



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»
(ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Большая Садовая ул., д. 105/42, г. Ростов-на-Дону, 344006. Тел.: (863) 218-40-00; (8634) 680-890; факс (863) 263-87-23
e-mail: info@sfedu.ru; www.sfedu.ru ОКПО 02069148; ОГРН 1026103165241; ИНН/КПП 6163027810/616301001

26.04.2023 № 203-02-45/1189
На № _____ от _____

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук

Академику РАН
М.П. ЕГОРОВУ

Глубокоуважаемый Михаил Петрович!

Подтверждаю согласие на назначение федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» ведущей организацией по диссертации Соромотина Виталия Николаевича «Дезактивация $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ катализаторов синтеза Фишера-Тропша: причины и следствия» по специальности 1.4.14. – кинетика и катализ, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук в диссертационный совет 24.1.092.02 при ИОХ РАН.

Сведения, необходимые для внесения информации о ведущей организации в автореферат диссертации Соромотина Виталия Николаевича и для размещения на сайте ИОХ РАН, прилагаются.

Проректор по научной и
исследовательской деятельности



А. В. Метелица

Бутакова Мария Александровна, д.т.н., профессор, директор Международного исследовательского института интеллектуальных материалов Южного федерального университета
Тел. +7 (863) 305-19-96; +7(863) 218-40-00, доб. 10707

Сведения о ведущей организации
 по диссертации Соромотина Виталия Николаевича
 «Деактивация Co-Al₂O₃/SiO₂ катализаторов синтеза Фишера-Тропша: причины
 и следствия»
 по специальности 1.4.14. – кинетика и катализ
 на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	Южный федеральный университет, ФГАОУ ВО «ЮФУ», ЮФУ
Полное наименование подразделения	Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов
Почтовый индекс, адрес организации	344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42
Веб-сайт	http://www.sfedu.ru/
Телефон	8(863) 305-19-90
Адрес электронной почты	info@sfedu.ru

Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертаций в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)

1. Bugaev A. L. et al. The role of palladium carbides in the catalytic hydrogenation of ethylene over supported palladium nanoparticles // Catalysis Today. – 2019. – Т. 336. – С. 40-44.
2. Bugaev A. L. et al. Evolution of Pt and Pd species in functionalized UiO-67 metal-organic frameworks // Catalysis Today. – 2019. – Т. 336. – С. 33-3
3. Carosso M. et al. Dynamics of reactive species and reactant-induced reconstruction of Pt clusters in Pt/Al₂O₃ catalysts // ACS Catalysis. – 2019. – Т. 9. – №. 8. – С. 7124-7136.

4. Lomachenko K. A. et al. The impact of reaction conditions and material composition on the stepwise methane to methanol conversion over Cu-MOR: An operando XAS study // *Catalysis Today*. – 2019. – T. 336. – C. 99-108.
5. Stalpaert M. et al. Olefins from biobased sugar alcohols via selective, Ru-mediated reaction in catalytic phosphonium ionic liquids // *ACS Catalysis*. – 2020. – T. 10. – №. 16. – C. 9401-9409.
6. Ahoba-Sam C. et al. On the conversion of CO₂ to value added products over composite PdZn and H-ZSM-5 catalysts: excess Zn over Pd, a compromise or a penalty? // *Catalysis Science & Technology*. – 2020. – T. 10. – №. 13. – C. 4373-4385.
7. Usoltsev O. A. et al. Dehydrogenation of ethylene on supported palladium nanoparticles: A double view from metal and hydrocarbon sides // *Nanomaterials*. – 2020. – T. 10. – №. 9. – C. 1643.
8. Kopelent R. et al. Enhanced reducibility of the ceria–tin oxide solid solution modifies the CO oxidation mechanism at the platinum–oxide interface // *ACS Catalysis*. – 2021. – T. 11. – №. 15. – C. 9435-9449.
9. Ramirez A. et al. Multifunctional catalyst combination for the direct conversion of CO₂ to propane // *JACS Au*. – 2021. – T. 1. – №. 10. – C. 1719-1732.
10. Naranov E. R. et al. A stepwise fabrication of MFI nanosheets in accelerated mode // *Catalysis Today*. – 2021. – T. 378. – C. 149-157.
11. Henrion M. et al. Reusable Copper Catechol-based Porous Polymers for the Highly Efficient Heterogeneous Catalytic Oxidation of Secondary Alcohols // *ChemCatChem*. – 2022. – T. 14. – №. 19. – C. e202200649.
12. Butova V. V. et al. Cobalt nanoparticles embedded in porous N-doped carbon support as a superior catalyst for the p-nitrophenol reduction // *Applied Surface Science*. – 2022. – T. 592. – C. 153292.

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной и
исследовательской деятельности
ФГАОУ ВО «Южный федеральный
университет»,
доктор химических наук,
старший научный сотрудник

А.В. Метелица

« 15 » мая 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Южный федеральный университет»
о диссертационной работе Соромотина Виталия Николаевича «Деактивация
Co-Al₂O₃/SiO₂ катализаторов синтеза Фишера-Тропша: причины и
следствия», представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Актуальность диссертационного исследования. Диссертация В.Н. Соромотина посвящена исследованию активности, селективности и скорости дезактивации катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂ синтеза Фишера-Тропша (СФТ) в обеспечивающих высокую производительность по парафиновым воскам C₁₉₊ условиях – давлении 6 МПа с применением режима рециркуляции хвостовых газов. Указанные продукты представляют ценность для промышленного сектора России, однако в настоящее время на территории нашей страны они не производятся. Изучены также стабильность работы и причины дезактивации гибридного катализатора селективного синтеза углеводородов топливных фракций (бензиновое, дизельное и керосиновое топливо) на основе вышеупомянутого Co-Al₂O₃/SiO₂ и цеолита ZSM-5. Получаемые по этой технологии продукты не содержат соединений серы, азоты и ароматических углеводородов, что является преимуществом таких топлив перед нефтяными аналогами. В этой связи актуальность работы В.Н. Соромотина сомнений не вызывает.

Научная новизна полученных автором результатов.

Соискателем показано, что основной причиной дезактивации Co-Al₂O₃/SiO₂ катализатора СФТ при высоком давлении (6 МПа) и рециркуляции хвостовых газов является блокирование активных центров роста цепи образующимися восками. Такой путь дезактивации катализатора приводит к ряду необычных эффектов: с повышением температуры СФТ растет селективность по целевым конденсированным продуктам C₅₊, а скорость дезактивации катализатора снижается. В работе дано непротиворечивое объяснение наблюдаемых эффектов и предложены пути их практического использования.

Впервые систематически изучено влияние рециркуляции хвостовых газов на активность и селективность катализатора СФТ при давлении 6 МПа. Обнаружено значительное смещение селективности от восков к олефинам с ростом кратности циркуляции. Установлено, что режим циркуляции способствует ускорению восстановления синтез-газом остаточного оксида кобальта в катализаторе.

Достоверность полученных результатов обеспечивается комплексом различных взаимодополняющих экспериментальных физико-химических методов с применением высокоточного оборудования: магнитометрических, РФА с использованием синхротронного излучения, ПЭМ, СЭМ, ТГА с масс-спектральным детектированием продуктов ТПО и ТПВ, а также хроматомасс-спектрометрическим анализом состава синтезируемых продуктов.

Приведенные в работе результаты были неоднократно представлены на престижных всероссийских конференциях, а также опубликованы в высокорейтинговых научных журналах.

Практическая значимость результатов. Полученные соискателем результаты по изменению активности катализатора в СФТ при повышенном давлении в режиме рециркуляции газа полезны для разработки путей *in situ* реактивации катализатора.

Данные по изменению селективности СФТ при варьировании кратности циркуляции могут быть использованы для разработки технологии получения в низкотемпературном процессе ценных продуктов – тяжелых восков или олефинов.

Продемонстрированная эффективность и стабильность работы гибридного катализатора однореакторного синтеза углеводородов топливных фракций делает его весьма перспективным для промышленного применения.

Структура и содержание работы. Диссертация Соромотина В.Н. построена по классической схеме и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы, включающего 125 источника. Материал диссертации изложен на 128 страницах машинописного текста и содержит 38 рисунков и 19 таблиц.

В главе 1 проведен анализ литературных данных по синтезу Фишера-Тропша, кобальтовыми катализаторами и носителями, а также влиянию технологических параметров на активность и селективность процесса. Особое внимание уделено причинам дезактивации кобальтовых катализаторов.

Глава 2 содержит описание процедуры приготовления катализаторов, схему каталитической установки, а также методы физико-химического анализа катализаторов и состава продуктов синтеза.

В главе 3 представлены результаты исследования дезактивации катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в различных режимах при давлении 6 МПа. Описаны обнаруженные новые эффекты в СФТ – рост селективности по целевым продуктам C_{5+} и снижение скорости дезактивации катализатора с увеличением температуры проведения синтеза. Установлена линейная корреляция между скоростью дезактивации катализатора и селективностью по тяжелым воскам, косвенно подтверждающая блокирование центров роста цепи в качестве основной причины дезактивации.

Приведены результаты изучения влияния рециркуляции хвостовых газов на активность и селективность катализатора СФТ при высоком давлении (6 МПа). Здесь тоже были обнаружены новые в СФТ эффекты и даны их

объяснения. Во-первых, варьирование кратности циркуляции R (отношение суммы объемов свежего сингаза и хвостового газа, подаваемых в единицу времени на вход реактора, к объему свежего сингаза) позволяет управлять селективностью процесса: с увеличением R вначале ($R \leq 2,2$) растет селективность по тяжелым воскам, а затем ($R > 2,2$) – по олефинам. Во-вторых, ускорение восстановления синтез-газом остаточного оксида кобальта в катализаторе с ростом R .

Глава 4 посвящена изучению активности и причин дезактивации гибридного катализатора селективного получения углеводородов топливных фракций, полученным интегрированием $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ катализатора СФТ и кислотной составляющей – цеолита ZSM-5 – на уровне каталитического зерна. В длительных экспериментах продемонстрирована стабильность работы такого катализатора без существенного снижения производительности по целевым C_{5+} углеводородам, а также исследовано влияние промотирующих добавок на скорость дезактивации и состав продуктов. Обнаружено, что $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ компонента гибридного катализатора отвечает на рост температуры синтеза увеличением селективности по C_{5+} уже при среднем давлении синтез-газа (2 МПа). На том же $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ катализаторе СФТ, но в отсутствие кислотной компоненты (ZSM-5), эффект роста селективности по C_{5+} с температурой проявляется только при повышенном давлении (6 МПа).

В целом диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, ценное с точки зрения практического применения.

Тем не менее, к тексту диссертации есть ряд **вопросов и замечаний**.

1. При похвальной направленности диссертации на решение практических проблем синтеза Фишера-Тропша – управление селективностью процесса, определение причин дезактивации и катализатора и оптимальных способов их реактивации *in situ* и других, в работе затронуты также фундаментальные вопросы механизма реакции Фишера-Тропша. Несмотря на большую историю

СФТ, в современной литературе дискутируются две модели процесса – «двухцентровая модель», предполагающая неэквивалентность активных центров роста цепи и метанообразования, и «одноцентровая», согласно которой все продукты от метана до длинноцепочечных углеводородов образуются на одних и тех же центрах. В этой связи, одним из ярких результатов диссертационной работы является получение косвенных подтверждений «двухцентровой» модели. Однако, к сожалению, это направление исследования не получило дальнейшего развития в рамках данной работы, в том числе и в плане практического применения.

2. В работе со ссылкой на литературные данные утверждается, что ускорение восстановления катализатора синтез-газом в ходе СФТ с ростом кратности циркуляции может происходить вследствие снижения парциального давления воды. Однако экспериментальных доказательств этого не приводится, что следовало бы сделать.
3. Соискатель небезосновательно полагает, что рециркуляция хвостовых газов, содержащих, в том числе и низшие олефины, приводит к повторному включению последних в процесс роста цепи. В этом случае в составе продуктов можно было бы ожидать и разветвленные парафины, чего не наблюдается экспериментально: с увеличением кратности циркуляции содержание изопарафинов в составе продуктов практически не меняется. Чем это объясняется?
4. Автор ограничился оценкой стабильности гибридного катализатора Z, который по целому ряду показателей уступает его промотированной палладием модификации Pd/Z. Прежде всего, Pd/Z приводит к образованию продуктов с существенно меньшим содержанием олефинов, что важно для углеводородных топлив. Кроме того, для него можно ожидать большей стабильности работы: известно, что промотирование благородными металлами цеолита

препятствует зауглероживанию последнего. Это также следовало бы проверить экспериментально.

5. Диссертация написана несколько небрежно. В тексте встречаются опечатки и грамматические ошибки.

Сделанные замечания не влияют на общую высокую оценку работы, не ставят под сомнение новизну и значимость полученных результатов и положений, выносимых на защиту.

Диссертация Соромотина Виталия Николаевича является законченным исследованием, выполненным на высоком научном уровне, ее тематика и содержание полностью отвечают формуле заявленной специальности. Автореферат и публикации полно и точно отражают основное содержание работы. Результаты исследования представлены в 7 статьях, 6 из которых опубликованы в журналах, индексируемых в наукометрических базах WoS и Scopus.

По актуальности, новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа «Дезактивация Co-Al₂O₃/SiO₂ катализаторов синтеза Фишера-Тропша: причины и следствия» полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор – Соромотин Виталий Николаевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Отзыв подготовлен доктором физико-математических наук (01.04.07. – физика конденсированного состояния), профессором, научным руководителем направления ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» Александром Владимировичем Солдатовым (344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, д. 178/24, к. 234, тел. +7(863)219-97-24, e-mail: soldatov@sfedu.ru).

Отзыв на диссертацию В.Н. Соромотина заслушан, обсужден и утвержден на заседании Ученого совета Международного исследовательского института интеллектуальных материалов (протокол № 450-04/05 от 15.05.2023 г.).

Научный руководитель направления
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,
Председатель Ученого совета Международного исследовательского
института интеллектуальных материалов
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
д.ф.-м.н., профессор

Александр Владимирович Солдатов

Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
Адрес: 344090, Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, д. 178/24, к. 234
Телефон +7(863)219-97-24
e-mail: soldatov@sfedu.ru

Директор Международного исследовательского
института интеллектуальных материалов
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,
д.т.н., профессор

Мария Александровна Бутакова

Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
Адрес: 344090, Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, д. 178/24, к. 235
Телефон +7(863)305-19-96
e-mail: mbutakova@sfedu.ru



15.05.2023 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» <i>Солдатов А.В.</i> Личную подпись <i>Бутаковой М.А.</i>
ЗАБЕРЯЮ:
Ведущий специалист по управлению персоналом <i>М.И. Подшивалова</i> «15» мая 2023 г.