

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
академику М.П. Егорову

Я, Пешнев Борис Владимирович, доктор технических наук, доцент, согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы Синевой Лилии Вадимовны на тему *«Катализаторы синтеза Фишера–Тропша, содержащие кобальт, цеолит и теплопроводящую добавку»*, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия в диссертационный совет Д 002.222.02 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Доктор технических наук, доцент,
И.о. заведующего кафедрой технологии
нефтехимического синтеза и искусственного
жидкого топлива им. А.Н. Башкирова,
РТУ МИРЭА

Б.В. Пешнев

Подпись Б.В. Пешнева заверяю:

Первый проректор
«РТУ МИРЭА»



Прокопов Н.И.

Сведения об официальном оппоненте

1. ФИО оппонента: Пешнев Борис Владимирович

2. Ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация: доктор технических наук, 02.00.13: Нефтехимия

3. Список публикаций оппонента:

1. Костылева О.В., Пешнев Б.В., Адгамов И.Ф., Шаталов К.В. К вопросу определения максимально допустимого содержания сафлорового масла в дизельном смесевом топливе // Вестник НГИЭИ. 2020. № 3 (106). С. 51-61.

2. Бурляев В.В., Бурляева Е.В., Николаев А.И., Пешнев Б.В. Функциональное моделирование управления синтезом углеродных сорбентов // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 1. С. 39-46.

3. Терентьева В.Б., Николаев А.И., Пешнев Б.В. Повышение выхода дистиллятных фракций при коксовании нефтяных остатков // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 1. С. 75-81.

4. Пешнев Б.В., Филимонов А.С., Гаврилова Н.Н., Николаев А.И., Нгуен В.Х. Получение углеродных материалов с заданной пористостью // Химия твердого топлива. 2018. № 3. С. 35-40.

5. Пешнев Б.В., Филимонов А.С., Суровикин Ю.В., Асилова Н.Ю. Закономерности формирования пироуглерода на углеродной поверхности // Химия твердого топлива. 2018. № 4. С. 63-68.

6. Терентьева В.Б., Николаев А.И., Пешнев Б.В., Конькова Н.А. Кавитационная обработка дизельной фракции нефти // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 2. С. 51-55.

7. Нгуен В.Х., Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Николаев А.И. Окисление дисперсных углеродных материалов // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 3. С. 57-63.

4. Полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: Российский технологический университет (РТУ МИРЭА), Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

5. Занимаемая должность: исполняющий обязанности заведующего кафедрой технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова

Доктор технических наук, доцент,
И.о. зав. кафедрой ТНХС и ИЖТ
РТУ МИРЭА

Б.В. Пешнев

Подпись Б.В. Пешнев заверяю:
Первый проректор ФГБОУ ВО
«РТУ МИРЭА»

21.12.2020



Прокопов Н.И.

ОТЗЫВ

Пешнева Бориса Владимировича, официального оппонента по диссертации Синёвой Лилии Вадимовны «Катализаторы синтеза Фишера-Тропша, содержащие кобальт, цеолит и теплопроводящую добавку», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия

Работа Синёвой Лилии Вадимовны посвящена разработке каталитических систем синтеза углеводородов из монооксида углерода и водорода в стационарном слое.

Актуальность проблемы

Работы по синтезу углеводородов и кислородсодержащих соединений из монооксида углерода и водорода (синтез-газа) насчитывают более 100 лет. Все эти годы ведутся дискуссии о целесообразности процесса, о его экономической эффективности, о цене нефти, при которой стоимость продуктов, полученных из синтез-газа будет сопоставима с продуктами нефтепереработки. Несомненно, что эти продукты являются альтернативой жидкому нефтяному сырью, и их роль, по мере исчерпания лёгких нефтей, будет только возрастать. Процесс также становится перспективным в свете современной тенденции на декарбонизацию техногенных выбросов в атмосферу. В связи с тем, что синтез-газ может быть получен не только из метана и твёрдых горючих ископаемых, но и из биомассы, процесс Фишера-Тропша можно рассматривать как значительный вклад в этом направлении.

Если не касаться деталей оформления процесса синтеза Фишера-Тропша (СФТ), то в настоящее время в промышленности реализованы двух-стадийные технологии, предполагающие образование из синтез-газа высокомолекулярных углеводородов и их последующий крекинг. В рассматриваемой работе предлагается каталитическая система, позволяющая получать жидкие углеводороды в одну стадию.

Другой проблемой СФТ является значительный экзотермический эффект реакции, который может приводить к отравлению катализатора. Теплопроводящая добавка, предлагаемая в диссертации, значительно упрощает теплоотвод.

Таким образом **актуальность диссертационной работы** Синёвой Лилии Вадимовны, ориентированной на создание многофункциональных кобальтовых катализаторов для получения смеси жидких углеводородов низкотемпературным синтезом Фишера-Тропша и обладающих улучшенными свойствами для интенсификации тепло- и массообмена, **не вызывает сомнений.**

Научная новизна

- Для создания катализаторов, обладающих высокой производительностью в получении жидких углеводородов из CO и H₂ в одну стадию, предложено отводить тепло реакции от активных центров синтеза Фишера–Тропша, увеличивая теплопроводность гранул
- Впервые для отвода тепла интенсифицированного синтеза Фишера–Тропша в качестве теплопроводящих добавок в гранулы катализатора, предложено использовать металлический алюминий или терморасширенный графит.
- Впервые обосновано, что теплопроводность гранул является не единственным параметром, определяющим способность катализатора быть высокопроизводительным в получении жидких углеводородов. Также необходимо обеспечить интенсивный массообмен за счет объема пористой системы гранулы катализатора, обеспечивающего передачу тепла к жидким продуктам СФТ и снижения средней молекулярной массы и вязкости этих продуктов. Для снижения средней молекулярной массы и вязкости продуктов СФТ предложено вводить в состав катализатора цеолита в H-форме.
- Впервые предложено в качестве количественной оценки совместного вклада тепло- и массопереноса в грануле использовать коэффициент связности, расчет которого основан на температуропроводности гранулы и объеме ее транспортных пор.
- Впервые показано, что механизм превращений жидких углеводородов на Со-цеолитных катализаторах в условиях низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша зависит от диапазона температур. До 220°C основной вклад в состав продуктов вносят Со-содержащие центры, выше 220°C — кислотные центры цеолита.
- Впервые проведено систематическое сравнительное исследование катализаторов синтеза Фишера–Тропша с двумя видами активного кобальта: скелетного и нанесенного пропиткой.

Практическая значимость

- Разработан новый подход к созданию многофункциональных катализаторов, базирующийся на взаимосвязи структуры катализатора, его свойств и технологии производства.
- Разработаны способы получения многофункциональных катализаторов с двумя типами активных центров — кобальт- и цеолитсодержащих и содержащих теплопроводящую добавку. Способы защищены 4 патентами РФ и реализованы на катализаторной фабрике ООО ИНФРА. Произведено 6 тонн катализаторов ИНФРА S1 и ИНФРА S2.

- Показано, что катализаторы ИНФРА S1 и ИНФРА S2 являются высокопроизводительными и стабильно производят жидкие углеводороды в количестве 320–500 г с 1 кг катализатора и 240–320 г с 1 л катализатора в реакторной трубе промышленного масштаба в условиях высоких нагрузок по синтез-газу.
- На базе разработанных катализаторов возникает возможность реализации новой российской технологии получения смеси жидких углеводородов с температурой конца кипения 360°C, уже на выходе из реактора СФТ.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных физико-химических методов исследования (сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией, рентгеновской томографией, хроматографией и термическим анализом и т.д.), согласованность экспериментальных результатов между собой и их не противоречием литературным данным, воспроизводимостью лабораторных методик приготовления катализатора на катализаторной фабрике, высокой сходимостью результатов, полученных на лабораторном и опытном стендах.

Характеристика работы

Диссертация изложена на 366 стр. машинописного текста, состоит из введения, трёх основных глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (401 наименование) и трёх приложений.

Во введении к диссертации автором обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели и задачи. В автореферате эта информация дополнена данными о научной новизне и практической значимости полученных результатов, отражён личный вклад автора и приведена информация о апробации и публикации полученных результатов.

Первая глава диссертации посвящена обзору научно-технической литературы и обоснованию задач исследования.

В главе автором рассмотрено несколько вопросов, непосредственно связанных с направленностью его работы: особенностями процесса СФТ, каталитическим системам на основе кобальта и превращениям углеводородов на цеолитах.

Отмечены предложения по созданию технологий, ориентированных на одностадийный синтез жидких углеводородов из синтез-газа. Отмечено, использование цеолитов в СФТ и указано, что состав жидких продуктов, полученных на Со-цеолитных катализаторах в значительной степени зависит от характеристик цеолитов.

Отдельный раздел обзора литературы посвящён вопросу отвода тепла от зерна катализатора, использованию для этих целей металлических монолитов или углеродных материалов.

Рассмотрены различные Со-содержащие каталитические системы, используемые в СФТ, в том числе и содержащие теплопроводящие добавки, основные направления разработок. Уделено внимание и каталитическим системам, включающим цеолиты.

В обзоре литературы представлены публикации за последние 30 (преимущественно 20) лет, отражающие современное состояние исследований в области СФТ. Обзор написан хорошим литературным языком, читается легко и с интересом. Обобщения, сделанные соискателем на основании обзора литературы, закономерны и обосновывают цели и задачи, поставленные в исследовании.

Вторая глава посвящена описанию методик приготовления катализаторов, методов их исследований, проведения синтеза Фишера-Тропша на лабораторном и опытном стендах, анализа образующихся продуктов. Здесь же даны определения основным параметрам процесса, рассматриваемым при обсуждении результатов.

К несомненному достоинству главы следует отнести детальное описание методик приготовления катализаторов, включая стадии их формования, которые сопровождаются фотографиями экструдеров, на которых проводилось формование.

Для определения физико-химических характеристик каталитических систем и анализа продуктов синтезов автором использовались современное оборудование.

В работе приведены подробные схемы установок синтеза (включающие контрольно-измерительные приборы), фотографии и чертежи реакторов и опытных стендов.

Весь комплекс этой информации позволяет говорить о достоверности экспериментальных данных.

В третьей главе приводится обсуждение полученных результатов.

Здесь необходимо отметить огромный объем экспериментальных исследований, выполненных соискателем.

Автором исследовались катализаторы, полученные методами смешения и пропитки. Для них определено влияние состава каталитических систем на выход жидких продуктов: влияние типа Н-цеолита и его кислотности; влияние способа введения активного компонента (кобальта).

На следующем этапе работы были оптимизированы условия получения катализаторов методом пропитки, включая сюда исследование влияния формы и дисперсности металлического алюминия, используемого для увеличения теплопроводности зерна катализатора.

Аналогичные исследования были проведены на системах, содержащих в качестве теплопроводящей добавки не алюминий, а терморасширенный графит.

Представлены результаты, свидетельствующие о воспроизводимости методики приготовления катализатора в масштабах катализаторной фабрики.

Катализаторы, полученные в лабораторных и промышленных условиях испытаны на лабораторном стенде.

Здесь же представлены результаты испытаний промышленных образцов катализатора, содержащих в качестве теплопроводящей добавки алюминий или терморасширенный графит, в реакционной трубе промышленного размера.

Рассмотрено влияние состава катализатора на превращения синтетических углеводородов и изложены представления автора о механизме СФТ в присутствии Со-цеолитных катализаторов.

В целом, анализируя содержание главы, можно отметить, что условия вывода катализатора на режим и условия проведения процесса, отработанные на лабораторном стенде, не всегда, полностью воспроизводились в промышленном масштабе. При переходе от лабораторного реактора к промышленному не в полной мере было соблюдено масштабирование. Но принципиального значения это не имеет. Важно то, что каталитические системы, состав и способ приготовления которых был разработан в лаборатории, были произведены в промышленных масштабах. Более того, результаты испытания этих систем в промышленном реакторе практически совпадали с результатами, полученными на лабораторном стенде.

К несомненным достоинствам главы следует отнести идею о том, что катализатор следует рассматривать как композиционный материал и его характеристики (показатели работы) определяются не только элементным составом, но и пространственной ориентацией компонентов в зерне катализатора, объёмом пористого пространства.

Ещё один важный вывод относится к каталитическим процессам, протекающим с экзотермическим эффектом – а именно о том, что производительность катализатора зависит не только от его теплопроводности, но и от массообмена.

Это позволило автору ввести понятие коэффициента связанности, учитывающий не только теплопроводность катализатора, но и массоперенос.

Заключение и выводы обоснованы и отражают основные результаты и положения диссертационной работы.

Автореферат и публикации по теме диссертации (обзоры, статьи, патенты, тезисы докладов конференциях различного уровня) в полной мере отражают основные положения и содержание диссертационной работы.

В приложениях к диссертации приведены основные сокращения и условные обозначения, протоколы испытаний катализаторов, технические условия на производство двух каталитических систем синтеза жидких углеводородов из монооксида углерода и водорода.

Замечания по диссертации

1. Автору в автореферате следовало-бы конкретизировать те положения его работы, которые выносятся на защиту.
2. Необходимо отметить излишне подробное описание методик приготовления катализаторов, которые включали даже уравнения расчёта массы навески.
3. Обсуждая полученные результаты автор несколько раз ссылается на возможность изменения области протекания реакции – лимитирующая стадия внешнедиффузионная или внутридиффузионная. Работа только-бы выиграла, если бы в ней были приведены результаты, подтверждающие это.
4. Характеризуя смесь жидких углеводородов, полученную в реакционной трубе промышленного масштаба, автор соотносит её с требованиями ГОСТ Р 51858-2002. Насколько справедливо такое сравнение? В синтетическом продукте, полученном автором, не может быть серусодержащих соединений, а отсутствие в его составе аренов и нафтенов, сразу относит эту смесь не только к малосернистым, но и к особо лёгким. Можно привести и другие достоинства, но насколько это правомерно?
5. Анализируя состав жидких продуктов синтеза, автор основное внимание уделяет углеводородам C5-C10 и C11-C18. Условно их можно отнести к углеводородам бензиновой и дизельной фракций. К сожалению, в работе не рассматривается вопрос о их дальнейшем использовании. Низкое содержание изо-структур, отсутствие аренов не позволяют использовать их для получения товарных бензинов, а в качестве дизельного топлива они пригодны только в летний период.
6. В работе не освещён вопрос о стабильности работы катализаторов во времени, о возможности их регенерации.

Заключение

Общее содержание диссертации Синёвой Лилии Вадимовны, уровень выполнения её разделов и полученные результаты позволяют считать, что является законченной научно-квалификационной работой и соответствует требованиям, установленным п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, в редакции постановления Правительства РФ от 30 июля 2014 года № 723, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. В ней, на основании выполненных автором исследований, разработан и апробирован в промышленных масштабах способ производства гранулированных многофункциональных кобальтовых катализаторов получения смеси жидких углеводородов низкотемпературным син-

тезом Фишера-Тропша. Разработанные катализаторы, за счёт интенсификации тепло- и массообмена позволяют повысить производительность реакторов со стационарным слоем катализатора.

Содержание диссертационной работы и автореферата соответствует паспорту специальности 02.00.13 – Нефтехимия в части п.6 «Процессы получения синтетического углеводородного сырья и искусственного жидкого топлива. Синтезы на основе оксидов углерода (углеводороды, спирты, продукты гидроформилирования и карбонилирования и др)».

Считаю, что автор диссертации **СИНЁВА ЛИЛИЯ ВАДИМОВНА** заслуживает присуждения **УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК** по специальности 02.00.13 – Нефтехимия.

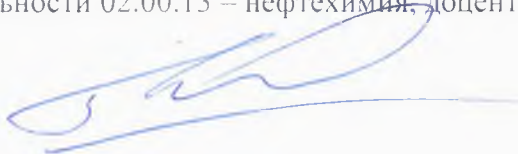
Официальный оппонент

Зав. кафедрой технологии нефтехимического синтеза

и искусственного жидкого топлива им. Башкирова А.Н.

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»

Доктор технических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия, доцент



040321

Пешнев Борис Владимирович

119435, г. Москва, улица Малая Пироговская, д. 1, стр. 5.

телефон: +7(495)246-0555 доб.479

E-mail peshnev@mitht.ru

Подпись Пешнева Б.В. заверяю

Первый проректор ФГБОУ ВО

«МИРЭА - Российский технологический университет»



Прокопов Н.И.