

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Покусаевой Яны Андреевны «Гидрирование диоксида углерода на Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторах в газовой фазе и сверхкритических условиях», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ.

В настоящее время происходит всё более широкое внедрение альтернативных источников энергии и эффективных энергетических систем для сокращения выбросов CO₂. В этом же направлении, следуя принципам углеродной нейтральности, происходит оптимизация существующих промышленных химических процессов и внедрение новых, одними из которых являются наиболее многообещающие процессы преобразования CO₂ в топливо и ценные химические вещества. Так много усилий уделяется разработке процессов углекислотной конверсии метана и синтезу метанола. Кроме того, при переработке CO₂ могут быть получены такие продукты как высшие спирты, диметиловый эфир, метилформиат, диметилкарбонат и различные линейные углеводороды. Оптимизация процессов переработки CO₂ и поиск наиболее эффективных и недорогих катализаторов для данных процессов являются актуальной задачей на сегодняшний день.

Соискателем выполнен значительный объём экспериментальных исследований. В работе впервые проведено исследование процесса гидрирования CO₂ на промотированных железосодержащих катализаторах на сибуните. Показано, что на Fe-Cr катализаторе CO₂ восстанавливается до CO с селективностью 100%. Впервые методом магнитометрии было показано, что образование карбида Хегга в среде CO является достаточным условием для получения углеводородов C₁-C₁₂ при гидрировании CO₂ на железосодержащих катализаторах.

Характеристики синтезированных катализаторов определены широким набором современных физико-химических методов анализа и в каталитических испытаниях, что характеризует работу как систематическую и комплексную, и не вызывает сомнений в достоверности полученных результатов.

По работе имеются следующие замечания:

1. В процессах синтеза Фишера-Тропша кроме метана, легких углеводородов и, иногда, диметилового эфира, всегда присутствует смесь парафинов и спиртов. При этом лёгкие спирты конденсируются с водой, а парафины и высшие спирты могут конденсироваться на стенках реактора и катализаторе. К сожалению, в работе не приведено упоминаний об анализе конденсированной спиртовой фазы, и нет упоминания об анализе/необходимости смывов со стенок реактора и с катализатора. Всё это не позволяет в полной мере судить о распределении синтезируемых продуктов, так как селективность только по высшим спиртам может составлять несколько процентов от общей конверсии.
2. Карбиды на поверхности железных и кобальтовых (Co₂C) катализаторов рассматриваются как возможные активные центры в процессах гидрирования оксидов углерода. Кроме того, для процесса Фишера-Тропша необходимо образование наноразмерных частиц кобальта, которые в работе были получены. По какой причине синтезированные кобальтовые катализаторы обеспечивают протекание на них в основном реакции метанирования CO₂?


3. Как хром, так и кадмий имеют более высокое поверхностное натяжение и молярный объём в сравнении с железом, поэтому при формировании биметаллических частиц в основном сосредотачиваются ближе к центру частицы. Анализировалось ли распределение этих металлов по радиусу в частицах железа для оценки их вхождения в структуру частиц и влияния на каталитические свойства?
4. Как можно объяснить то, что на Fe-содержащих катализаторах на сибуните при переходе с атмосферного давления на давление 85 атм происходит увеличение селективности по углеводородам?
5. Реакция гидрирования CO_2 для получения спиртов или насыщенных углеводородов требует более высокую долю водорода в исходной реакционной смеси: $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$ или $1:4$ для достижения высоких уровней конверсии и селективности по углеводородам. Вместе с тем в работе использовались смеси с соотношением $1:2$ и $1:1$. Почему не была использована более обогащённая водородом реакционная смесь?

Тем не менее, эти замечания являются предметом научной дискуссии и дальнейших исследований, и не ставят под сомнение данную диссертационную работу и ценность полученных результатов.

Диссертационная работа Покусаевой Я. А. выполнена на высоком научном уровне и соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», а её автор, Покусаева Яна Андреевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ.

Ведущий инженер группы каталитических превращений оксидов углерода Федерального бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»» (ФИЦ ИК СО РАН), к.х.н. (02.00.04 – Физическая химия)

«14» сентября 2020 г.

 Докуциц Евгений Владимирович

Зам. директора по научной работе
ФИЦ ИК СО РАН, к.х.н.



 Ведягин Алексей Анатольевич

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5
Тел. +7 (383) 326-95-53, E-mail: oschtan@catalysis.ru