

Председателю диссертационного

Совета Д.002.022.02

член – корреспонденту РАН,

Лapidусу А.Л.

119991, г. Москва,

Ленинский проспект, 47, ИОХ РАН



Глубокоуважаемый Альберт Львович!

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» (ЮРГПУ (НПИ)) выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертации Синёвой Лилии Вадимовны «Катализаторы синтеза Фишера-Тропша, содержащие кобальт, цеолит и теплопроводящую добавку», представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия, и предоставляет сведения об организации.

Приложение: Сведения о ведущей организации – 3 стр. в 1 экз.

Проректор по научной работе
и инновационной деятельности
ЮРГПУ (НПИ), д.т.н., доцент

О.А. Кравченко

Приложение к письму № 137/НПК
от 21 декабря 2020 г.

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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.

Полное и сокращенное наименование организации	Почтовый адрес (индекс, город, улица, дом), телефон, адрес электронной почты, адрес официального сайта в сети «Интернет»	Сведения о лице, утвердившем отзыв			Основные работы работников ведущей организации по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных журналах за последние 5 лет (не более 15 публикаций)
		Фамилия Имя Отчество	Ученая степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Должность	
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет	346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132 https://www.npi-tu.ru/ Телефон: (8635) 25-56-60 Факс: (8635) 25-54-56	Кравченко Олег Александрович	Доктор технических наук (05.09.03 – Электротехнические комплексы и системы)	Проректор по научной работе и инновационной деятельности	1. Савостьянов А.П. Разработка высокопроизводительного нанесенного бифункционального катализатора на основе цеолита ZSM-5 для получения топливных фракций углеводородов из CO и H ₂ / А.П. Савостьянов, Р.Е. Яковенко, Г.Б. Нарочный, И.Н. Зубков, Е.В. Непомнящих // Наногетерогенный катализ. 2020. Т. 5. № 1. С. 24-32. 2. Yakovenko R.E. Effect of Re and Al ₂ O ₃ promotion on the working stability of cobalt catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis / R.E. Yakovenko, I.N. Zubkov, G.B. Narochniy,
		Сведения о лице, подготовившем отзыв			
		Фамилия Имя Отчество	Ученая степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой	Должность	

(НПИ) имени М.И. Платова» ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова»	e-mail: rektorat@npi- tu.ru		защищена диссертация)		O.P. Papeta, O.D. Denisov, A.P. Savost'yanov // Petroleum Chemistry. 2020. Т. 60. № 1. С. 81-91. 3. Savost'yanov, A.P. Deactivation of Co-Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Fischer-Tropsch synthesis catalyst in industrially relevant conditions / A.P. Savost'yanov, R.E. Yakovenko, G.B. Narochniy, I. Zubkov, V.N. Soromotin, S.A. Mitchenko, O.L. Eliseev, K.I. Maslakov, A.T. Kozakov, A.V. Nicolskii // Catalysis Letters. 2020. Т. 150. № 7. С. 1932-1941. 4. Yakovenko R.E. CONVERSION OF LIQUEFIED HYDROCARBON GASES ON INDUSTRIAL NICKEL CATALYSTS. / Yakovenko R.E., Il'in V.B., Savost'yanov A.P., Zubkov I.N., Dul'nev A.V., Semenov O.A. // Catalysis in Industry. 2020. Т. 12. № 2. С. 119-126. 5. Шабельская, Н.П. Синтез и свойства композиционного материала в оксидной системе Al-V-O / Н.П. Шабельская, В.В. Семченко, В.А. Таранушич, Д.А. Выростков, А.И. Мушоряпов // Успехи современного естествознания. 2019. № 3-2. С. 176-181. 6. Савостьянов, А.П. Бифункциональные катализаторы Co/SiO ₂ -Fe-ZSM-5-Al ₂ O ₃ для синтеза моторных фракций углеводородов / А.П. Савостьянов, Р.Е. Яковенко, Г.Б. Нарочный, Е.В. Непомнящих, С.А. Митченко // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 8. С. 139-146.
		Савостьянов Александр Петрович	Доктор технических наук (05.17.01 – технология неорганических веществ) (тел.: 8(8635)25- 53-37, e-mail: savostap@mail.ru).	Профессор кафедры «Химические технологии», главный научный сотрудник НИИ «Нанотехнолог ии и новые материалы»	
		Яковенко Роман Евгеньевич	кандидат технических наук (05.17.04 – технология органических веществ и 05.17.01 – технология неорганических веществ). (тел.: 8(8635)25- 53-37, e-mail: jakovenko39@gma il.com).	доцент кафедры «Химические технологии», директор НИИ «Нанотехнолог ии и новые материалы»	

				<p>7. Сулима, С.И. Микроструктура кобальтсиликагелевого катализатора в присутствии добавки Al_2O_3 / С.И. Сулима, В.Г. Бакун, Р.Е. Яковенко, Н.П. Шабельская, А.Н. Салиев, Г.Б. Нарочный, А.П. Савостьянов // Кинетика и катализ.2018. Т. 59. № 2. С. 240-250.</p> <p>8. Eliseev O.L. RECENT DEVELOPMENT IN HEAVY PARAFFIN SYNTHESIS FROM CO AND H_2 / Eliseev O.L., Savost'yanov A.P., Sulima S.I., Lapidus A.L. // Mendeleev Communications. 2018. Т. 28. № 4. С. 345-351.</p> <p>9. Savost'yanov, A.P. The impact of Al_2O_3 promoter on an efficiency of C_{5+} hydrocarbons formation over Co/SiO_2 catalysts via Fischer-Tropsch synthesis / A.P. Savost'yanov, R.E. Yakovenko, S.I. Sulima, V.G. Bakun, G.B. Narochnyi, V.M. Chernyshev, S.A. Mitchenko // Catalysis Today.2017. Т. 279. № P1. С. 107-114.</p>
--	--	--	--	---

Профессор кафедры «Химические технологии», главный научный сотрудник НИИ НТНМ ЮРГПУ (НПИ),

д.т.н., профессор

Доцент кафедры «Химические технологии», директор НИИ НТНМ, к.т.н.

Савостьянов Александр Петрович

Яковенко Роман Евгеньевич

Проректор по научной работе и инновационной деятельности

ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова», д.т.н., доцент

Кравченко Олег Александрович



21.12.2020

«Утверждаю»

Проректор по научной работе и
инновационной деятельности

ЮРГТУ (НПИ), д.т.н., доцент

Олег Александрович Кравченко

2021 г.

Отзыв

ведущей организации – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» на диссертацию Синёвой Лилии Вадимовны «Катализаторы синтеза Фишера-Тропша, содержащие кобальт, цеолит и теплопроводящую добавку», представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия.

Научные исследования в области переработки природных углеродсодержащих материалов в моторные топлива и сырьё для нефтехимических производств являются чрезвычайно важными для формирования устойчивого развития мировой экономики. Универсальным способом квалифицированного использования углеродсодержащего сырья являются технологии «ХТЛ» (переработка любого углеродсодержащего сырья в жидкость), которые включают получение синтез – газа (смесь СО и Н₂) и каталитический синтез углеводородов известный как синтез Фишера-Тропша (СФТ).

Мировая сырьевая база для производства синтетических углеводородов изменяется, в настоящее время большое внимание уделяется использованию малодобитных газовых месторождений, попутного нефтяного газа, биомассы. Эффективное освоение этих ресурсов требует создания высокопроизводительных модульных установок, которые можно разместить на месте добычи сырья и отправлять потребителям продукцию с высокой добавленной стоимостью в удобном для транспортировки виде, например, синтетической нефти. Компактность, и эффективность таких установок в значительной мере определяются производительностью и селективностью катализатора СФТ.

Во всём мире интерес к фундаментальным и прикладным исследованиям в этой области только возрастает. Многими исследователями и промышленной практикой подтверждено, что большое влияние на характеристики катализаторов оказывает температурный режим эксплуатации каталитического слоя и его элементарного объёма – зерна катализатора. Процесс Фишера-Тропша является сильно экзотермическим. Катализаторы проявляют повышенную селективность по жидким и твёрдым углеводородам (C₅₊) в узком интервале температур ($\Delta T \approx 30$ градусов). Повышение температуры приводит к ускорению процесса метанирования, перегреву катализатора и быстрой дезактивации. Причём «вспышка» и потеря активности могут произойти за несколько минут.

Тема работы актуальна, т.к. она направлена на решение важнейшей для катализаторов процесса СФТ проблемы – разработке научных основ и обоснованию технологических решений в производстве катализаторов на основе кобальта, обеспечивающих устойчивый высокопроизводительный синтез продуктов с заданной селективностью по углеводородным фракциям. Решение этой проблемы невозможно без исследований фундаментальных вопросов взаимосвязи «структура-производительность» в каталитических системах. Это очень важная самостоятельная задача науки о гетерогенном катализе.

Целью работы является создание гранулированных многофункциональных кобальтовых катализаторов для получения смеси жидких углеводородов синтезом Фишера-Тропша, обладающих улучшенными параметрами тепло- и массообмена, использование которых позволит повысить производительность реактора со стационарным слоем катализатора.

Диссертация содержит: введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, выводы, список литературы. Диссертация включает 3 приложения. Общий объём составляет 366 страниц.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи работы, представлена научная новизна и практическая значимость результатов. В литературном обзоре анализируются 385 публикаций, посвященных проблемным вопросам СФТ. Основное внимание уделено работам по синтезу активных и селективных по жидким углеводородам катализаторов, способам ведения процесса и приготовления катализаторов, обеспечивающих минимальный градиент температур в зерне и слое катализатора в условиях высокой экзотермичности СФТ. Автору удалось аргументировано определить направления своих исследований для достижения поставленной цели. Систематическая работа по анализу

современного состояния проблемы отражена в 5 обзорных статьях. В экспериментальной части на высоком научном и методическом уровне представлено описание методик получения катализаторов и проведения СФТ в реакторах различного масштаба, исследования превращений углеводородов, описан комплекс современных методов и приборов, примененных для активации катализаторов, исследования свойств катализаторов и их компонентов, для обработки результатов каталитических испытаний. Приведённые сведения **позволяют удостовериться в надёжности и достоверности полученных результатов.** При необходимости можно проверить воспроизводимость эксперимента.

Материалы диссертации изложены в 60 публикациях, в том числе: 20 статей в рецензируемых изданиях, 11 патентов, 24 тезиса докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Работа Синёвой Л.В. выполнена на высоком научном уровне. **Результаты достоверны, выводы в диссертации обоснованы,** отражают основные достижения автора и имеют большую **научную и практическую значимость.**

Диссертация посвящена разработке новых гранулированных многофункциональных кобальтовых катализаторов для получения смеси жидких углеводородов низкотемпературным синтезом в условиях сильно экзотермического синтеза Фишера–Тропша. Такие многофункциональные катализаторы должны содержать компоненты, позволяющие интенсифицировать одновременно тепло- и массоперенос в гранулах. Подход основан на введении отдельных компонентов катализатора или носителя в виде мелкодисперсных порошков в пасту для экструзии на этапезамешивания.

Важным вкладом результатов диссертационного исследования в развитие катализа как науки является разработка нового подхода к созданию многофункциональных катализаторов, включающего технологию их производства, определение взаимосвязи структуры катализатора с его свойствами, механизмом синтеза углеводородов.

Научная новизна результатов диссертации заключается в разработке нового подхода к синтезу катализаторов с применением металлического алюминия и терморасширенного графита в качестве компонентов, существенно повышающих теплопроводность, разработке новых эффективных катализаторов на основе предложенного подхода, и установлении важных научных закономерностей, отражающих взаимосвязь «структура - каталитическая активность – селективность - стабильность каталитических свойств» новых катализаторов. В частности:

Установлено, что для создания катализатора, обладающего высокой производительностью в получении жидких углеводородов из CO и H₂ в одну стадию, необходимо обеспечить отвод тепла реакции от активных центров синтеза Фишера–Тропша за счет увеличения теплопроводности гранул на порядок выше по сравнению с катализаторами на основе классических оксидных носителей.

Впервые для отвода тепла интенсивного синтеза Фишера–Тропша в качестве теплопроводящих добавок в гранулы катализатора, полученные экструзией, предложено использовать металлический алюминий или терморасширенный графит.

Подтверждено, что для создания высокопроизводительного и селективного по жидким углеводородам катализатора, необходимо обеспечить, наряду с высокой теплопроводностью гранул катализатора, интенсивный массообмен. Это достигается путём: формирования большого объема пористой системы, обеспечивающего передачу тепла по грануле с жидкими углеводородами; снижения среднего молекулярного веса и вязкости образующихся жидких углеводородов, которое обеспечивается введением 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 определено, что механизм превращений жидких углеводородов на Co-цеолитных катализаторах в условиях низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша зависит от диапазона температур — ниже 220°C основной вклад в состав продуктов принадлежит Co-содержащим центрам, а выше — кислотным центрам цеолита.

Впервые проведено систематическое сравнительное исследование катализаторов синтеза Фишера–Тропша с двумя видами активного кобальта: скелетного и нанесенного пропиткой.

Практическая значимость результатов диссертации состоит в разработке новых технологических решений, позволяющих существенно увеличить производительность кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов, селективных по жидкофазным продуктам, внедрение которых вносит значительный вклад в создание отечественных производств синтетических углеводородов и развитие газо- нефтехимической отрасли страны.

Разработаны и реализованы в производственных условиях катализаторной фабрики способы получения многофункциональных катализаторов с двумя типами активных центров — кобальт- и цеолитсодержащих — и содержащих теплопроводящую добавку. Способы защищены 4 патентами РФ. Произведено 6 тонн катализаторов ИНФРА S1 и

ИНФРАС2, которые являются высокопроизводительными по жидким углеводородам (320–500 г с 1 кг катализатора и 240–320 г с 1 л катализатора) в условиях высоких нагрузок по синтез-газу. Практическую ценность имеет новая российская одностадийная, на базе разработанных катализаторов, технология получения смеси жидких углеводородов с температурой конца кипения 360°C.

Результаты работы рекомендуется использовать в научных организациях, занимающихся фундаментальными проблемами в области создания гранулированных катализаторов для химических процессов с большим тепловым эффектом, в том числе: Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова и другие. Технологические решения, разработанные в диссертации, рекомендуются для использования в инжиниринговых компаниях предприятий нефтегазохимического профиля (Газпром, Газпромнефть, Роснефть, Сибур и др.) при разработке производств синтетических углеводородов из синтез-газа, синтеза метанола, окислительной конверсии метана, производства формальдегида, диметилового эфира и т.п.

Методическая часть диссертации рекомендуется использовать в образовательном процессе при подготовке высококвалифицированных специалистов и научных сотрудников для нефтегазохимических научно-производственных компаний.

Замечания по содержанию и оформлению работы

1. Большой тепловой эффект СФТ затрудняет создание интенсивных реакторов и технологических схем. Малая теплопроводность катализаторов и относительно низкая площадь теплообмена в удобных для изготовления и эксплуатации трубчатых реакторах синтеза приводит к значительным радиальным и продольным градиентам температур (порядка несколько сот градусов) по зерну и слою катализатора. Научная и техническая идея, предложенная и реализованная в диссертации, направлена на предотвращение перегрева катализатора и реактора, т.е. на недопущение возникновения градиента температур. Однако экспериментальные или расчетные данные о радиальных и продольных градиентах температур в диссертации не представлены.

2. Относительно вывода № 2 и научной новизны в автореферате на стр. 4 (последний абзац) «...теплопроводность гранул не является единственным параметром, определяющим способность катализатора быть высокопроизводительным в получении жидких углеводородов...». Безусловно, это правильно. Но в такой формулировке это известно уже давно. Вероятно, формулировка неудачна.

выполненных автором исследований решена научная проблема в области катализа - разработка нового подхода к созданию высокопроизводительных многофункциональных катализаторов синтеза Фишера-Тропша с повышенной теплопроводностью гранул, включающего технологию их производства, определение взаимосвязи структуры катализатора с его свойствами, механизмом синтеза углеводородов и разработаны научные основы технологии высокопроизводительных кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов из синтез-газа, селективных по жидкофазным продуктам, внедрение которых вносит значительный вклад в создание отечественных производств синтетических углеводородов и развитие газонефтехимической отрасли страны.

Диссертация полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней» утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук, а автор заслуживает присуждения ей учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия.

Отзыв подготовлен директором НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» кандидатом технических наук (специальности 05.17.04 – технология органических веществ и 05.17.01 – технология неорганических веществ) Яковенко Романом Евгеньевичем и главным научным сотрудником НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» ЮРГПУ (НПИ), доктором технических наук (специальность 05.17.01 – технология неорганических веществ), профессором Савостьяновым Александром Петровичем по результатам обсуждения диссертации Синёвой Л.В. и одобрен на расширенном заседании научно-исследовательского института «Нанотехнологии и новые материалы» ЮРГПУ (НПИ) 12 февраля 2021, протокол № 2.

Директор НИИ НТНМ, к.т.н., доцент кафедры «Химические технологии»

Яковенко Роман Евгеньевич.

Главный научный сотрудник НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» ЮРГПУ (НПИ), профессор кафедры «Химические технологии», д.т.н., профессор

Савостьянов Александр Петрович,

Адрес: 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, ФГБОУ ВО «ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова».

Тел.:8(8635)223-344, 2545-514, e-mail: rektorat@npi-tu.ru

Подпись Р.Ф. Яковенко заверяю
Начальник управления персоналом
ФГБОУ ВО «ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова»
Г.Г. Иванченко
« 11 » марта 20 21 г.

Подпись А.П. Савостьянов заверяю
Начальник управления персоналом
ФГБОУ ВО «ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова»
Г.Г. Иванченко
« 11 » марта 20 21 г.