в частности, потому что изменение объемной скорости потока не должно влиять на скорость процесса во внутридиффузионной области.
8. С. 142 (с. 17 автореферата). Почему представленный именно в таком виде коэффициент связности объективно и комплексно характеризует теплофизические и массообменные свойства катализаторов? Из каких теоретических представлений автора выведена эта формула? Кстати, в размерности теплоемкости C явная опечатка. Должно быть Вт·с/(г·К) и почему Вт·с, а не Дж?
9. Общее замечание. Многие вопросы об области протекания реакции, производительности процессов и т.п. можно было бы решить, проведя количественную обработку кинетических данных. Видимо, такую задачу диссертант перед собой, к сожалению, не ставила.

Данные замечания не затрагивают суть и выводы работы, и не снижают общее очень благоприятное впечатление от ее уровня, впечатляющего объема, высокого качества, большого научного и практического значения полученных результатов.

Представленная диссертация является завершенной научно-исследовательской работой, в которой изложены научно обоснованные технические и технологические решения. На основании выполненных автором исследований решена крупная научная проблема, имеющая большое значение для народного хозяйства. Многие положения диссертационного исследования могут найти применение в теоретических и технологических учебных курсах, связанных с химией и технологией гетерогенного катализа.

Работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с использованием современных методов физико-химического анализа, а ее основные результаты опубликованы в ведущих научных журналах и апробированы на российских и международных конференциях. Автореферат и опубликованные работы полно отражают содержание диссертации.

Диссертационное исследование отвечает паспорту специальности 02.00.13 – Нефтехимия по п. 2. Термические, каталитические и плазмохимические превращения углеводородов нефти. Разработка научных основ процессов синтеза, изучение механизмов реакций, роли гетероатомных компонентов нефти в превращениях углеводородов, подбор катализаторов и по п. 6. Процессы получения синтетического углеводородного сырья и искусственного жидкого топлива. Синтезы на основе оксидов углерода (углеводороды, спирты, продукты гидроформилирования и карбонилирования и др).

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации №335 от 21 апреля 2016 года, а ее автор Синева Лилия Вадимовна заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия».

Официальный оппонент
заведующий кафедрой химической технологии
углеродных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева
доктор химических наук, профессор

 Т.В. Бухаркина

Подпись доктора химических наук, профессора Т.В. Бухаркиной заверяю:

ученый секретарь

« 15 » марта 2021 г.

Почтовый адрес: 125047 г. Москва, Миусский пер. д. 4

тел. +7 (917) 553-43-76

e-mail: htum@muctr.ru, tvb_53@mail.ru



И.К. Колесникова