

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Османа Мохамеда Изелдин Абдалла

«The Role of Carbon and Nanocomposite Hybrid Materials as Supports for Transition Metal Sulfide-based Catalysts in Higher Alcohols Synthesis from Syngas» (Роль углерода и нанокompозитных гибридных материалов в качестве носителей для катализаторов на основе сульфидов переходных металлов в синтезе высших спиртов из синтез-газа), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям

1.4.4 – Физическая химия и 1.4.14 – Кинетика и катализ

Актуальность темы диссертации

Ввиду увеличения нагрузки на ископаемые энергоносители, обусловленного общемировым ростом энергопотребления, возникает необходимость диверсификации сырьевой базы при производстве компонентов товарных топлив и сырья для нефтехимии с целью обеспечения энергетической безопасности и рационального природопользования в рамках концепции «устойчивого развития». Привлекательной альтернативой природным ресурсам, с этой точки зрения, может служить биомасса – возобновляемое сырье органического происхождения. Вовлечение такого сырья в переработку с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью – био-рефайнинг – может рассматриваться не только как способ ресурсосбережения, но и как одна из ключевых составляющих экономики замкнутого цикла («циркулярной экономики»), поскольку, по сути, предполагает переработку и повторное использование отходов, а, значит, предотвращает их образование и накопление, что крайне важно с точки зрения экологической безопасности. Одним из интенсивно развивающихся направлений исследований в области создания технологий переработки возобновляемого органического сырья является разработка катализаторов для получения ценных продуктов из синтез-газа, полученного газификацией биомассы. Вариативность состава синтез-газа (соотношение монооксида углерода и водорода) позволяет получать широкий спектр продуктов, среди которых особое место занимают высшие спирты, поскольку могут использоваться в качестве добавок при производстве товарных топлив, удовлетворяющих экологическим стандартам. При этом ввиду особенностей сырья, важной задачей остается разработка стабильных катализаторов,

применение которых обеспечит высокую конверсию синтез-газа в целевые продукты. В свете вышеизложенного, диссертационное исследование, посвященное изучению физико-химических и каталитических свойств систем на основе сульфидов переходных металлов, нанесенных на нанокompозитные гибридные материалы, в процессе превращения синтез-газа с целью получения высших спиртов является чрезвычайно **важным и актуальным**.

Содержание и объем работы

Диссертационная работа изложена на 138 страницах и включает введение, обзор литературы, описание объектов и методов исследования, обсуждение полученных результатов, основные результаты, выводы и рекомендации, список сокращений и условных обозначений, список литературы, насчитывающий 165 источников. Работа содержит 17 таблиц и 57 рисунков.

Во **введении** обоснована актуальность, степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи исследования, перечислены положения, выносимые на защиту, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, степень достоверности и апробация результатов работы, приведены публикации автора по материалам диссертационного исследования, а также обозначен личный вклад соискателя.

Первая глава представляет собой обзор литературы, состоящий из пяти основных разделов, в котором систематизированы имеющиеся в открытой научной и научно-технической литературе сведения о современном состоянии исследований по теме диссертационной работы. **В первом разделе** обоснована необходимость вовлечения в переработку возобновляемых источников энергии, в частности биомассы, проведен анализ доступности такого сырья в России, а также особенности наиболее важных методов первичной переработки биомассы, рассмотрены преимущества и недостатки каждого из них с точки зрения состава образующегося синтез-газа и перспектив его вовлечения в последующие процессы. **Во втором разделе** описаны особенности преобразования синтез-газа в высшие спирты как продукты с высокой добавленной стоимостью и широким спектром применения. **Третий и четвертый разделы** содержат сведения о катализаторах указанного процесса. **В четвертом разделе** приведен детальный анализ информации из открытых источников об особенностях применения катализаторов на основе сульфидов переходных металлов в процессе конверсии синтез-газа. В

частности, в данном разделе содержатся сведения о структуре активной фазы катализаторов, а также взаимосвязи физико-химических характеристик сульфидного компонента и его каталитических свойств. Особое внимание уделяется анализу сведений о влиянии модифицирующих добавок калия на каталитические свойства систем на основе сульфидов переходных металлов. Рассмотрены способы направленного формирования сульфидной фазы катализаторов, влияние физико-химических свойств носителя на состав и структурные характеристики частиц сульфидов, а также активность и селективность полученных катализаторов. **В пятом разделе** описаны механизмы превращения синтез-газа в высшие спирты для CoMo сульфидных катализаторов, модифицированных калием, с указанием роли металла и промоторов. Автором проведен критический анализ данных, содержащихся в научной и научно-технической литературе, на основании чего сформулирована цель и задачи, выбраны объекты исследования, обоснованы подходы и методы.

Во **второй главе** представлены сведения об объектах и методах исследования. Автор подробно описывает методики синтеза катализаторов, физико-химические методы, с помощью которых был установлен состав, подтверждена структура, определены характеристики материалов и катализаторов на их основе, методики тестирования катализаторов и определения каталитических свойств исследуемых систем, основные уравнения и формулы для расчета.

Третья глава представляет собой обсуждение результатов и состоит из трех основных разделов, **первый** из которых содержит результаты исследования физико-химических и каталитических свойств модифицированных калием CoMoS композиций, закрепленных на зауглероженном оксиде алюминия в зависимости от структурных особенностей углеродного покрытия: аморфный углерод или графеновые наноллисты. Автором проведено всестороннее исследование структуры катализаторов, установлен их состав, определены текстурные характеристики, кислотность, геометрия и морфология частиц активного компонента в зависимости от типа и содержания углеродного покрытия в образцах. На основании экспериментальных данных о «поведении» каталитических систем в процессе конверсии синтез-газа, с учетом степени превращения сырья и распределения продуктов в зависимости от условий, в совокупности с физико-

химическими свойствами катализаторов установлены корреляции «состав-структура» и «структура-свойства». *Второй раздел* посвящен обсуждению результатов исследования каталитических свойств модифицированных калием CoMoS систем в зависимости от типа и физико-химических характеристик носителя, в качестве которого применялись мезопористые материалы (Al_2O_3 и ССА) и микропористые активированные угли (AG-3 и ВAW). Установлено, что использование в качестве носителя углеродных материалов, обладающих меньшей кислотностью в сравнении с оксидом алюминия, приводит к увеличению средней длины и степени упаковки слоев сульфидных частиц катализаторов. Это объясняет их высокую селективность по спиртам, которая практически не изменяется с увеличением температуры при значительном росте конверсии. Показано, что катализаторы, нанесенные на микропористые материалы (AG-3 и ВAW), проявляют большую активность в конверсии синтез-газа в высшие спирты и оксигенаты, чем аналоги на основе мезопористых носителей (оксид алюминия и ССА), характеризующихся высокой кислотностью. *Третий раздел* содержит результаты каталитических испытаний K-CoMoS катализаторов на основе порошковых активированных углей марки DAC и OBC-1, а также углеродных волокон, как в виде сорбционной ткани TCA, так и нетканого материала АНМ. Синтезированные материалы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов, данные которых в совокупности с результатами каталитических испытаний позволили установить, что структура носителя из нетканого материала АНМ на основе углеродных нановолокон благоприятствуют формированию частиц сульфидов, обладающих высокой активностью в превращении синтез-газа в спирты. Катализатор на основе TCA проявил существенно меньшую активность в сравнении со всеми остальными образцами ввиду образования на поверхности аксиальных «нитей» кристаллитов дисульфида молибдена большей длины.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Обоснованность представленных автором научных положений, результатов и выводов, сформулированных в диссертационном исследовании, определяется достаточным объемом надежного экспериментального материала, его глубоким и всесторонним анализом с опорой на устоявшиеся данные, приведенные в научной и научно-технической литературе,

проведением оценки корректности полученных выводов и зависимостей. Достоверность результатов работы подтверждается использованием современных инструментальных физико-химических методов, включая низкотемпературную адсорбцию азота, рентгенофлуоресцентный анализ, растровую и просвечивающую электронную микроскопию, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, ИК-спектроскопию адсорбированного пиридина для носителей и катализаторов на их основе, газовую и газо-жидкостную хроматографию для анализа газовых смесей и жидких продуктов реакции, авторские методы испытаний катализаторов на лабораторных установках проточного типа с закреплённым слоем.

Основные научные положения и результаты работы прошли широкую апробацию, т.к. **опубликованы** в 4 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах из перечня ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, в том числе в высокорейтинговых журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, представлены на 15 российских и международных конференциях. Публикации автора отражают содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы.

Автор ставит своей целью исследование закономерностей процесса превращения синтез-газа с применением катализаторов на основе модифицированных калием сульфидов переходных металлов, нанесенных на нанокompозитные гибридные материалы, а также выявление взаимосвязи состава носителя и активного компонента, физико-химических характеристик и структурных особенностей катализаторов с их каталитическими свойствами в указанном процессе. **Научная новизна работы** состоит в:

- применении в качестве носителя для биметаллических CoMo сульфидных катализаторов мезопористого углерода и наноструктурированных гибридных материалов на основе зауглероженного оксида алюминия;
- детальном исследовании (с привлечением комплекса физико-химических методов) особенностей формирования, состава, размерных и геометрических характеристик, электронного состояния частиц активного компонента, в зависимости от характеристик носителя и наличия модифицирующих добавок (калия);

– исследовании влияния вышеперечисленных характеристик на каталитические свойства в конверсии синтез-газа в зависимости от условий процесса.

Автором **впервые предложены** наноструктурированные носители на основе гибридного органо-неорганического материала, содержащего в своей структуре оксид алюминия и графен, для модифицированных калием биметаллических CoMo сульфидных катализаторов и оптимизированы условия процесса конверсии синтез-газа с высокой селективностью по высшим спиртам.

Практическая значимость и ценность результатов обусловлена комплексностью задач и всесторонним исследованием катализаторов на основе сульфидов переходных металлов, модифицированных калием, нанесенных на нанокompозитные гибридные материалы, в процессе превращения синтез-газа с целью получения высших спиртов, что может лечь в основу работ, направленных на создание технологий переработки биомассы с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью. Кроме того, результаты исследований могут способствовать развитию прикладных исследований и разработок в области усовершенствования катализаторов гидрирования и гидроочистки. **Научная значимость** результатов исследования заключается в создании подходов к управлению свойствами катализаторов, обладающих повышенной стабильностью, активностью и высокой селективностью в превращении синтез-газа, полученного конверсией биомассы, в ценные продукты нефтехимии и компоненты товарных топлив. Установленные автором закономерности могут лечь в основу работ по созданию методов направленного регулирования состава и структуры катализаторов с заданными свойствами (активность селективность). Результаты исследований могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях и учебных заведениях, где проводится разработка катализаторов конверсии синтез-газа в ценные продукты нефтехимии и компоненты товарных топлив: Институте катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук, Российском государственном университете нефти и газа (научно-исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Всероссийском

научно-исследовательском институте по переработке нефти, Объединенном центре исследований и разработок («РН-ЦИР»), Всероссийском научно-исследовательском и проектном институте нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности («ВНИПИ Нефть»).

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям

Диссертация Османа Мохамеда Изелдин Абдалла представляет собой полноценную научно-квалификационную работу. В ней четко сформулирована и успешно решена задача изучения закономерностей процесса превращения синтез-газа в высшие спирты с применением катализаторов на основе сульфидов переходных металлов, модифицированных калием, а также выявления взаимосвязи состава носителя, физико-химических характеристик катализаторов и его каталитических свойств в указанных реакциях. По своему содержанию, решаемым задачам, используемым методам и подходам диссертация соответствует пунктам 6, 9, 12 паспорта научной специальности 1.4.4 Физическая химия и пунктам 2, 3, 5, 6 паспорта научной специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ». В диссертационной работе использованы современные методы исследования химических превращений и каталитических систем, обработки полученных результатов, аналитическое оборудование и аппаратура для проведения каталитических экспериментов. Результаты диссертации прошли широкую апробацию на научных конференциях, а основное содержание представлено в 4 статьях, опубликованных в профильных журналах, рекомендованных ВАК. Изложение и оформление материалов исследования соответствует действующим стандартам и нормативной документации. Автореферат по структуре и содержанию дает полное представление о результатах, полученных в диссертационной работе.

При прочтении диссертации и автореферата возникли следующие замечания и вопросы:

1. На стр. 21 взаимодействие углерода с водой ошибочно названо реакцией водяного газа.
2. В обзоре литературы не рассмотрены методы зауглероживания носителей и влияние способа модификации поверхности носителя на текстурные свойства, кислотность и характеристики активного компонента. Также было бы целесообразно систематизировать имеющиеся в литературе сведения о способах модификации активного компонента калием и его влияние на

структурные и геометрические характеристики сульфидных частиц. Данные сведения могли бы дать ответ на вопрос о выборе содержания калия в образцах катализаторов.

3. Согласно описанным в экспериментальной части методикам, перевод оксидного предшественника катализаторов в сульфидную форму проводили в автоклаве с использованием элементарной серы в качестве предшественника сульфидирующего агента. Вместе с тем, эксперименты по оценке активности систем проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Как осуществлялась при этом загрузка реактора проточного типа? Каким образом удалось минимизировать контакт образцов с кислородом воздуха? Какой растворитель использовался при сульфидировании в автоклаве? В чем преимущество данной методики в сравнении с сульфидированием в токе смеси H_2S/H_2 или жидкофазным сульфидированием с использованием предшественников сульфидирующего агента, например, диметилсульфида или диметилдисульфида?
4. Почему для экспериментов по оценке активности систем использовался синтез-газ с соотношением $CO/H_2=1/1$? С учетом того, что в качестве потенциального источника синтез-газа рассматривается биомасса или смесь газов, полученная при газификации угля, было бы интересно изучить влияние как содержания CO, так и других компонентов, в частности метана, на активность каталитических систем, распределение продуктов и селективность образования высших спиртов.
5. В условиях реакции сульфидный компонент может дезактивироваться, переходя в оксидную форму, в том числе, при контакте с водой или адсорбции диоксида углерода. За счет чего достигается *in situ* регенерация активного компонента катализаторов – переход из оксидной формы в сульфидную – и обеспечивается их стабильность в отсутствие сульфидирующего агента?
6. Для носителей на основе зауглероженного оксида алюминия и немодифицированных калием образцов катализаторов, не приведены текстурные характеристики. Вместе с тем, данные об удельной площади поверхности и диаметре пор для носителей и CoMo катализаторов на их основе позволили бы оценить степень закупорки пор при нанесении металлов и последующей модификации калием. Кроме того, не

представляется возможным оценить вклад углерода в виде активированного угля или графена на поверхности носителей в численное значение их текстурных характеристик.

7. Согласно данным, приведенным в таблицах 3.2 и 3.9, номинальное содержание металлов в образцах катализаторов превышает расчетное значение. С чем это связано?
8. С целью оценки влияния щелочного металла на активность и селективность катализаторов, было бы интересно изучить каталитические свойства немодифицированных калием CoMo систем в условиях эксперимента.
9. Для доказательства роли калия при формировании активного компонента и его влияния на структурные и геометрические характеристики частиц сульфидов, а также подвижность атомов серы в восстановительной среде было бы интересно исследовать образцы методом термопрограммируемого восстановления водородом.
10. При оценке активности систем в зависимости от типа носителя, его текстурных характеристик и кислотности суммарное содержание металлов в образцах было практически одинаково и составляло порядка 30% масс. При этом, при закреплении активного компонента, удельная площадь поверхности образцов AG-3 и BAW снижалась на 50-80%. С чем это может быть связано?

В тексте диссертации встречаются опечатки, незначительные стилистические и грамматические ошибки.

Данные замечания не снижают ценности проведенного исследования и общего положительного впечатления от диссертационной работы, которая является полноценным научным исследованием.

Заключение

Диссертационное исследование Османа Мохамеда Изелдин Абдалла является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение новой научной задачи, заключающейся в исследовании влияния углерода на физико-химические характеристики нанесенных на нанокompозитные гибридные материалы сульфидных кобальт-молибденовых катализаторов, модифицированных калием, что имеет важное значение для развития работ в области создания катализаторов конверсии синтез-газа в

высшие спирты. Учитывая актуальность, объем проведенных исследований и достоверность полученных результатов, их научную новизну и практическую значимость считаю, что представленная диссертационная работа соответствует всем требованиям, установленным п. 2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов», утвержденного Ученым советом РУДН протокол № 12 от 23.09.2019г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Осман Мохамед Изелдин Абдалла, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4 – «Физическая химия» и 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент,

Ведущий научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа, НИЛ катализа и нефтехимического синтеза химического факультета ФГБОУ ВО МГУ имени М.В. Ломоносова



Дата: 05.12.2022 г.

Вутолкина Анна Викторовна, кандидат химических наук (специальность 02.00.13 – «Нефтехимия»)

Подпись к.х.н., Вутолкиной Анны Викторовны заверяю:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3;

Контактный телефон: +7(965) 392 51 86

e-mail: annavutolkina@mail.ru

