

«УТВЕРЖДАЮ»:

Декан Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
член-корр. РАН, профессор,
доктор химических наук

С.Н. Калмыков

« _____ » _____ 2020 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

кафедры физической химии химического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова»

Диссертация «Кобальтовые катализаторы процесса Фишера-Тропша на углеродных нанотрубках: стабильность и регенерация» выполнена в лаборатории катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». Бурцев Александр Алексеевич окончил химико-технологический факультет Волгоградского государственного технического университета в 2014 г по специальности «Нефтехимия». В период подготовки диссертации Бурцев А.А. обучался в очной аспирантуре химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова на кафедре физической химии по специальности 02.00.04. – «Физическая химия» с 01.10.2016 г. по 01.10.2019 г. Диплом об окончании аспирантуры, подтверждающий сдачу кандидатских экзаменов, выдан в 2019 г. химическим факультетом Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель – кандидат химических наук Черняк Сергей Александрович, старший научный сотрудник кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Актуальность работы и степень её разработанности

Постепенное сокращение запасов нефти и затруднение её добычи является острой глобальной проблемой. Решить эту проблему позволяет конверсия синтез-газа в углеводороды на железных и кобальтовых катализаторах – процесс Фишера-Тропша (ПФТ). Данный подход предоставляет возможность получать углеводородное сырьё высокой чистоты путём газификации угля и биомассы, а также переработки природного газа. Как и для любого процесса, в случае ПФТ актуальной задачей является разработка каталитических систем, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью. Несмотря на появление отечественных катализаторов для ряда нефтехимических процессов, данная область промышленности России до сих пор зависит от поставок катализаторов от зарубежных компаний, в связи с чем остро встает вопрос о разработке новых эффективных и стабильных систем отечественного производства. Традиционно в ПФТ используются катализаторы на основе оксидных носителях, которые имеют ряд недостатков, таких как низкая теплопроводность и способность образовывать неактивные соединения с активным металлом. В настоящей работе предлагается использовать кобальтовые катализаторы, нанесенные на углеродные нанотрубки (УНТ), которые имеют достаточно высокую площадь поверхности, химически инертны, обладают высокой теплопроводностью, что снижает вероятность возникновения локальных перегревов.

В научной литературе неоднократно доказана более высокая эффективность системы Co/УНТ по сравнению с катализаторами на оксидных носителях; вместе с тем, существует очень мало работ по исследованию её стабильности и регенерации. Более того, не рассмотрены

процессы, происходящие с носителем в течение жизненного цикла катализатора, в то время как углеродные материалы могут претерпевать существенные изменения при повышенных температурах в атмосфере водорода и воздуха. По статистике, около 20% промышленных катализаторов ежегодно заменяются на свежие, поэтому одной из первостепенных задач также является их регенерация. Настоящая работа направлена на комплексный анализ системы Co/УНТ при длительных испытаниях в ПФТ в условиях, близких к промышленным, выработку условий активации и регенерации, которые позволят сохранить структуру катализатора и при этом использовать все преимущества УНТ.

Эти обстоятельства обуславливают актуальность данной работы, которая направлена на экспериментальное изучение стабильности каталитической системы Co/УНТ, её регенерации и изменений структуры носителя. Полученные в работе результаты необходимы для понимания процесса деактивации каталитической системы, её регенерации, а также возможного использования УНТ в промышленном масштабе в качестве носителя.

Цели и задачи работы

Фундаментальной проблемой, в рамках которой выполнена работа, является разработка эффективных подходов к получению синтетических углеводородов как альтернативе добычи и переработке нефти. В рамках данной проблемы, целью работы является определение каталитических характеристик и структурных трансформаций системы кобальт-углеродные нанотрубки (УНТ) в ходе её длительных испытаний в процессе Фишера-Тропша и регенерации.

В рамках сформулированной цели решались следующие задачи:

1. Синтез УНТ и оптимизация методик их модификации кислородными и азотсодержащими функциональными группами.
2. Синтез и комплексный физико-химический анализ кобальтовых катализаторов на основе модифицированных УНТ.

3. Длительные испытания катализаторов в ПФТ в условиях, приближенных к промышленным.
4. Определение эволюции физико-химических характеристик катализаторов и их носителей на всех этапах подготовки и испытания в ПФТ.
5. Сравнительный анализ каталитических систем на основе азот-содержащих УНТ, синтезированных разными способами.
6. Разработка оптимальных условий регенерации катализаторов.
7. Определение эффективных энергий активации побочных реакций, протекающих при использовании катализаторов на основе УНТ.

Научная новизна

В работе впервые получены данные о структурных трансформациях и стабильности каталитических систем Со/УНТ в процессе Фишера-Тропша в условиях, приближенных к промышленным. Показана эволюция физико-химических свойств и характеристик углеродного носителя на стадиях приготовления, активации и испытания катализатора. Найдены условия активации, при которых не разрушается структура носителя. Применение комплекса физико-химических методов исследования позволило определить основные процессы, приводящие к снижению каталитической активности. Сформулированы оптимальные условия регенерации для систем Со/УНТ. Впервые рассчитаны эффективные энергии активации реакций образования метана и углекислого газа в ПФТ на УНТ-содержащих катализаторах в зависимости от степени функционализации носителя и размера частиц металла.

Практическая значимость работы. Долгосрочные (до 3 недель) испытания каталитических систем Со/УНТ позволили получить данные об их стабильности и дезактивации. Такие результаты дают возможность приблизить внедрение отечественных каталитических систем на основе УНТ в промышленность. Предложенные методики регенерации позволяют

сохранить целостность углеродного носителя, что должно снизить стоимость его использования и обеспечить максимальный выход продуктов.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты физико-химических исследований структуры, морфологии и текстуры окисленных и азот-замещённых УНТ и кобальтовых катализаторов на их основе;
2. Стабильность катализаторов Co/УНТ в ПФТ;
3. Схемы структурных изменений катализаторов и носителей на стадиях синтеза, активации, испытания и регенерации катализаторов
4. Новые методики регенерации катализаторов;
5. Сравнительный анализ структуры и каталитических свойств систем на основе УНТ, модифицированных азотными функциональными группами различной природы;
6. Оценочные величины энергий активации побочных реакций образования метана и конверсии водяного газа в системах на основе УНТ.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в синтезе носителей и катализаторов на основе УНТ, функционализации полученных материалов кислородными группами, допировании УНТ атомами азота, длительных каталитических испытаниях систем Co/УНТ в процессе гидрирования СО на установке высокого давления, а также в обработке и обсуждении полученных результатов – их объяснении и сравнении с литературными данными.

Степень достоверности результатов работы

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных методов исследования, а также воспроизводимостью полученных результатов.

Публикации и сведения об апробации работы

Основные идеи и положения работы в полной мере изложены в 4 научных работах автора общим объемом 47 п.л., в том числе 4 публикациях (объемом 45 п.л.) в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете ИОНХ по специальности 02.00.04. По результатам работы сделано 6 докладов на всероссийских и международных конференциях: XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (Москва 2018), 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level” (Москва 2018), 26th International conference of materials and technology (Словения 2018), 8th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (Венгрия 2018), международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», II Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (Троицк 2019).

Текст диссертации Бурцева Александра Алексеевича «Кобальтовые катализаторы процесса Фишера-Тропша на углеродных нанотрубках: стабильность и регенерация» соответствует установленным правилам научного цитирования, библиографические ссылки оформлены корректно. Диссертационное исследование по своему содержанию соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Список публикаций в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI:

1. S.A. Chernyak, A.A. Burtsev, A.V. Egorov, K.I. Maslakov, S.V. Savilov, V.V. Lunin Stability of cobalt based Fischer-Tropsch catalyst supported on oxidized carbon nanotubes // *Funct. Mater. Lett.* 2020. Vol. 13, № 04. P. 2050021.
2. Chernyak, A.A. Burtsev, E.A. Arkhipova, S.V. Maksimov, S.V. Klokov, K.I. Maslakov, S.V. Savilov, V.V. Lunin Cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts supported on different types of N-doped carbon nanotubes // *Funct. Mater. Lett.* 2020. Vol. 13, № 04. P. 2050025.
3. S.A. Chernyak, A.A. Burtsev, S.V. Maksimov, Kupreenko S.Y. , K.I. Maslakov, S.V. Savilov Structural evolution, stability, deactivation and regeneration of Fischer-Tropsch cobalt-based catalysts supported on carbon nanotubes // *Appl. Catal. A.* - 2020. - Vol. 603. - P. 117741.
4. Черняк С. А., Бурцев А. А., Савилов С. В., Лунин В. В. Энергия активации образования метана и углекислого газа на кобальтовых катализаторах процесса Фишера-Тропша, нанесенных на углеродные нанотрубки // *Нефтехимия.* – 2019. – Т. 59, № 3. – С. 256-260.

В своих научных трудах соискатель представил результаты систематического экспериментального исследования стабильности каталитической системы Со/УНТ. Впервые определены эффективные энергии активации побочных реакций процесса Фишера-Тропша: образование метана и конверсия водяного газа. Впервые получены данные о механизмах структурных трансформаций и стабильности каталитических систем Со/УНТ в ПФТ в условиях, приближенных к промышленным

Диссертация «Кобальтовые катализаторы процесса Фишера-Тропша на углеродных нанотрубках: стабильность и регенерация» Бурцева Александра Алексеевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. – «Физическая химия» по

химическим наукам. К.х.н. Черняк Сергей Александрович, старший научный сотрудник кафедры физической химии химического факультета МГУ, назначается научным руководителем работы.

Заключение принято на заседании кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Присутствовало на заседании 75 чел. Результаты голосования: «за» - 75 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 9_ от «_16_» декабря 2020 г.

И. о. зав. кафедрой физической химии,
вед. науч. сотр., доктор хим. наук



А.А. Горюнков

Ученый секретарь кафедры,
ст. науч. сотр., кандидат хим. наук



Л.А. Засурская