

Директору Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки Институт  
органической химии им.

Н.Д. Зелинского Российской  
академии наук

**академику М.П. Егорову**

Я, Синева Лилия Вадимовна, доктор химических наук, главный научный сотрудник Лаборатории новых химических технологий ФГБНУ ТИСНУМ, согласна выступить официальным оппонентом диссертационной работы Соромотина Виталия Николаевича «**Дезактивация Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов синтеза Фишера-Тропша: причины и следствия**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ в диссертационный совет 24.1.092.02 при ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

Д.х.н., главный научный сотрудник  
Лаборатории новых химических  
технологий ФГБНУ ТИСНУМ

Подпись Синевой Л.В. заверяю  
Начальник отдела кадров ФГБНУ ТИСНУМ

д.х.н. Л.В. Синева

Т.В. Кропивянская



**Сведения об официальном оппоненте**

**1. ФИО оппонента:** Синева Лилия Вадимовна

**2. Ученая степень:** доктор химических наук, по специальности 02.00.13 –  
Нефтехимия

**3. Список публикаций оппонента по теме диссертации за последние 5 лет**

1. Sineva L. V. et al. Synergistic effect in Co–zeolite catalyzed transformations of hydrocarbons under Fischer–Tropsch conditions //Mendeleev Communications. – 2020. – Т. 30. – №. 2. – С. 198-201.
2. Sineva L. V. et al. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch synthesis catalyst //Applied Catalysis A: General. – 2020. – Т. 601. – С. 117639.
3. Sineva L. V. et al. Effect of zeolite on Fischer–Tropsch synthesis in the presence of a catalyst based on skeletal cobalt //Petroleum Chemistry. – 2020. – Т. 60. – С. 69-74.
4. Sineva L. V. et al. Hydrocarbon transformations on Co–zeolite in catalytic environment of different redox properties at 170–260° C //Mendeleev Communications. – 2020. – Т. 30. – №. 3. – С. 362-365.
5. Sineva L. V. et al. Cooperative effect of cobalt and zeolite in controlling activity and stability of a catalytic Fischer–Tropsch process //Applied Petrochemical Research. – 2020. – Т. 10. – С. 13-20.
6. Sineva L. V. et al. Experimental Study of Fischer–Tropsch Synthesis Using Nitrogen-Containing Synthesis Gas at Different Pressures of Synthesis //Catalysis in Industry. – 2021. – Т. 13. – С. 48-57.
7. Sineva L. V. et al. Zeolites as a tool for intensification of mass transfer on the surface of a cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalyst //Catalysis Today. – 2021. – Т. 378. – С. 140-148.
8. Sineva L. V. et al. Role of Zeolites in Heat and Mass Transfer in Pelletized Multifunctional Cobalt-Based Fischer–Tropsch Catalysts //Kinetics and Catalysis. – 2022. – Т. 63. – №. 3. – С. 321-329.
9. Синева Л. В. и др. Комплексное сравнение высокопроизводительных кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша, содержащих теплопроводящие скелеты разных типов //Катализ в промышленности. – 2022. – Т. 22. – №. 4. – С. 6-21.
10. Синева Л. В. и др. Особенности дезактивации и регенерации цеолитсодержащего кобальтового катализатора в реакторе синтеза Фишера–Тропша //Катализ в промышленности. – 2022. – Т. 22. – №. 6. – С. 16-29.

**4. Полное название организации, являющееся основным местом работы на момент подписания отзыва:** Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов».

**5. Должность оппонента:** главный научный сотрудник Лаборатории новых химических технологий.

Д.х.н., главный научный сотрудник  
Лаборатории новых химических  
технологий ФГБНУ ТИСНУМ

д.х.н. Л.В. Синева

Подпись Синевой Л.В. заверяю

Начальник отдела кадров ФГБНУ ТИСНУМ



Т.В. Кропивянская

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Соромотина Виталия Николаевича на тему «Дезактивация Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов синтеза Фишера–Тропша: причины и следствия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

В настоящее время основным источником энергии, на долю которого приходится более 80% мирового потребления, по-прежнему являются ископаемые виды топлива. Одна из основных энергетических проблем заключается в том, как удовлетворить глобальный рост спроса на энергию, минимизируя при этом негативное воздействие на окружающую среду и в то же время способствуя экономическому росту. Решением этой проблемы может стать более грамотное использование природного, попутного и сланцевого газа, например, благодаря технологиям газ-в-жидкость (GTL). Ключевой стадией этого семейства технологий является синтез Фишера–Тропша (СФТ) — процесс получения углеводородного сырья из CO и H<sub>2</sub>. Состав образующихся продуктов зависит как от свойств катализатора, так и условий синтеза. Традиционно синтезом Фишера–Тропша получают высокомолекулярные углеводороды (воски), альтернативным же направлением, активно развивающимся последнее десятилетие, является прямое (однореакторное) получение смеси жидких углеводородов. Работа Соромотина В.Н. охватывает оба эти направления. **Актуальность темы диссертации** обусловлена тем, что для реализации любых технологий на основе СФТ необходимы активные и селективные катализаторы, отличающиеся длительным сроком службы.

**Научная новизна** работы состоит, прежде всего, в том, что впервые получены данные о скорости и причинах дезактивации катализатора Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> в синтезе углеводородов C<sub>19+</sub> при давлении 6 МПа с использованием режима рециркуляции хвостовых газов. При этом обнаружены нетипичные для СФТ закономерности: показано, что при высоком давлении увеличение температуры синтеза способствует снижению метанообразования, и установлены причины такого поведения катализатора. Также в работе Соромотина В.Н. систематически изучено влияние кратности циркуляции хвостовых газов на основные характеристики СФТ. В частности, установлено, что рециркуляция хвостовых газов способствует восстановлению синтез-газом остаточного оксида кобальта в катализаторе. Кроме того, изучены особенности работы и пути дезактивации гибридного катализатора, который в дополнение к катализатору СФТ содержит цеолит ZSM-5, в том числе, промотированный благородными металлами.

**Практическая значимость работы** Соромотина В.Н. обусловлена, прежде всего, продемонстрированной возможностью реактивации катализатора *in situ*, что способствует

увеличению срока его службы. Большое практическое значение имеет установленная возможность управления селективностью СФТ благодаря варьированию кратности циркуляции.

**Достоверность выводов и научных положений.** Представленные в работе результаты получены с использованием современных методов и оборудования, в том числе сертифицированных методик и аттестованного оборудования. Полученные результаты согласуются с фундаментальными представлениями в области синтеза Фишера–Тропша.

**Структура и содержание диссертации.** Диссертация содержит 128 стр. текста и состоит из введения, 4-х глав, выводов и списка литературы, включающего 125 литературных источника.

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны его научная новизна и практическая значимость.

**Первая глава** содержит обзор научной литературы по теме исследования. Приведены основные литературные сведения о получении углеводородов синтезом Фишера–Тропша, свойствах носителей и катализаторов, в том числе гибридных, для этого процесса. Большое внимание уделено рассмотрению причинам дезактивации катализаторов СФТ.

**Вторая глава** посвящена описанию методик приготовления катализаторов, в том числе гибридных, методам физико-химического исследования этих катализаторов, а также методикам проведения катализических испытаний и анализа состава полученных в ходе СФТ углеводородов.

В **Третьей главе** проведена систематизация данных, полученных в результате физико-химических исследований катализатора Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> и исследования их катализических свойств. При анализе полученных данных диссертантом была показана неожиданная зависимость селективности образования углеводородов C<sub>5+</sub> от температуры синтеза при 6 МПа. Было показано, что причиной быстрой дезактивации катализатора Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> являются высокомолекулярные углеводороды в порах катализатора. Использование циркуляции хвостовых газов позволяет значительно снизить скорость дезактивации. Кроме того, установлено, что, варьируя кратность циркуляции, можно изменять селективность процесса и состав углеводородов C<sub>5+</sub>.

В **Четвертой главе** проведена систематизация данных, полученных в результате исследования физико-химических и катализических свойств гибридного катализатора на основе Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> и цеолита ZSM-5. Проведен сравнительный анализ такого катализатора с аналогом фирмы Шеврон, который показал преимущества гибридного катализатора, предлагаемого диссидентом, как в активности, так и сроке жизни.

Установлено, что причиной роста селективности гибридного катализатора в образовании углеводородов  $C_{5+}$  при повышении температуры синтеза является близкое расположение компонентов  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  и цеолита, что способствует интенсификации массобмена в гранулах. Показано, что промотирование цеолита ZSM-5 палладием способствует увеличению доли изомеров бензиновой фракции благодаря облегчению транспорта водорода к кислотным центрам цеолита.

Сделанные выводы по результатам исследования являются обоснованными.

В целом, диссертантом выполнен очень большой объем разнообразных и интересных исследований, имеющих большое научное и практическое значение для повышения эффективности синтеза Фишера–Тропша — процесса превращения углеродсодержащего сырья в ценные химические продукты и моторные топлива.

Однако имеется несколько замечаний.

1. В методической части отсутствуют несколько важных методик. Так, в практической значимости утверждается, что «Предложен метод определения соотношения предельных и непредельных углеводородов из данных хроматомасс-спектрометрии при неполном разделении компонентов исследуемой смеси». Однако описание метода отсутствует. Отсутствует также описание методики измерения намагниченности для определения степени восстановления.
2. При описании каталитической установки не указано, как отводили тепло реакции, хотя ранее неоднократно повторялось, что СФТ — экзотермический процесс.
3. Не обсужден вопрос, почему увеличение доли водорода в исходном синтез-газе приводит к росту доли углеводородов  $C_{19+}$  на 20% (Табл. 19).
4. При обсуждении результатов работы катализатора Z диссертант заявляет о превосходстве каталитических свойств гибридного катализатора по сравнению с литературными данными, однако не подтверждает свое заявление цифрами.
5. Утверждение диссертанта, что преобразование углеводородов происходит на кислотных центрах Льюиса, представляется необоснованным, так как их существование в гидротермальных условиях СФТ, насколько мне известно, невозможно. Необходимо другое объяснение.
6. Встречаются некорректные термины. Например, углеводороды  $C_{5+}$  названы «конденсированные продукты», цеолит обладает «гидропреобразующими» свойствами, содержание металла в катализаторе — «загрузка». Следует также отметить незнание правил пунктуации. Все это затрудняет восприятие материала.

Данные замечания не затрагивают суть и выводы работы, и не снижают общее благоприятное впечатление от ее уровня и степень научного и практического значения полученных результатов.

Представленная диссертация является завершенной научно-исследовательской работой, в которой получены новые важные научные результаты, открывающие практические возможности для повышения селективности и стабильности катализаторов синтеза Фишера–Тропша, и создающие возможности для управления составом синтетических углеводородов.

Работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с использованием современных методов физико-химического анализа, а ее основные результаты опубликованы в ведущих научных журналах. Автореферат и опубликованные работы правильно и полно отражают содержание диссертации.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации №335 от 21 апреля 2016 года, и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены важные научные задачи повышения селективности и стабильности катализаторов синтеза Фишера–Тропша и управления составом синтетических углеводородов. Решение этих задач имеет большое практическое значение. Автор диссертации Соромотин Виталий Николаевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

#### Официальный оппонент

Главный научный сотрудник лаборатории Новых химических технологий  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения  
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов

доктор химических наук

/Л.В. Синева/

Подпись доктора химических наук Л.В. Синевой заверяю:

Начальник отдела кадров

«17» мая 2023 г.

/Т.В. Кропивянская/

Почтовый адрес: 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Центральная, д. 7а  
тел. +7 (499) 272-2315 доб. 373  
e-mail: sinevalv@tisnum.ru

