

13.04.2021  
а 12104-172/2171-01



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук на диссертационную работу Бурцева Александра Алексеевича «Кобальтовые катализаторы процесса Фишера-Тропша на углеродных нанотрубках: стабильность и регенерация» представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Получение синтетических углеводородов из CO и H<sub>2</sub> на гетерогенных катализаторах (синтез Фишера–Тропша) — перспективный процесс крупнотоннажного органического синтеза, позволяющий вовлечь в производство моторных топлив и продуктов нефтехимии самые разные углеродсодержащие источники сырья, включая природный газ, уголь, биомассу. Преимуществом синтетических топливных фракций перед нефтяными является отсутствие в них ароматических, поли- и гетероароматических компонентов, азот- и серосодержащих примесей. Модификация катализаторов и условий синтеза позволяет также направить процесс в сторону получения низших олефинов или спиртов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>. Таким образом, синтез Фишера–Тропша и его модификации открывает новые перспективы для производства высокочистых моторных топлив и ценных химикатов. Ключевой проблемой этого процесса, однако, остается приготовления активных, селективных и стабильных катализаторов конверсии синтез-газа в высшие углеводороды. Для этого необходимо глубокое понимание механизмов каталитического действия, связь физико-химических и каталитических характеристик, процессов старения и потери каталитической активности. В настоящее время усилия исследователей направлены на поиск новых эффективных носителей для активного металла, на выяснение причин дезактивации и повышение срока

службы катализаторов. Особенно активно в последние годы ведутся исследования синтетических углеродных материалов (нанотрубок, нановолокон, графена и других) в качестве подложек для катализаторов. Высокая удельная поверхность, термическая и химическая стабильность, возможность направленной модификации текстурных характеристик являются привлекательными особенностями этих материалов. Поэтому не подлежит сомнению, что диссертационная работа А.А. Бурцева, в которой исследованы кобальтовые катализаторы процесса Фишера-Тропша, нанесенные на углеродные нанотрубки, выполнена на **актуальную** тему.

Диссертация написана по традиционной схеме и состоит из введения, литературного обзора, описание экспериментов, обсуждения результатов, выводов по работе и приложения. Объем работы составляет 110 машинописных страниц. Библиография содержит 186 ссылок.

Во введении обоснована актуальность работы, поставлены решаемые в ней проблемы и конкретные задачи исследования. Сформулированы также научная новизна и практическая значимость полученных результатов, их достоверность и личный вклад автора. Перечислены выносимые на защиту положения диссертации.

В литературном обзоре приведены общие сведения о синтезе Фишер–Тропша, а затем данные об использовании углеродных носителей для приготовления нанесенных катализаторов этого процесса — активированного угля, углеродных нанотрубок, нановолокон, графена и других. Изложены преимущества и недостатки углеродных носителей перед традиционными оксидными; дан критический обзор работ, в которых проводится сравнение соответствующих каталитических систем; подробно описано влияние окислительной обработки углеродных подложек на морфологию нанесенного кобальта и его каталитические свойства. Отдельный раздел в литературном обзоре посвящен явлению дезактивации кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов, ее причинам и методам регенерации. Таким образом, в литературном обзоре подробно рассмотрены те аспекты изучения катализаторов, которые являются предметом исследования в диссертации, что совершенно логично.

Экспериментальная часть изложена достаточно подробно как в части приготовления катализаторов и методики каталитических экспериментов, так и анализа. Использованный комплекс аналитических методов (ПЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, РФА, РФЭС, ТПВ, ИК-спектроскопия комбинационного рассеяния, ТГА-МС) адекватен поставленным задачам и соответствует современным стандартам исследования гетерогенных катализаторов. В целом, описание экспериментальной части не вызывает возражений и позволяет судить о достоверности полученных в работе результатов.

В третьей главе (обсуждение результатов) автор подробно описывает синтез углеродных нанотрубок (УНТ) и их окисленных и допированных азотом производных, характеризует полученные материалы методами ТГА-МС, низкотемпературной адсорбцией азота, РФЭС и ПЭМ высокого разрешения. Далее описывается синтез кобальтовых катализаторов Co/УНТ, их физико-химические характеристики, результаты каталитических испытаний в синтезе углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>. Образцы катализаторов, как свежевосстановленных, так и отработавших в синтезе разное время, анализировались методами ПЭМ и РФА. Это позволило исследовать морфологию нанесенных на УНТ наночастиц кобальта и сделать предположение о степени спекания, его механизмах, карбидировании активной фазы катализатора в ходе его работы и о влиянии этих процессов на каталитические характеристики. Была прослежена также эволюция поверхности самих углеродных носителей в ходе синтеза Фишера–Тропша, для чего использовались методы спектроскопии комбинационного рассеяния, РФЭС и низкотемпературной адсорбции азота. Восстановление активности катализаторов после длительных испытаний было проведено методами окислительной и восстановительной регенерации. Разработана оптимальная процедура регенерации в зависимости от степени спекания наночастиц кобальта.

**Научная новизна** работы состоит в полученных данных об эволюции активной фазы и носителя в ходе длительных испытаний в условиях, приближенных к промышленному проведению синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>. Определены процессы, ведущие к снижению удельной активности катализаторов. Установлена роль окисления УНТ и их допирования азотом на функционализацию поверхности носителей и дисперсность нанесенного кобальта. Установлено, что наблюдаемая энергия активации восстановления СО в метан не зависит от структуры носителя, в то время как для реакции водяного газа значение  $E_A$  сильно варьирует в зависимости от природы УНТ. Результаты долгосрочных каталитических испытаний и разработанные эффективные методы регенерации катализаторов будут полезны в проектировании опытных и затем промышленных установок синтеза углеводородов; они составляют **практическую значимость** работы.

При общей положительной оценке работы, к ней имеется ряд замечаний.

1. Как можно судить по описанию в экспериментальной части, катализаторы готовили окунанием (soaking) с последующим упариванием растворителя. Эта процедура, в отличие от метода пропитки по влагоемкости, не дает уверенности, что вся соль из раствора впиталась в поры носителя, а не отложилась частично на его внешней поверхности. С учетом высокой расчетной загрузки кобальта (20 и 30 масс%)

полезно было бы уточнить анализом истинное содержание металла в прокаленных катализаторах. Таких сведений в работе нет.

2. В формуле для селективности образования продуктов  $C_2-C_4$  (с. 42) пропущен коэффициент, отражающий стехиометрию превращения CO в соответствующие углеводороды (от 2 до 4). Некорректно также описан расчет вероятности роста цепи по хроматографическим данным (с. 43).
3. При сравнении размера частиц, определенного методами РФА и ПЭМ, автор упускает, что сравниваются разные частицы: в первом случае это кристаллиты  $Co_3O_4$  в прокаленном катализаторе, во втором — в основном металлический кобальт в восстановленном образце. Неудивительно, что во втором случае частицы меньше. В литературе принят коэффициент  $\frac{3}{4}$  для пересчета размеров частиц оксида в металл (с. 52–53).
4. На катализаторе 30Co/УНТ образуются более тяжелые продукты, чем на 20Co/УНТ. Однако посчитанная величина вероятности роста цепи на 30Co/УНТ ниже, что противоречит этому (с. 63, 64).
5. Автор ошибочно использует термин «дисперсия» вместо «дисперсность». В тексте диссертации встречаются и другие некорректные и небрежные формулировки. Например, «гомологи парафинов и олефинов» (с. 11); «палладий ускоряет адсорбцию водорода» (с. 15); «номер углеводорода» (рис. 1.8 на с. 26,); «активность снижалась при увеличении пика карбида» (с. 33); молекулы CO могут адсорбироваться на соединениях азота в формах  $NH_3$  и HCN (с. 34); «ускорялся рост кобальта» (с. 59).

Перечисленные замечания не затрагивают сути проведенных исследований, не противоречат выводам из работы и не снижают ее научной значимости.

Полученные автором результаты отражены в 4 публикациях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ и входящих в перечень изданий, утвержденный Ученым советом ИОНХ РАН (протокол №8 от 29 октября 2019 года). Материалы диссертации прошли апробацию на международных и российских конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Все вышесказанное позволяет утверждать, что диссертационная работа Бурцева Александра Алексеевича «Кобальтовые катализаторы процесса Фишера-Тропша на углеродных нанотрубках: стабильность и регенерация» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с пониманием механизмов формирования нанесенных на углеродные подложки кобальтовых катализаторов. Проведенное исследование открывает возможности для направленного

приготовления каталитических систем синтеза Фишера–Тропша с желательными свойствами.

Материал диссертации может быть использован для проведения лекционных курсов в МГУ им. М.В. Ломоносова на химическом факультете и факультете наук о материалах, в РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также при проведении исследовательских работ в научных учреждениях соответствующего профиля.

Диссертационная работа А.А. Бурцева полностью соответствует требованиям пп. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства России 24 сентября 2013 г № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и пунктам 2.1–2.5 «Положения о присуждения ученых степеней в Федеральном Государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова» от 26 октября 2018 года, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Бурцев Александр Алексеевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

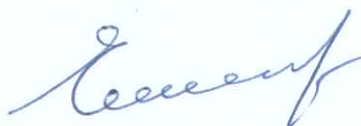
Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании совместного коллоквиума лабораторий каталитических реакций оксидов углерода и катализа переходными металлами и их соединениями ИОХ РАН 30 марта 2021 г (протокол № 3).

Отзыв составил в.н.с. Лаборатории каталитических реакций оксидов углерода д.х.н. Елисеев Олег Леонидович.

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 47.

Телефон: 8 499 1372944

e-mail: [oleg@ioc.ac.ru](mailto:oleg@ioc.ac.ru)



Подпись О.Л. Елисеева заверяю.

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И.К. Коршевец

## Сведения о ведущей организации

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИОХ РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования
Почтовый индекс, адрес организации	119991, Москва, Ленинский пр., д. 47
Веб-сайт	<a href="http://zioc.ru">http://zioc.ru</a>
Телефон	+7 499 137 1379
Факс	+7 499 135 5328
Адрес электронной почты	sci-secr@ioc.ac.ru

### Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:

1. Anna Stavitskaya, Kristina Mazurova, Mikhail Kotelev, Oleg Eliseev, Pavel Gushchin, Aleksandr Glotov, Ruslan Kazantsev, Vladimir Vinokurov, Yuri Lvov, Ruthenium-Loaded Halloysite Nanotubes as Mesocatalysts for Fischer–Tropsch Synthesis. *Molecules* 2020, 25(8), 1764–1774.
2. Savost'yanov, A.P., Eliseev, O.L., Yakovenko, R.E. et al. Deactivation of Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst in Industrially Relevant Conditions. *Catalysis Letters* 2020, 150, 1932–1941.
3. Petr A. Chernavskii, Galina V. Pankina, Ruslan V. Kazantsev, Andey N. Kharlanov, Yuri D. Perfilyev, Sergey V. Maksimov, Oleg L. Eliseev, Effect of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> surface area on the structure

- of supported Fe and catalytic performance in Fischer–Tropsch synthesis. *Energy Technology* 2020, 8(5) 1901327.
4. Я.А. Покусаева, А.Е. Коклин, О.Л. Елисеев, Р.В. Казанцев, В.И. Богдан, Гидрирование оксидов углерода на Fe-содержащих катализаторах на углеродном носителе *Известия АН, Сер. хим.* 2020, № 2, 237–240.
  5. P.A. Chernavskii, R.V. Kazantsev, G.V. Pankina, K.I. Maslakov, B.S. Lunin, O.L. Eliseev. Carbon–Silica Composite as an Effective Support for Iron Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts. *Energy Technology* 2019, 7 (4), 1800961.
  6. V. I. Isaeva, O. L. Eliseev, R. V. Kazantsev, V. V. Chernyshev, A. L. Tarasov, P. E. Davydov, A. L. Lapidus, L. M. Kustov. Effect of the support morphology on the performance of Co nanoparticles deposited on metal-organic framework MIL-53(Al) in Fischer–Tropsch synthesis. *Polyhedron* 2019, 157, 389–395.
  7. В. С. Арутюнов, Л. Н. Стрекова, В. И. Савченко, И. В. Седов, А. В. Никитин, О. Л. Елисеев, М. В. Крючков, А. Л. Лapidus, Перспективы конверсии углеводородных газов в жидкие продукты на основе азотсодержащего синтез-газа (обзор). *Нефтехимия* 2019, 59, №3, 246–255.
  8. П.А. Чернавский, О.Л. Елисеев, Р.В. Казанцев, Г.В. Панкина, Н.Е. Строкова, А. Л. Лapidus, Влияние топомических процессов, протекающих при синтезе катализаторов FeK/C, на их активность и селективность в синтезе Фишера–Тропша. *Кинетика и катализ* 2018, 59, № 6, 795–803.
  9. O.L. Eliseev, A.P. Savost'yanov, S.I. Sulima, A.L. Lapidus, Recent development in heavy paraffins synthesis from CO and H<sub>2</sub>. *Mendeleev Communications* 2018, 28, 345–351.
  10. О.Л. Елисеев, М.В. Цапкина, П.Е. Давыдов, Л.Д. Джукашева, А.Л. Лapidus, Синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub> в присутствии кобальтовых катализаторов, промотированных оксидом церия. *Химия твердого топлива*, 2017, № 3, 38–42.
  11. М.А. Каморин, В.С. Дорохов, Е.А. Пермяков, О.Л. Елисеев, А.Л. Лapidus, В.М. Коган, Сравнительное исследование восстановленных и сульфидных катализаторов на основе переходных металлов в конверсии CO и H<sub>2</sub>. *Кинетика и катализ* 2018, 59, № 3, 314–323.
  12. P. Chernavskii, G. Pankina, R. Kazantsev, O. Eliseev, Potassium as a Structural Promoter for an Iron/Activated Carbon Catalyst: Unusual Effect of Component Deposition Order on Magnetite Particle Size and Catalytic Behavior in Fischer–Tropsch Synthesis. *ChemCatChem* 2018, 10 (6), 1313–1320.
  13. V.I. Isaeva, O.L. Eliseev, V.V. Chernyshev, T.N. Bondarenko, V.V. Vergun, G.I. Kapustin, A.L. Lapidus, L.M. Kustov, Palladium nanoparticles embedded in MOF matrices: catalytic activity and structural stability in iodobenzene methoxycarbonylation. *Polyhedron* 2019, **158**, 55–64

14. V. I. Isaeva, O.L. Eliseev, R.V. Kazantsev, V.V. Chernyshev, P.E. Davydov, B.R. Saifutdinov, A.L. Lapidus, L.M. Kustov, Fischer–Tropsch synthesis over MOF-supported cobalt catalysts (Co@MIL-53(Al)). *Dalton Transactions* 2016, 45, 12006–12014.
15. V.N. Sanin, V.N. Borshch, D.E. Andreev, D.M. Ikornikov, V.I. Yuxhvid, S.Ya. Zhuk, N.V. Sachkova, A.L. Lapidus, O.L. Eliseev, Co-Based SHS-Catalysts for the Fisher–Tropsch Process. *Advanced Materials & Technologies* 2016, No 1, 36–40.

**Ученый секретарь**  
кандидат химических наук



И.К. Коршевец

Адрес: г. Москва, Ленинский проспект, 47

Телефон: +7 499 137 1379

Электронная почта: [ikk@ioc.ac.ru](mailto:ikk@ioc.ac.ru)