

ОТЗЫВ

официального оппонента Бадамшиной Эльмиры Рашатовны на диссертацию Бурцева Александра Алексеевича «Кобальтовые катализаторы процесса Фишера-Тропша на углеродных нанотрубках: стабильность и регенерация», представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.04 –Физическая химия.

Одной из важнейших задач, вставших перед мировым сообществом еще в начале прошлого века в связи с постепенным сокращением запасов нефти и затруднением её добычи, стала разработка синтетических способов получения углеводородного сырья. Такой способ конверсии синтез-газа в углеводороды с использованием железо- и кобальтсодержащих катализаторов был предложен немецкими исследователями Ф. Фишером и Г. Тропшем, получивший название в их честь – процесс Фишера-Тропша (ПФТ). Данный подход обеспечивает возможность получения углеводородное сырьё высокой чистоты путем газификации угля и биомассы, а также путем переработки природного газа. Как и для любого процесса, в случае ПФТ актуальной задачей является разработка каталитических систем, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью. На сегодняшний день большое количество работ посвящено получению топлива из синтез-газа на основе кобальтовых катализаторов, нанесенных на оксидные носители. Однако при использовании систем Со/оксид возникает ряд проблем, связанных с взаимодействием носителя и металла, а также с возникновением локальных перегревов, которые дезактивируют катализатор и снижают его селективность. Решением указанных проблем может стать применение в качестве носителя углеродных наноматериалов, в частности углеродных нанотрубок (УНТ), которые в настоящий момент активно рассматриваются как альтернатива классическим носителям катализаторов в процессе Фишера-Тропша ввиду своих уникальных свойств, таких как высокая тепло- и электропроводность и химическая инертность к

металлу катализатора. Несмотря на то, что опубликовано достаточно много работ, посвященных исследованию активности кобальтсодержащих систем, нанесенных на УНТ, но вопросы их стабильности и, особенно, возможности регенерации таких каталитических систем, практически, оставались до сих пор открытыми.

Именно поэтому диссертационная работа Александра Алексеевича Бурцева посвящена изучению стабильности кобальтовых катализаторов, нанесенных на УНТ, при их длительных испытаниях в процессе Фишера-Тропша, разработке методики их регенерации и исследованию трансформации структуры на протяжении всего жизненного цикла системы, что обуславливает **актуальность и практическую значимость** исследования.

Научная новизна работы заключается в проведении комплексного физико-химического анализа структурных трансформаций систем Со/УНТ, начиная от их синтеза и активации, через длительные испытания в ПФТ до регенерации и повторных тестов в каталитической реакции. Таким образом, автор предоставил уникальную информацию о жизненном цикле катализатора как с точки зрения его активности, так и с точки зрения изменений структуры, выявил механизм дезактивации образцов катализатора с различным содержанием кобальта, изучил влияние модификации носителя атомами азота на свойства системы Со/УНТ.

Текст диссертационной работы изложен на 110 страницах. По структуре диссертационная работа состоит из стандартных разделов: «Введение», «Литературный обзор», «Экспериментальная часть», «Результаты и их обсуждения», «Заключение», «Выводы», «Список сокращений и условных обозначений» и «Список литературы», содержащий 186 ссылок, «Приложение». Иллюстративный материал насчитывает 36 рисунков и 12 таблиц.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, отмечена новизна и практическая значимость проведенных

исследований, представлены положения, выносимые на защиту, описан личный вклад и указана апробация работы.

В разделе «Литературный обзор» выполнен анализ научных статей по тематике диссертационного исследования. Приведено сравнение разнообразных оксидных носителей катализаторов ПФТ с носителями углеродной природы. Также рассмотрено влияние кислорода и азота на структуру углеродных нанотрубок и поведение функционализированного носителя в процессе превращения синтез-газа в углеводороды, приведены немногочисленные известные данные по стабильности системы Со/УНТ и последние достижения в области регенерации оксидных систем. Сделаны выводы о том, что изучение стабильности и регенерации изучаемых катализаторов критически необходимы для их дальнейшего внедрения в промышленность.

Экспериментальная часть содержит подробное описание синтеза всех образцов, используемых в работе. Дано описание экспериментального оборудования, методик и методов исследования полученных носителей и каталитических систем.

В главе «Обсуждение результатов» излагаются итоги исследования структуры образцов и испытаний катализаторов в ПФТ. При интерпретации данных автор сравнивает полученные закономерности с информацией из литературы и всесторонне обсуждает полученные им результаты. В работе проведено глубокое и комплексное исследование стабильности катализатора Со/УНТ при длительных испытаниях в ПФТ, в промышленных условиях. Подобраны условия регенерации и определены оптимальные условия отжига и восстановления катализатора, а также рассчитаны эффективные энергии активации побочных реакций ПФТ, а именно конверсии водяного пара и образования метана. На основании анализа представленных в диссертационной работе результатов автором сформулированы выводы, которые полностью соответствуют поставленным задачам и положениям, выносимым на защиту.

В списке литературы представлены библиографические данные об основных научных работах и источниках информации, использованных в литературном обзоре и при интерпретации экспериментальных данных. Стоит отметить наличие множества ссылок на публикации последних нескольких лет, что говорит об актуальности представленной информации.

К числу наиболее значимых результатов, полученных А.А. Бурцевым, можно отнести:

- Модели структурных трансформаций каталитической системы Со/УНТ во времени в процессе Фишера-Тропша при длительных (до месяца) испытаниях в условиях, максимально приближенным к промышленным.
- Выявление механизма дезактивации катализаторов Со/УНТ.
- Разработанные методики регенерации отработанных катализаторов.

В целом работа производит благоприятное впечатление, однако после ознакомления с ней возникли следующие вопросы и замечания:

1. Чем обусловлен выбор содержания кобальта в каталитических системах Со/УНТ в количестве 20 и 30 %?
2. Использовался ли промотор в исследуемых каталитических системах? Если да, то какой, если нет, то почему?
3. Вопросы к рисунку 3.8 (раздел 3.3. «Каталитические испытания») и его описанию. Почему периоды длительностью 50 часов и 100 часов при использовании в процессе Фишера-Тропша каталитических систем 20Со/УНТ и 30Со/УНТ, соответственно, названы индукционными, если конверсия в первые ~10 часов реакции достигает значений 30% в первом случае и 50 % во втором и затем медленно, но растет? Зачем на оси ординат фигурирует слово «содержание», если рисунок иллюстрирует изменение конверсии и селективности? Это запутывает читателя, должно быть просто «%».
4. В работе имеются досадные ошибки, неточности, автор часто использует так называемые жаргонизмы, в частности, вместо того,

чтобы писать 20Co/УНТ и 30Co/УНТ, читаем «20% катализатор, 30% катализатор». Весьма неудачна подпись к рис. 3.22 «N1s – спектры азотных носителей», по-видимому, имеется ввиду носитель – УНТ, допированный азотом. Ошибка в подписи к рис. 3.12 – два раза приведен катализатор 20Co/УНТ. Неудобна отсылка читателей со стр. 71 к таблицам и рисункам, приведенным на стр. 60, из которых можно было извлечь необходимые данные и привести по тексту, что не затрудняло бы чтение. Не все аббревиатуры приведены в списке сокращений, что также не облегчает восприятие работы.

Указанные замечания, однако, не снижают высокую оценку работы в целом и не умаляют значимости диссертационного исследования Бурцева А.А.

Автореферат в полной мере отражает результаты, представленные в диссертации, а высокий уровень публикаций автора – её актуальность и востребованность тематики.

Результаты исследования могут быть использованы в МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОНХ РАН, ИОХ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИНХС им. А.В. Топчиева, ИПХФ РАН, ИК СО им. Г.К. Борескова и в других академических институтах и высших учебных заведениях, работы которых связаны с нефтехимической и нефтегазовой тематикой.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что диссертация Бурцева Александра Алексеевича «Кобальтовые катализаторы процесса Фишера-Тропша на углеродных нанотрубках: стабильность и регенерация» является законченной научно-квалификационной работой, соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия и по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9-14 «Положение о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842) и пп. 2.1-2.5 «Положение о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института

общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 26 октября 2018 г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,
заместитель директора ФГБУН
Институт проблем химической физики

Российской академии наук  Бадамшина Эльмира Рашатовна
«14» мая 2021 г.

Контактные данные:

тел.: +7(915) 4798963, e-mail: badamsh@icp.ac.ru

Адрес места работы:

142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики Российской академии наук
Тел. +7(49652) 2-44-76; e-mail: director@icp.ac.ru

Подпись д.х.н., профессора Эльмиры Рашатовны Бадамшиной заверяю:

Учёный секретарь
Института проблем
химической физики РАН



Б.Л. Психа

«14» мая 2021 г.

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

по диссертационной работе Бурцева Александра Алексеевича на тему «Кобальтовые катализаторы процесса Фишера-Тропша на углеродных нанотрубках: стабильность и регенерация», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.04

– Физическая химия

Фамилия, имя, отчество	Бадамшина Эльмира Рашатовна
Гражданство	РФ
Ученая Степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Доктор химических наук, 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ
Ученое звание (по кафедре, специальности)	Профессор
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1; www.icp.ac.ru E-mail: office@icp.ac.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химической физики Российской академии наук»
Наименование подразделения	Лаборатория специальных полимеров
Должность	Заместитель директора ИПХФ РАН
Публикации по специальности 02.00.04 – физическая химия:	

1. Synergetic effect of fullerene and graphene oxide nanoparticles on mechanical characteristics of cross-linked polyurethanes under static and dynamic loading / Tarasov A.E., Anokhin D.V., Propad Y.V., Bersenev E.A., Razorenov S.V., Garkushin G.V., Badamshina E.R. // Journal of Composite Materials. – № 26-27, 2019. – DOI: org/10.1177/0021998319848077.

2. The effect of addition of low-layer graphene nanoparticles on structure and mechanical properties of polyurethane-based block copolymers / Gorbunova M., Komratova V., Grishchuk A., Badamshina E., Anokhin D. // Polymer Bulletin. – №11, 2019. – DOI: org/10.1007/s00289-018-02673-z

3. The Effect of Small Additions of Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Epoxy Polymers under Static and Dynamic Loads / Tarasov A.E., Badamshina E.R., Anokhin D.V., Razorenov S.V., Vakorina G.S. // Technical Physics. – № 63, 2018. – DOI: org/10.1134/S1063784218010267

4. Новые ИК-спектральные методики определения содержания гидроксильных групп в олигомерах/ А.Е. Тарасов, В.П. Лодыгина, В.В. Комратова, М.А. Горбунова, Э.Р. Бадамшина// Журнал прикладной химии. – № 2, 2017. – С. 186 – 191.

5. Кинетические закономерности реакции уретанообразования изофорондиизоцианата: влияние природы катализатора и растворителя / Карпов С.В., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Джалмуханова А.С., Малков Г.В., Бадамшина Э.Р. // Кинетика и катализ. – № 4, 2016. – С. 429 – 435.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,

заместитель директора ФГБУН

Институт проблем химической физики

Российской академии наук

Бадамшина Эльмира Рашатовна

Подпись Бадамшиной Э.Р. заверяю

Ученый секретарь ИПХФ РАН



Подпись

Б.Л. Психа