

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

Я, Локтев Алексей Сергеевич, доктор химических наук, профессор,
согласен 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,
исполняющий обязанности главного научного сотрудника
Лаборатории Химии нефти
и нефтехимического синтеза № 2
ИНХС РАН

А.С. Локтев

Подпись А.С. Локтева заверяю:

Ученый секретарь
к.х.н., доцент О.В. Косовиц



Сведения об официальном оппоненте

1. ФИО оппонента: Локтев Алексей Сергеевич

2. ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация: д.х.н., профессор, 02.00.13: Нефтехимия

3. список публикаций оппонента:

1. Dedov A.G., Loktev A.S., Mitinenko A.S., Moiseev I.I., Karavaev A.A. Isobutanol conversion to petrochemicals using MFI-based catalysts synthesized by a hydrothermal-microwave method // *Catalysis Today*. 2020. Т. 348. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.064>.
2. Дедов А.Г., Локтев А.С., Данилов В.П., Краснобаева О.Н., Носова Т.А., Мухин И.Е., Баранчиков А.Е., Ёров Х.Э., Быков М.А., Моисеев И.И. Каталитические материалы на основе гидроталькитоподобных гидроксидов Al, Mg, Ni, Co. Влияние соотношения никель : кобальт на результаты кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 2. С. 214-224.
3. Dedov A.G., Loktev A.S., Mukhin I.E., Solodova E.V., Moiseev I.I., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Bykov M.A. Effect of the Support Nature on Stability of Nickel and Nickel–Cobalt Catalysts for Partial Oxidation and Dry Reforming of Methane to Synthesis Gas // *Petroleum Chemistry*. 2019. Т. 59. № 4. С. 385-393.
4. Дедов А.Г., Шляхтин О.А., Локтев А.С., Мазо Г.Н., Малышев С.А., Моисеев И.И. Новые металл-оксидные композитные материалы — эффективные катализаторы кислородной конверсии метана // *Доклады Академии наук*. 2019. Т. 484. № 3. С. 299-302.
5. Dedov A.G., Voloshin Y.Z., Loktev A.S., Buznik V.M., Belov A.S., Bespalov A.S. New heterogeneous catalytic systems based on highly porous ceramic materials modified with immobilized d-metal cage complexes for H₂ production from CH₄ // *Mendeleev Communications*. 2019. Т. 29. № 6. С. 669-671.
6. Нипан Г.Д., Локтев А.С., Дедов А.Г., Моисеев И.И. Изовалентные замещения в композите-катализаторе Na/W/Mn/SiO₂ // *Журнал неорганической химии*. 2019. Т. 64. № 9. С. 933-937.
7. Дедов А.Г., Локтев А.С., Мухин И.Е., Карavaев А.А., Тюменова С.И., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Маслаков К.И., Быков М.А., Моисеев И.И. // Кислородная и углекислотная конверсия метана в синтез-газ на новых катализаторах Ni-Co/MFI // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 2. С. 156-166.
8. Дедов А.Г., Локтев А.С., Исаева Е.А., Карavaев А.А., Киташов Ю.Н., Маркин С.В., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Моисеев И.И. Гидроконверсия рапсового масла в углеводороды на микро-мезопористых материалах MFI/MCM-41, синтезированных гидротермально-микроволновым методом // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 4. С. 415-422.
9. Дедов А.Г., Локтев А.С., Карavaев А.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Тюменова С.И., Моисеев И.И. // Новый способ получения микро-мезопористого

композита MFI/MCM-41 // Доклады Академии наук. 2016. Т. 468. № 5. С. 530-533.

10. Дедов А.Г., Локтев А.С., Кацман Е.А., Цодиков М.В., Чистяков А.В., Гехман А.Е., Исаева Е.А., Моисеев И.И. Кинетическое описание конверсии рапсового масла в ароматические углеводороды на промотированном цеолите MFI // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 4. С. 358-366.

11. Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Левченко Д.А., Моисеев И.И. // Способ получения композита на основе микропористого цеолита и мезопористого оксида кремния // Патент на изобретение RU 2613516 C1, 16.03.2017. Заявка № 2016102971 от 29.01.2016.

12. Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Моисеев И.И. Способ получения жидких углеводородов // Патент на изобретение RU 2617119 C1, 21.04.2017. Заявка № 2016125784 от 28.06.2016.

4. полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

5. занимаемая должность: исполняющий обязанности главного научного сотрудника Лаборатории №2 Химии нефти и нефтехимического синтеза

Доктор химических наук, профессор,

исполняющий обязанности главного научного сотрудника

ИНХС РАН

 А.С. Локтев

Подпись А.С. Локтева заверяю:

21.12.2020





ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Синевой Лилии Вадимовны «Катализаторы синтеза Фишера- Тропша, содержащие кобальт, цеолит и теплопроводящую добавку», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.13 - Нефтехимия.

Актуальность темы диссертации. Разработка новых высокоэффективных катализаторов процессов получения продуктов нефтехимии из сырья, альтернативного нефти, относится к приоритетным направлениям современной химии. Синтез углеводородов по Фишеру–Тропшу (СФТ), основан на каталитической переработке синтез-газа, смеси CO и H₂. Синтез-газ может производиться переработкой природного газа, угля, сырья биогенного происхождения и других углеродсодержащих материалов, альтернативных нефтей. СФТ позволяет получать высококачественные моторные топлива, удовлетворяющие возрастающим экологическим требованиям, и другие ценные продукты нефтехимии. В известных технологических процессах низкотемпературного СФТ, основанных на использовании кобальтовых катализаторов, образуются высокомолекулярные углеводороды, которые преимущественно используют для последующего гидрокрекинга. Поскольку процесс СФТ является сильно экзотермическим, чтобы избежать перегревов, его проводят при низких нагрузках на катализатор и низких степенях конверсии сырья. Но проблема отвода избыточного тепла может решаться и путём введения в катализатор теплопроводящих добавок. Другой проблемой СФТ является снижение активности катализатора при образовании на его поверхности высокомолекулярных продуктов. Для решения этой проблемы используют периодическую обработку катализатора в токе водорода. Альтернативным подходом является применение цеолитсодержащих катализаторов СФТ, возросшая крекирующая способность которых позволяет не только предотвращать дезактивацию катализаторов, но и интенсифицировать процессы массообмена.

Таким образом, создание пригодных для промышленного производства многофункциональных кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша, способных интенсифицировать процессы тепло- и массообмена, повысить производительность реактора со стационарным слоем и по возможности снизить молекулярный вес образующихся продуктов, является **актуальной задачей**. Решение этой комплексной задачи, собственно, и является целью данной диссертационной работы.

Научная новизна диссертационной работы определяется следующими аспектами.

Для разработки новых гранулированных многофункциональных кобальтовых катализаторов получения смеси жидких углеводородов низкотемпературным синтезом Фишера–Тропша, позволяющих интенсифицировать одновременно тепло- и массоперенос в гранулах, использован оригинальный подход, основанный на введении отдельных компонентов катализатора или носителя в виде мелкодисперсных порошков в пасту для экструзии на этапе замешивания компонентов катализатора. Это позволяет на стадии формирования гранулы катализатора образовывать в ней «теплопроводящий скелет». В работе впервые в качестве теплопроводящих добавок в гранулы катализатора, полученные экструзией, предложено использовать металлический алюминий или терморасширенный графит — новый тип наноструктурированного углеродного материала.

Автором впервые обосновано, что для повышения производительности по жидким углеводородам, снижения их средней молекулярной массы и вязкости в состав катализатора наряду с теплопроводящими добавками целесообразно вводить цеолит в H-форме. Это позволяет обеспечить более интенсивный массообмен и передачу тепла по грануле катализатора образующимися жидкими углеводородами. Кроме того, благодаря крекирующей и изомеризирующей активности цеолитов на выходе реактора синтеза Фишера–Тропша получается смесь жидких углеводородов, не требующих последующего облагораживания.

Автором впервые предложено для количественной оценки совместного вклада процессов тепло- и массопереноса в грануле катализатора использовать коэффициент связности, при расчете которого используется коэффициент температуропроводности гранулы и объем ее транспортных пор.

Показано, что при использовании Со-цеолитных катализаторов синтеза Фишера–Тропша ниже 210°C состав продуктов в основном определяется превращениями образовавшихся углеводородов на кобальтовых активных центрах, а выше 220°C возрастает роль превращений углеводородов на кислотных центрах цеолита.

Впервые систематически проведено сравнительное исследование катализаторов синтеза Фишера–Тропша на основе двух видов активного кобальта - скелетного и введенного пропиткой.

Достоверность выводов и научных положений. Представленные в работе результаты получены с использованием современных методов и оборудования, в том числе сертифицированных методик. Достоверность полученных результатов подтверждается также успешным масштабированием способов получения катализаторов в условия катализаторной фабрики. Полученные катализаторы по своим физико-химическим характеристикам и каталитическим свойствам принципиально не отличались от лабораторных образцов, в том числе при тестировании в реакторе промышленного размера.

Практическая значимость работы определяется тем, что автором реализованы на катализаторной фабрике ООО ИНФРА способы получения многофункциональных катализаторов, содержащих кобальтовые и цеолитные активные центры, а также теплопроводящую добавку. Полученные катализаторы в целом проявляют такие же свойства, как и лабораторные прототипы. Способы защищены 4 патентами РФ, с их использованием произведено 6 тонн катализаторов ИНФРА S1 и ИНФРА S2. В реакторной трубе промышленного масштаба в условиях высоких нагрузок по синтез-газу указанные катализаторы позволяют стабильно получать жидкие углеводороды с высокой производительностью 320–500 г с 1 кг катализатора и 240–320 г с 1 л катализатора.

На базе разработанных катализаторов целесообразно создание новой технологии, позволяющей получать смесь жидких углеводородов, с температурой конца кипения 360°C уже на выходе из реактора СФТ. Эта смесь не требует дополнительной гидропереработки для использования при производстве компонентов моторных топлив, что подтверждено результатами анализов в независимых сертифицированных лабораториях.

Структура и содержание диссертации. Диссертация представлена на 366 страницах, содержит 212 рисунков и 32 таблицы. Включает традиционные разделы: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и обсуждение, заключение, выводы, список литературы, 3 приложения. Список литературы содержит ссылки на 401 литературный источник. По результатам диссертации опубликовано 60 работ, в том числе 5 обзоров, 20 статей в рецензируемых изданиях, 11 патентов и 24 тезиса в сборниках докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Оформление и структура диссертации удовлетворяют требованиям, предъявляемым к диссертационным работам. Материал изложен автором последовательно, логично и грамотно.

В разделе 1 «Введение» автором обоснована актуальность выбранного направления исследования, обоснованы цель и задачи работы, показаны её научная новизна и практическая значимость.

В разделе 2 «Литературный обзор» приводятся сведения о процессе Фишера-Тропша как универсальном подходе к получению углеводородов и кислородсодержащих продуктов из природного газа, угля и биомассы, обосновывается необходимость совершенствования катализаторов СФТ. Особое внимание уделено экзотермичности СФТ. Рассмотрены каталитические свойства катализаторов на основе кобальта, наиболее подробно — цеолитсодержащих, сделан вывод о преимуществах кобальт-цеолитных систем, полученных методом пропитки. Подробно проанализированы свойства цеолитов, которые могут иметь значение при использовании в качестве компонентов катализаторов синтеза Фишера–Тропша. Оцениваются подходы к улучшению качества продуктов СФТ.

Сделан вывод о необходимости проведения исследований в области катализа низкотемпературного СФТ, направленных на создание многофункциональных катализаторов, позволяющих интенсифицировать одновременно тепло- и массоперенос в гранулах катализатора. В качестве таких катализаторов предложено использовать материалы, содержащие и теплопроводящую добавку и цеолит. Сформулирована **цель работы** - разработка многофункционального кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша, обладающего улучшенными свойствами для интенсификации тепло- и массообмена, способ получения которого отличается легкостью масштабирования, а применение позволяет повысить производительность реактора со стационарным слоем.

Третий раздел посвящен описанию методик приготовления катализаторов, методов физико-химического исследования катализаторов, методик проведения процесса Фишера–Тропша в лабораторном и опытном масштабе, методик проведения вторичных превращений синтетических жидких углеводородов, методик хроматографического анализа состава исходных смесей реагентов и продуктов каталитических реакций.

В *Четвертом разделе*, являющимся центральным в данной работе, проведены систематизация и анализ данных, полученных в результате физико-химических исследований синтезированных катализаторов и исследования их каталитических свойств в лабораторном реакторе и реакторе промышленного размера. Объектами исследований являлись синтезированные автором гранулированные многофункциональные кобальтовые катализаторы. Исследовали катализаторы, полученные влажным смешением связующего и порошкообразного скелетного кобальта с последующей экструзией пасты, выдерживанием на воздухе и прокаливанием. При необходимости в состав катализатора вводили цеолиты в H-форме и/или теплопроводящую добавку, в качестве которой использовали порошок металлического алюминия с частицами в виде чешуек или сфер или их смесь. Катализаторы готовили смешением компонентов носителя и скелетного кобальта с последующей экструзией, а также приготовлением и экструзией носителя с

последующей пропиткой нитратным водным раствором Со. Также в качестве теплопроводящего компонента использовали терморасширенный графит.

На примере катализаторов смешения на основе скелетного кобальта было выявлено взаимное влияния добавок теплопроводящего компонента - металлического алюминия, и цеолита на свойства каталитической системы. Показано, что введение теплопроводящей добавки способствует повышению устойчивости гранул катализатора к местным перегревам, а цеолит в H-форме способствует интенсификации массообмена на поверхности катализатора. Добавление алюминиевой пудры повышает конверсию СО при высоких скоростях подачи и увеличивает производительность катализаторов. Показано, что добавление алюминиевой пудры существенно влияет на объём макропор, причём максимальная эффективность катализатора достигается при найденной оптимальной величине объёма макропор. Интересно отметить влияние формы частиц алюминиевой пудры на результаты синтеза Фишера-Тропша, что в немалой степени связано с влиянием формы частиц на коэффициент теплопроводности. Также добавление алюминиевой пудры способствует эффективному функционированию крекирующей цеолитной добавки. При сравнении содержания алюминия в свежеприготовленных и отработавших катализаторах обнаружено необычное явление: при введении в катализатор цеолита в H-форме более чем на порядок снижаются потери алюминия в гидротермальных условиях синтеза Фишера-Тропша.

Подробно проанализировано влияние состава катализаторов и макрокинетических факторов на состав продуктов синтеза Фишера-Тропша. Для достижения наибольшей активности и производительности оптимальны объём макропор 0,4–0,45 см³/г и присутствие цеолита в H-форме, что приводит к снижению доли высокомолекулярных углеводородов до 0–2 мас. %. Повышение температуры синтеза и снижение времени контакта приводит к увеличению доли олефинов и углеводородов С₅–С₁₀ и снижению — изомеров и углеводородов С₁₁+

На примере катализаторов смешения было изучено влияние типа цеолита в H-форме на свойства катализатора и состав продуктов синтеза. Это позволило установить, что доступность кислотных центров является более важным фактором, чем их количество и сила. Оптимальными свойствами с точки зрения производительности и состава жидких углеводородов, по мнению соискателя, обладал катализатор, содержащий цеолит HBeta.

Сравнительный анализ свойств двух приблизительно идентичных по составу катализаторов, полученных смешением и пропиткой, выявил преимущества последнего, а именно более высокие теплопроводность, селективность и производительность, а также снижение оптимальной температуры синтеза на 10–15 °С. Автор полагает, что причиной этого являются более высокая плотность гранулы пропиточного катализатора. Также диссертантом предполагается, что при нанесении кобальта пропиткой расстояние между кобальтовыми и цеолитными центрами меньше, чем в катализаторах смешения, и возрастает доля кобальтовых активных центров, контактирующих непосредственно с цеолитом. Это ведёт к улучшению каталитических свойств при высоких нагрузках по синтез-газу. В то же время, изменение способа введения Со со смешения на пропитку привело к увеличению доли высокомолекулярных компонентов в жидких углеводородах до 4 мас. %, что может быть связано с уменьшением интенсивности теплоотвода за счёт массообмена в транспортных порах катализатора. Для повышения интенсивности массообмена проводилось изучение влияния скорости экструзии носителя на плотность гранул, а также увеличения доли цеолита в составе пропиточного катализатора. В результате установлено, что варьированием скорости экструзии при формовании носителя для катализатора можно регулировать соотношение коэффициента теплопроводности и объема пор для достижения оптимальной теплопроводности катализатора, в качестве характеристики которой предложен коэффициент связности, являющийся величиной обратно пропорциональной термическому сопротивлению единицы поверхности гранулы катализатора. Автором показано, что коэффициент связности может быть использован в качестве характеристики тепломассопереноса в гранулах катализатора, а для получения

селективного, производительного и стабильного катализатора этот коэффициент не должен быть ниже $2,50 \text{ Вт} \cdot \text{мм}^2 / (\text{г} \cdot \text{К})$.

Также показано, что скорость экструзии носителя оказывает влияние на групповой состав продуктов СФТ. По сумме показателей СФТ оптимальной является скорость экструзии $1,64 \text{ мм/с}$, которая позволяет получить производительный и селективный катализатор, в том числе и при низких временах контакта.

В результате изучения влияния количества цеолита HBeta в составе носителя на результаты СФТ установлено, что количество цеолита HBeta в составе Со катализатора СФТ определяет среднюю молекулярную массу образующихся жидких углеводородов, причем увеличение количества доступных кислотных центров может способствовать протеканию не только реакций крекинга и изомеризации, но и алкилирования и олигомеризации. Кроме того, количество частиц цеолита HBeta, имеющих характерные размеры кристаллитов и их агломератов, может оказывать влияние как на объем макропор, так и на количество контактов между частицами теплопроводящей добавки.

Для создания высокопроизводительного катализатора СФТ в работе предполагалось найти оптимальное сочетание количества контактов между частицами теплопроводящей добавки и объемом транспортных пор. Объем транспортных пор и количество контактов между частицами теплопроводящей добавки при постоянном составе катализатора предложено варьировать, изменяя размер частиц теплопроводящей добавки — чешуек металлического алюминия. Автором показано, что при увеличении размера частиц теплопроводящей добавки с 20 до 34 мкм повышается коэффициент теплопроводности гранул катализатора, снижается объем макропор и увеличивался объем мезопор, причем минимальный объем макропор был получен при использовании чешуек 28 мкм , а мезопор — 20 мкм . В результате увеличения размера частиц алюминия снижаются конверсия СО и выход углеводородов C_5+ , но повышаются удельная активность и производительность. При этом селективность катализаторов зависит не от размера частиц теплопроводящей добавки, а от наличия бора в ее составе, ведущего к

увеличению селективности образования нежелательных продуктов - углеводородов C1-C4 и CO₂.

Доля высокомолекулярных компонентов в жидких углеводородах увеличивалась при увеличении размера частиц порошка алюминия.

Изучалось и влияние формы частиц порошка металлического алюминия на физико-химические характеристики катализатора, показатели СФТ и состав продуктов синтеза. Замена до 10 мас. % порошка алюминия с частицами в виде чешуек на порошок алюминия в виде сферических частиц не оказала значительного влияния на коэффициент теплопроводности гранул катализатора и показатели СФТ, но улучшила смешиваемость компонентов пасты для экструзии, облегчила процесс формования и позволила снизить себестоимость катализатора. В случае замены 4 мас. % чешуйчатого алюминия на сферический наблюдалось некоторое увеличение конверсии CO, выхода углеводородов C₅+, удельной активности и производительности. Состав углеводородов C₅+ при этом изменился незначительно. Катализатор 11Ач-30-10, содержащий чешуйчатый и сферический алюминий в соотношении 9:1 показал воспроизводимые свойства при многократно повторяющемся синтезе в лабораторных условиях и был выбран для наработки промышленного образца.

Показано, что для наработки промышленного образца катализатора целесообразно в качестве пептизатора использовать лимонную кислоту вместо азотной. Были наработаны 15 партий катализатора по 100 кг каждая. Лабораторные испытания показали, что промышленные партии катализатора характеризуются увеличившимся коэффициентом теплопроводности гранул катализатора, что привело к повышению выхода жидких углеводородов, характеризующихся большей вероятностью роста цепи, и более высокой селективностью их образования в условиях малых времен контакта.

На катализаторной фабрике ООО «ИНФРА» было изготовлено 3 тонны катализатора, названного ИНФРА S1, для загрузки в 1100-трубный реактор опытного производства синтетической нефти.

В качестве альтернативы алюминиевой пудры автором предложено использовать в качестве теплопроводящей добавки новый тип наноструктурированного углеродного материала — терморасширенный графит (ТРГ), представляющий собой вспененные графитовые чешуйки. Гранулы катализатора, полученного на основе ТРГ характеризуются наличием открытых щелевых пор, что влияет на высокие массообменные свойства и создание развитой удельной поверхности. Кроме того, с учетом низкой температуры плавления алюминия и его способности к окислению, графитовый катализатор является более устойчивым к перегреву - имеет более высокий верхний предел температуры эксплуатации (600°C против 450°C алюминиевого) и характеризуется более высоким коэффициентом теплопроводности ($\sim 12 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ вместо ~ 4), несмотря на меньшее количество теплопроводящей добавки. В то же время показано, что количество кобальта на поверхности алюминиевых чешуек значительно выше, чем на поверхности графита. При использовании катализаторов в СФТ происходит увеличение размеров частиц кобальта с 10-15 до 20-60 нм, причём более крупные частицы образуются на графитовом катализаторе.

Сравнение каталитических свойств катализаторов на основе алюминия и терморасширенного графита в лабораторном и демонстрационном реакторах показало, что катализатор на основе ТРГ не уступает своему алюминий-содержащему прототипу по основным показателям СФТ, особенно в условиях малых времен контакта, хотя более активен в образовании CO_2 . Состав углеводородов C_5+ , полученных в присутствии катализатора на основе ТРГ, отличается от полученного в присутствии катализатора на основе металлического алюминия повышенным содержанием *n*-парафинов и большей вероятностью роста цепи. Оба катализатора являются высокопроизводительными — в их присутствии производительность по углеводородам C_5+ достигала $469\text{--}715 \text{ г}/(\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{ч})$, причём более высокие значения показал графитовый катализатор. Увеличение содержания кобальта в графитовом катализаторе не оказало положительного влияния на результаты СФТ. Увеличение плотности слоя данного катализатора повышало активность катализатора, но снижало селективность по целевым продуктам.

Снижение диаметра гранул катализатора на основе ТРГ приводит к образованию углеводородов C5+, обогащенных олефинами и характеризующихся большей вероятностью роста цепи при высоких скоростях синтез-газа.

Для масштабирования в условия катализаторной фабрики был выбран катализатор на основе графита 15G-1,5, содержащий 20 мас. % Со, 24 мас. % цеолита HBeta, 16 мас. % ТРГ и 40 мас. % оксида алюминия. Промышленные партии катализатора (15 партий по 100 кг) названы ИНФРА S2. Фабричный образец характеризовался объемом мезопор в 2 раза выше, чем у лабораторного и более высоким средним диаметром пор, 48 Å. Коэффициент теплопроводности гранул катализатора, полученного на катализаторной фабрике, был ниже (8,99 Вт/(м·К)), чем полученного в лаборатории (12,1 Вт/м·К), как и коэффициент связности (3,15 и 3,99 Вт·мм²/(г·К) соответственно). Однако плотность слоя катализатора фабричного приготовления была выше, чем лабораторного. Производительность фабричного катализатора была несколько меньше, но выходы углеводородов C5+, полученный в присутствии лабораторного образца, были ниже, чем в присутствии фабричного катализатора. При повышении скорости синтез-газа эта разница уменьшается. В присутствии лабораторного образца катализатора 15G-1,5 образовывались более легкие углеводороды C5+, характеризующиеся меньшей вероятностью роста цепи с образованием углеводородов C8–C16, в условиях низких скоростей синтез-газа, при этом групповой состав жидких углеводородов отличался незначительно.

Полученные результаты показали целесообразность проведения опытных испытаний катализатора ИНФРА S2. С этой целью на катализаторной фабрике ООО «ИНФРА» было изготовлено 3 тонны катализатора для загрузки в 1100-трубный реактор опытного производства синтетической нефти.

Выборочные партии промышленных катализаторов ИНФРА S1 и ИНФРА S2 прошли сравнительное тестирование в реакторной трубе с внутренним диаметром 12 мм и длиной 6 м на демонстрационном стенде непрерывного действия. Катализатор на основе ТРГ ИНФРА S2 оказался более производительным и селективным в образовании жидких углеводородов C5+, чем ИНФРА S1.

Производительность составила соответственно 512 и 323 г/(кг·ч), селективность 60 и 54 %. Катализатор S2 безопасней в изготовлении и эксплуатации, чем S1, содержащий металлический алюминий, который чувствителен к окислительной среде, особенно при повышенных температурах. Жидкие углеводороды, образующиеся в присутствии катализатора S2, содержат меньше олефинов и фракции C5–C10 и характеризуются большей вероятностью роста цепи с образованием углеводородов C8–C16. Оба катализатора позволяют уже на выходе из реактора СФТ получать смесь жидких углеводородов, не требующую дополнительной гидропереработки при высоких температурах и давлениях и использования повышенного количества водорода и благородных металлов в составе катализаторов.

Согласно данным литературного обзора диссертации, сведения об активности цеолитов в качестве катализаторов промышленных процессов переработки углеводородов в диапазоне температур 170–260°C, характерных для СФТ в присутствии Со катализаторов, сравнительно немногочисленны и разрознены. Поскольку состав жидких углеводородов, полученных в присутствии Со цеолит-содержащих катализаторов, во многом зависит от свойств цеолита, автором проведено исследование превращений жидких углеводородов на поверхности Со-цеолитных катализаторов в условиях низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша, а именно при 170–260°C и в присутствии воды — одного из основных побочных продуктов синтеза. Изучались продукты превращения смеси синтетических жидких углеводородов, полученных из СО и Н₂ в присутствии Со катализатора, не содержащего цеолитов, при ее контакте с промышленными катализаторами ИНФРА S2 и ИНФРА D1 на основе ТРГ, соответственно содержащим и не содержащим цеолит HBeta, в токе водорода и в присутствии воды в интервале температур 170–260°C. Полученные результаты, а также данные термогравиметрических исследований и ИК-Фурье спектроскопии позволили предположить, что при 170–210°C синтезированные жидкие углеводороды подвергаются превращениям преимущественно на активных

центрах, содержащих Co, а при более высоких температурах возрастает вклад реакций, протекающих на активных центрах цеолита.

Проведенные исследования позволили диссертанту предложить механизм синтеза Фишера–Тропша в присутствии использованных ею бифункциональных катализаторов. Согласно предложенному механизму, кобальтовые активные центры катализируют синтез олефинов из CO и H₂, которые, в свою очередь, могут образовать ионы карбения, присоединяя протон сильного брэнстедовского центра цеолита. Образовавшиеся ионы карбения способны вступать в реакции скелетной изомеризации, миграции двойной связи, перераспределения водорода, алкилирования олефинов или других карбкатионов, олигомеризации. В результате этих реакций в составе продуктов синтеза увеличивается доля олефинов, изоолефинов, изопарафинов, а молекулярный вес продуктов снижается. Кроме того, механизм учитывает возможность последующих превращений продуктов, образовавшихся на кислотных центрах цеолита, катализируемых металлическим кобальтом. В результате дополнительно протекают реакции их гидрирования, гидрогенолиза или инициирования роста углеводородной цепи. При этом цепь последовательных превращений на Co и цеолитных центрах может содержать бесконечное количество звеньев, причем могут протекать реакции, приводящие как к снижению числа атомов углерода в длинноцепочечных углеводородах, так и к их увеличению в коротких молекулах. В результате образуется смесь олефиновых, насыщенных и разветвленных углеводородов, практически не содержащая высокомолекулярных продуктов, часто называемая синтетической нефтью.

В разделе 5 Заключение кратко проанализированы основные результаты работы.

Выводы (раздел 6) обоснованы и отражают основные результаты и положения диссертационной работы.

В целом диссертантом выполнен очень большой объем разнообразных и крайне интересных исследований, имеющих большое научное и практическое значение для повышения эффективности процесса Фишера–Тропша —

альтернативного источника высококачественных нефтехимических продуктов и компонентов моторных топлив.

В качестве замечаний по работе можно отметить следующее:

1. Раздел 2.2 главы 1 озаглавлен «Кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша», однако в подразделе 2.2.1 Общие сведения рассмотрены преимущественно железные катализаторы. Раздел «3.4 Методики проведения синтеза» назван неудачно, лучше- «Методики проведения каталитических экспериментов». В диссертации содержатся буквально повторяющиеся названия подзаголовков разделов, хотя относятся к разным этапам выполнения работы. Это затрудняет восприятие. Многие подзаголовки следовало бы конкретизировать. Выводы к подразделам раздела 4 часто содержат повторы.
2. По материалам литературного обзора следовало бы сделать вывод о том, какие типы цеолитов автор считает предпочтительными в качестве носителей кобальтовых катализаторов? Раздел 2.3 «Превращения углеводородов на цеолитах» можно было бы сократить, не приводя известные данные о строении и свойствах цеолитов. Также излишне детально описаны процессы изомеризации и гидрокрекинга высокомолекулярных алканов на цеолитах.
3. В разделе «3.5 Методики хроматографического анализа» следовало бы пояснить, как определяли количество водорода?
4. Данные таблицы 7 показывают, что при введении алюминиевой пудры происходит резкое уменьшение удельной поверхности катализаторов. С чем это связано?
5. Проведение экспериментов велось в условиях разработки катализаторов - достижения оптимальных показателей по выходу целевых продуктов. Были ли эти показатели стабильными или менялись со временем? Снижение селективности при изменении скорости подачи можно связать не только с этим фактором, но и с дезактивацией катализатора.
6. На с. 91 содержатся фразы, противоречащие друг другу: «интенсификация массообмена на поверхности гранул при повышении нагрузки по синтез-газу легче происходит в порах большого размера (рис. 20б).» и «Введение цеолита в состав

катализатора приводит к снижению диффузионных ограничений». Цеолит увеличивает содержание в катализаторе пор именно малого размера и вроде бы должен создавать дополнительные диффузионные ограничения. Другое дело, что он также способен снижать диффузионные ограничения крекируя тяжелые продукты.

7. Действие цеолитной добавки часто трактуется именно с позиций интенсификации процессов массообмена. Но известно, что длинноцепочечные углеводороды в большей степени подвержены превращениям на цеолитах, и повышение выхода C5+, вероятно, связано не только с массообменными процессами, но и с каталитическими свойствами цеолита.

8. Часто говорится об устойчивости гранул катализатора к местным перегревам. Как оценивался этот фактор?

9. Диссертант объясняет эффект снижения потерь алюминия при введении в катализатор цеолита в H-форме конкурентной адсорбцией углеводородов и воды на цеолите. Непонятно, каким образом пропитка цеолитного компонента углеводородами может повлиять на превращения алюминия?

10. Автор, оценивая кислотные свойства цеолитов, принимает во внимание лишь суммарное количество сильнокислотных центров и центров средней силы. Уместно было бы оценить относительное количество каждого типа кислотных центров.

11. В таблице 11 раздела 4.3 сравниваются катализаторы, не полностью идентичные по массовому содержанию компонентов. Также очевидно, что при пропитке носителя дисперсность кобальтовых активных центров выше, чем в случае использования скелетного кобальта. Это может иметь существенное влияние на свойства катализатора.

12. Сопоставление удельной активности катализаторов смешения и пропиточного, выраженной в ммоль на г кобальта в сек, представляется некорректным, поскольку дисперсность кобальтовых частиц различная. Также в Заключении указывается, что использование в составе катализатора скелетного кобальта позволяет повысить удельную активность металла. Непонятно, за счет чего это происходит, ведь в катализе участвует только внешняя поверхность частиц

скелетного кобальта. Также интересно было бы оценить, насколько частицы скелетного кобальта стабильны в условиях СФТ?

13. В предложенном механизме превращений синтез-газа на разработанных автором цеолитсодержащих катализаторах следовало бы учесть и возможность участия в образовании продуктов льюисовских кислотных центров как цеолита в Н-форме, так и возникших при замещении протона на ионы кобальта.

14. В Заключении автор указывает, что «Характер температурных зависимостей, полученных в присутствии цеолит-содержащего катализатора, различается в диапазонах 170–210 и 220–260°C: в первом интервале он близок к полученному в присутствии бесцеолитного катализатора, а во втором — заметно иной. Это позволяет предположить, что при 170–210°C основные превращения СЖУ протекают на активных центрах, содержащих Со, а во втором — на кислотных центрах цеолита.» Вопрос- какому температурному интервалу соответствует предложенный автором механизм СФТ?

15. Замечены опечатки на с. 20, 21, 24, 32, 33, 57, 58, 77, 96, 102, 123, 131, 145, 201, 266. В сноске 3 на с. 77 выражена благодарность за помощь в получении и интерпретации спектров. Поскольку благодарность выражена за помощь в изучении ТПВ, непонятно, какие спектры имеются в виду?

Сделанные 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.

Таким образом, 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 - повышение эффективности процесса Фишера–Тропша — альтернативного источника высококачественных нефтехимических продуктов и компонентов моторных топлив, имеющая важное научное и практическое значение.

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 в полной мере отражают содержание диссертации.

Таким образом, 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

исполняющий обязанности главного научного сотрудника
Лаборатории Химии нефти и нефтехимического синтеза
ФГБУН ИНХС РАН,

доктор химических наук,

профессор

Локтев Алексей Сергеевич

Подпись доктора химических наук, профессора А.С. Локтева заверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН
к.х.н., д.с.н. В.В. Костина

« 09 » марта 2021 г.



Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 02.00.13 - «Нефтехимия»

Почтовый адрес: 117335, Город Москва, улица Гарибальди, д. 21, корп. 3, кв. 55.

телефон: +7(910)424-46-20. e-mail: al57@rambler.ru