РЕЦЕНЗИЯ

на диссертационную работу Кауменовой Гүльнар Нүрболатқызы на тему «Разработка композитных материалов методом синтеза в процессе горения для каталитического риформинга метана в углеводороды и синтез-газ», представленную на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D073900 – «Нефтехимия»

1. Актуальность темы исследования и ее связь с общенаучными и общегосударственными программами.

Истощение запасов нефти принуждает мировую экономику переходить на газ, которого в земных недрах еще много. Это ставит перед промышленной химией совершенно новые задачи. Мировые ресурсы нефти скоро не смогут соответствовать нашим потребностям и все большее внимание привлекают запасы различных видов газообразных углеводородов. Это и традиционный природный газ, и так называемый угольный метан, и сланцевый газ. Особенно большие надежды возлагаются на фантастические запасы природного газа в составе залегающих в основном на морском шельфе твердых газовых гидратов. Эти ресурсы, по оценкам, почти в сто раз превышают ресурсы традиционного газа и нефти, хотя промышленные методы их добычи еще только предстоит создать. Однако очевидно, что уже в ближайшем будущем и в энергетике, и в нефтехимии придется перейти на использование в основном газообразных углеводородов и, прежде всего, главного их компонента — метана, доля которого в природном газе составляет 97-98%.

Быстрое развитие науки и техники выдвигает на первый план задачи создания материалов с особыми, подчас уникальными свойствами, которые позволяют эффективно отвечать новым требованиям. Большими потенциальными возможностями в этом плане обладают интерметаллиды. Среди них встречаются соединения с низкими температурами образования и температурами плавления, полупроводники и сверхпроводники, соединения, обладающие высокой прочностью и жаростойкостью при повышенных температурах и уникальным свойством «эффекта памяти». В настоящее время они все шире используются для практических нужд. Благодаря своим уникальным свойствам интерметаллиды могут применяться в качестве катализаторов в реакциях со значительными тепловыми эффектами, например, в процессах конверсии природного газа (метана) в синтез-газ, что особенно значимо для регионов с большими запасами природного газа.

Диссертация Г.Н. Кауменовой посвящена синтезу сложных каталитических систем, установление физико-химических закономерностей, определение факторов, влияющих на активность, селективность, каталитическую и термическую стабильность полученных катализаторов. В качестве основы каталитических систем для изучаемых процессов Кауменовой Г.Н. были использованы композиций из нескольких металлов, полученные путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и горения в растворе, энергия экзотермических реакций использовалась для получения

активных компонентов катализаторов. Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, несомненно, являются актуальными и представляют интерес для практического применения.

Работа выполнена по Программам фундаментальных исследований Министерства образования и науки Республики Казахстан «Разработка новых композитных материалов методом синтеза в процессе горения для каталитического риформинга метана в углеводороды и синтез-газ» на 2015-2017 гг. с гос. регистр. №3662/ГФ4 0247/ГФ4; а также «Разработка современных модифицированных топлив и углеводородов различного назначения из газообразного природного сырья на композитных материалах нового поколения» на 2018-2020 гг. с гос. регистр. ГФ AP05132348 №0118РК00272, что подтверждает ее актуальность и практическую значимость.

2. Научные результаты и их обоснованность

Диссертационная работа изложена на 117 страницах, содержит введение, три главы, заключение и выводы, включает 77 рисунков, 13 таблиц и список использованных источников из 126 наименований отечественных и зарубежных авторов. Основные результаты диссертационной работы были опубликованы в соавторстве в 17 публикациях, в том числе в 2 статьях в международных научных изданиях, входящим в базу данных Scopus и Thomson Reuters; в 4 статьях в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК; в 11 материалах международных и республиканских научных конференций. По результатам работы в соавторстве также получены 2 положительных решения по заявкам (Патенты на полезную модель).

Кауменовой Г.Н. получены научные и практические результаты, соответствующие требованиям п.п. 2,5,6 «Правил присуждения ученых степеней":

- содержат новые результаты, практическое использование которых позволяет получать ценные продуктов широкого спектра применения – синтез-газ и углеводороды.

- экспериментальные результаты получены с непосредственным участием автора, работа написана самостоятельно, получены и описаны новые результаты и оригинальные решения поставленных задач.

3. Степень обоснованности и достоверности каждого научного результата (научного положения), вывода и заключения соискателя, сформулированных в диссертации.

Диссертантом был сделан детальный литературный обзор, что позволило автору определить наиболее актуальные проблемы в качестве задач исследований, а так же сформулировать тему и цель работы.

В работе были использованы современные методы испытания образцов в проточных условиях в реакторе с фиксированным слоем катализатора Свойства полученных каталитичестких систем были исследованы комплексом физико-химических методов: просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопий (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Продукты реакции

анализировались методом газовой хроматографии (ГХ). Анализ исходной смеси и продуктов реакции проводили с использованием хроматографа «ХРОМОС ГХ-1000» с программным обеспечением «Хромос» и на хроматографе "Agilent Technologies 6890N" (США) с компьютерным программным обеспечением. Хроматограф оснащен насадочной и капиллярной колонками. Насадочная колонка используется для анализа H_2, O_2, N_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3-C_4 углеводородов, CO и CO_2. Используемые методы анализа и методики позволили получить результаты, не вызывающие сомнений в их достоверности.

4. Степень новизны каждого результата (положения) и выводов соискателя, сформулированных в диссертации.

Автором работы впервые разработаны новые композиционные материалы для получения активных, эффективных и термостабильных катализаторов, приготовленных современным методом растворного горения для получения синтез-газа из метана.

Установлена стабильность Ni – Cr – Mg - Al систем, синтезированных методом горения в растворе с сохранением активности в течение 72 ч.
Выявлены оптимальные соотношения Ni и Cr, Co и Mg, равные 5 : 1 и 3 : 2, которые обеспечивают превращение метана в синтез-газ с селективностью по H_2 - 92% и по CO - 99%.

Установлено образование CoB_2O_4, которое происходит при замещении B^{3+} (ионный радиус 0,23 Å) ионами Co^{2+} (ионный радиус 0,72 Å), что позволяет увеличить параметры кристаллической решетки шпинели.

Показано, что в случае добавления мочевины в состав катализаторов более высока концентрация катионов кобальта в решетке шпинели. В этом случае образуется Co_3MgO_4, а в случае глицина в большей степени образуется $CoMg_3O_4$.

Показано, что приготовление катализатора методом пропитки значительно уступает методу синтеза горения растворов.

5. Практическая и теоретическая значимость научных результатов

Существенный вклад в фундаментальный и прикладной катализ дает разработка новых наноразмерных катализаторов и оптимальных условий получения синтез-газа и углеводородов в процессе неполной окислительной конверсии алканов, а также углекислотной конверсии метана.

Особый практический интерес вызывает утилизация природного газа в процессе парциального окисления метана и двух парниковых газов, так как они представляют альтернативный источник ценных химических продуктов.

Разработаны новые эффективные катализаторы селективного получения синтез-газа и углеводородов из CH_4, обладающие повышенной термической устойчивостью.

Высокий научный уровень исследования подтверждается публикациями как в Казахстане, так и в журналах дальнего зарубежья, а также апробацией результатов на международных конференциях и симпозиумах.

6. Замечания, предложения по диссертации

Анализ полученных результатов, изложенных в диссертационной работе свидетельствует о глубоком понимания изученных процессов автором, однако по работе Кауменовой Г.Н. имеются некоторые вопросы и замечания.

1. В литературном обзоре не достаточно обоснован выбор металлических компонентов и их соотношение в композите для решения поставленных задач.

2. В таблицах, описывающих различные закономерности на катализаторах с разным содержанием элементов для упрощения восприятия состава катализаторов было бы логичнее расположить компоненты в ряды по уменьшению или увеличению их процентного содержания. Данные указаны в разброс, без определенной системы описания состава, максимальный процент ввода выделен жирным шрифтом, что усложняет прочтение.

3. В описании составов катализаторов по всему тексту диссертации нет разграничения активного компонента, носителя и восстановителя, все компоненты расположены хаотично и не имеют единой системы.

4. В работе представлены данные, подтверждающие что катализатор работает в течение 72 часов без потери активности, к сожалению нет данных о проведении опытов до начала потери активности катализатора, с последующей регенерацией образца и проведением опытов после регенерации. Таким образом остается не понятным сколько времени может работать данный состав без потери активности и как регенерация восстанавливает активность, что крайне важно при рекомендации каталитической системы для применения в промышленности.

Высказанные замечания не снижают ценности диссертационной работы, представляющей собой законченное научное исследование. Кауменовой Г.Н. решена основная научная задача.

- Установлено, что приготовление катализатора методом пропитки уступает методу синтеза горения растворов, в котором получены более высокие значения конверсии сырья и выхода H_2.

- Впервые установлены оптимальные соотношения активных компонентов, обеспечивающие при определенных технологических режимах 98% превращение метана в синтез-газ с селективностью по H_2 - 92% и по CO - 99%.

7. Соответствие содержания диссертации в рамках требований Правил присуждения учёных степеней.

Исследования Кауменовой Г.Н. имеют значительный научный вклад в развитие теории каталитических процессов превращения углеводородов в ценные химические продукты. А так же вносят большой практический вклад в стратегически важный процесс переработки природного и попутного нефтяного газа и получение высокоэффективных многокомпонентных металлических катализаторов, имеющих высокую термическую стабильность, путем применения метода горения в растворах. Диссертационная работа «Разработка композитных материалов методом синтеза в процессе горения для каталитического риформинга метана в углеводороды и синтез-газ», по своей актуальности, научной и практической значимости полностью соответствует требованиям, «Правил присуждения учёных степеней» Комитета по надзору в

сфере образования и науки МОН РК, а ее автор Кауменова Гүльнар Нүрболатқызы заслуживает присуждение учёной степени доктора философии (PhD) по специальности 6D073900 – Нефтехимия.

Официальный рецензент:
Ведущий научный сотрудник лаборатории катализаторов нефтепереработки АО «Института топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», к.х.н. **Корнаухова Н.А.**