

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ



Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
(ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел.: (495) 952-59-27, Факс: (495) 633-85-20
Эл. почта: tips@ips.ac.ru; <http://www.ips.ac.ru>

ОКПО 02699518; ОГРН: 1027739824991;
ИНН: 7725009733; КПП: 772501001

19.03.2020 №12103-65/2171.1-102 *2*

На № 12104-21.1-у.с. от 17.03.2020

Председателю диссертационного
совета Д.002.022.02

чл.-корр. РАН Лapidусу А. Л.

Глубокоуважаемый Альберт Львович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертационной работе Покусаевой Яны Анатольевны на тему **«Гидрирование диоксида углерода на Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторах в газовой фазе и сверхкритических условиях»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 12.00.15 – Кинетика и катализ, и представляет сведения об организации.

Приложение:

на 2 л. в 1 экз

ученый секретарь ИНХС РАН,
к.х.н., доц.



Ю.В. Костина

Костина Ю.В.

Сведения о научной организации

- | | |
|---|---|
| 1. Название организации
полное и сокращенное | Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного
Знамени Институт
нефтехимического синтеза им.
А.В.Топчиева Российской академии
наук (ИНХС РАН) |
| 2. Адрес | 119991, ГПС-1, Москва, Ленинский
проспект, дом 29. |
| 3. Телефон | 8(495)954-42-75 |
| 4. Электронная почта | tips@ips.ac.ru ; director@ips.ac.ru |
| 5. Web-страница | http://www.ips.ac.ru |

Список публикаций работников организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет

1. Kuz'min A.E., Pichugina D.A., Kulikova M.V., Dement'eva O.S., Nikitina N.A., Maksimov A.L. A possible role of paramagnetic states of iron carbides in the Fischer–Tropsch synthesis selectivity of nanosized slurry catalysts. *Journal of Catalysis*, **2019**, V. 380, p. 32-42
2. Vasilev A.A., Efimov M.N., Bondarenko G.N., Muratov D.G., Dzidziguri E.L., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Karpacheva G.P. Fe-Co alloy nanoparticles supported on IR pyrolyzed chitosan as catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Physics Letters*, **2019**, V. 730, p. 8-13
3. Kuz'min A.E., Kulikova M.V., Maximov A.L. Mechanism of Fischer–Tropsch Synthesis over Nanosized Catalyst Particles: Approaches and Problems of Ab Initio Calculations, *Petroleum Chemistry*, **2019**, V. 59, № 5, p. 485-497
4. Bubbling in Fischer–Tropsch Synthesis with Nanosized Catalyst: a Study Using a Model Slurry Reactor Kulikova M.V., Kuz'min A.E., Chupichev O.B. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2018**, V. 91, № 4, p. 597-601
5. Куликова М.В., Дементьева О.С., Чудакова М.В., Иванцов М.И. Влияние способа формирования наноразмерных суспензий на их физико-химические и каталитические свойства в условиях синтеза Фишера-Тропша. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*, **2018**, том 61, № 9-10, с. 73-78
6. Цветков В.Б., Куликова М.В., Хаджиев С.Н. Молекулярное моделирование формирования железосодержащей каталитической наночастицы в процессе трехфазного синтеза Фишера-Тропша. *Наногетерогенный катализ*, **2017**, том 2, № 1, с. 55-63
7. Цветков В.Б., Куликова М.В., Хаджиев С.Н. Применение метода молекулярного моделирования для описания свойств высокодисперсных железополимерных катализаторов трехфазного синтеза Фишера–Тропша, *Наногетерогенный катализ*, **2017**, том 2, № 1, с. 55-63
8. Bondarenko G.N., Kulikova M.V., Kh'Al' Khazradzhi A., Dement'eva O.S., Ivantsov M.I., Chudakova M.V. Catalytic and physicochemical properties of Fe-polymer

- nanocatalysts of Fischer–Tropsch synthesis: Dynamic light scattering and FTIR spectroscopy study в журнале *Petroleum Chemistry*, **2016**, V. 56, № 12, p. 1128-1133
9. Kulikova M.V., Chudakova M.V., Dement'eva O.S., Ivantsov M.I., Oknina N.V. Fischer–Tropsch synthesis in the presence of ultrafine iron-containing catalysts derived from reverse microemulsions *Petroleum Chemistry*, **2016**, V. 56, № 6, p. 535-539
10. Бондаренко Г.Н., Куликова М.В., Аль Хазраджи А.Х., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Чудакова М.В. Изучение каталитических и физико-химических свойств Fe-полимерных нанокатализаторов синтеза Фишера-Тропша методами динамического светорассеяния и ИК-Фурье спектроскопии, *Наногетерогенный катализ*, **2016**, V. 1, № 2, p. 122-128

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. Директора

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)),

С. В. Антонов



2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Проблема вовлечения диоксида углерода в химические превращения, связанные с получением ценных продуктов, является важным направлением химии и химической технологии. Так как молекула диоксида углерода термодинамически стабильна, актуальны различные способы ее активации, одним из которых является гетерогенное гидрирование. Такой подход может позволить вовлечь молекулу CO_2 в химическое взаимодействие и получить ценные химические соединения (спирты, монооксид углерода, углеводороды). Проведение процесса в сверхкритических условиях позволяет оценить возможное положительное влияние сверхкритического состояния субстрата на параметры работы гетерогенных катализаторов. Для исследования выбраны сравнительно недорогие железо- и кобальтсодержащие катализаторы, активные в синтезе Фишера-Тропша. Использование в качестве носителей углеродных материалов (сибунит, углеродные нанотрубки) позволяет

получить активные катализаторы синтеза углеводородов из диоксида углерода и водорода.

В этой связи **актуальность** диссертации Покусаевой Яны Андреевны, посвященной исследованию гидрирования диоксида углерода в углеводороды, не вызывает сомнений.

В диссертации поставлена **цель** провести исследование гидрирования диоксида углерода на металлсодержащих катализаторах, нанесенных на углеродные и оксидные носители. Выполнена оценка влияния параметров на активность и селективность катализаторов, определены активные фазы и проведена оценка влияния промотирования на каталитические характеристики исследуемых систем.

Структура диссертации традиционна. Работа состоит из разделов: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, основные результаты и выводы, приложение, список сокращений и условных обозначений, список литературы. Список литературы содержит ссылки на 131 литературный источник. Текст диссертации изложен на 128 страницах, содержит 60 рисунков и 18 таблиц.

В Главе 1 рассмотрены основные сведения о гидрировании CO_2 в CO , метан и углеводороды, основное внимание уделено описанию применяющихся катализаторов на основе кобальта и железа, приведены вероятные механизмы процессов.

В Главе 2 описана экспериментальная установка, методика проведения эксперимента и анализа синтезированных углеводородов, приведена методика приготовления катализаторов, описаны методы физико-химического исследования синтезированных катализаторов.

В Главе 3 проводится систематизация полученных каталитических и физико-химических экспериментальных данных по гидрированию диоксида углерода.

Научная новизна и значимость полученных результатов не вызывает сомнения. В работе проведено комплексное исследование процесса

гидрирования диоксида углерода на нанесенных металлсодержащих катализаторах на основе Fe, Ni и Co. Показано, что выбор металла для катализатора значительно влияет на направление процесса. Так на Fe-содержащих катализаторах протекает процесс восстановления диоксида углерода до CO с последующим гидрированием CO в углеводороды, а на Ni- и Co-содержащих катализаторах возможно получать метан с селективностью практически 100 %. В работе впервые проведено комплексное исследование гидрирования диоксида углерода в углеводороды в сверхкритических условиях на катализаторах, нанесенных на сибунит. На основе экспериментальных данных показано, что от выбора активного металла для катализатора зависит направление реакции: на Fe-содержащих катализаторах протекает образование углеводородов C₁-C₁₂, а на Co- и Ni-содержащих – метана по реакции Сабатье. Особое внимание уделено сравнительному изучению процесса гидрирования в сверхкритических и газофазных условиях. На основе экспериментальных данных показаны преимущества проведения гидрирования диоксида углерода в сверхкритических условиях по сравнению с газовой фазой: увеличение конверсии и повышение селективности по углеводородам на Fe-содержащих катализаторах и повышение производительности Co- и Ni-содержащих систем.

В работе были впервые сопоставлены расчетные и экспериментальные значения плотности реакционной смеси водород/диоксид углерода, полученные с помощью волоконно-оптического денситометра, с каталитическими характеристиками процесса. Было отмечено положительное влияние роста плотности субстрата на селективность по углеводородным продуктам.

Особое внимание автор уделяет физико-химическому исследованию активных центров железосодержащих катализаторов и сопоставлению их природы с каталитической активностью в превращении диоксида углерода. Особое место в работе занимает магнитометрическое исследование активных центров свежих и отработанных образцов катализаторов. На основании

полученных результатов выявлена зависимость активности синтезированных катализаторов в реакции водяного газа и синтезе углеводородов от присутствия на поверхности активных центров магнетита и карбида Хегга χ - Fe_5C_2 . Особый интерес представляет вывод о невозможности образования карбида Хегга – активной фазы синтеза углеводородов – при внесении в систему хрома.

Значительный интерес вызывает часть работы, посвященная сравнению гидрирования монооксида и диоксида углерода на FeK/C . Сравнение результатов позволило сделать общий вывод о возможности гидрирования диоксида углерода в одну стадию с образованием углеводородов, хотя и с меньшей активностью и селективностью по углеводородам, чем в классическом синтезе Фишера-Тропша.

По диссертации Я. А. Покусаевой можно сделать ряд замечаний:

1. В работе показано, что использование углеродных нанотрубок в качестве носителя вместо сибунита положительно влияет на активность и селективность работы катализатора, при этом не объясняется, чем вызван наблюдаемый эффект.
2. Несмотря на то, что диссертант обосновывает выбор Fe-содержащих катализаторов, нанесенных на углеродный носитель сибунит, уместно было бы рассмотреть каталитическую активность также и аналогичных систем на оксидных носителях для сравнения их каталитических характеристик в гидрировании диоксида углерода.
3. Стабильность работы катализаторов в сверхкритических условиях продемонстрирована в экспериментах, продолжительность которых не превышает 7 часов. В тоже время для оценки долгосрочной стабильности катализаторов необходимо было бы проследить стабильность превращения диоксида углерода в сверхкритических условиях в течение значительно более длительного времени, например, 100 часов.

В целом, сделанные замечания носят характер пожеланий, не снижают общей высокой оценки работы и не затрагивают основных положений и выводов диссертации.

Диссертационное исследование Я. А. Покусаевой выполнено на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Работа написана хорошим литературным языком, приведенные таблицы и графики в полной мере иллюстрируют полученный экспериментальный материал. Основные результаты и выводы диссертации вполне обоснованы и соответствуют представленным экспериментальным данным.

Автореферат, а также публикации автора в достаточной степени отражают содержание диссертации. Работа прошла хорошую апробацию: основные результаты были опубликованы в трех научных статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

Работа Я. А. Покусаевой несомненно является весомым и ценным вкладом в развитие исследования процесса превращения диоксида углерода в ценные химические соединения.

Результаты работы и сделанные выводы могут быть рекомендованы к использованию в исследовательской и практической деятельности Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина, Московского государственного университета им. М. В. Ломоносов, Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева и других научных центрах и организациях, занимающихся проблемой разработки катализаторов и каталитических процессов превращения оксидов углерода.

В соответствии с вышеизложенным, диссертация Я. А. Покусаевой по своему уровню, объему и значимости полученных результатов удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор безусловно заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Содержание диссертации и отзыв на нее обсуждены и одобрены на заседании расширенного коллоквиума лаборатории химии нефти и нефтехимического синтеза ИНХС РАН от 20 августа 2020 г.

Председатель коллоквиума,
к.х.н.

К.И. Дементьев

Секретарь коллоквиума, к.х.н., н.с.

Е.Е. Колесникова

Подписи К.И. Дементьева и Е.Е. Колесниковой заверены

Ученый секретарь ИНХС РАН
к.х.н. доц. Ю.В. Костина

