

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.02
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 06.2023 г. № 03

О присуждении Соромотину Виталию Николаевичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Деактивация $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ катализаторов синтеза Фишера-Тропша: причины и следствия» по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ принята к защите 4 апреля 2023 г., протокол № 02, диссертационным советом 24.1.092.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН). Диссертационный совет создан в соответствии с приказом ВАК №105/нк от 11.04.2012 (о создании совета) и № 516 от 26 мая 2017 года (о внесении изменений в составы советов). Состав диссертационного совета Д 002.222.02 утвержден в количестве 22 человек на период действия номенклатуры специальностей научных работников, утвержденной приказом Минобрнауки России № 59 от 25.02.2009 г. Переименован в 24.01.092.02 в соответствии с номенклатурой научных специальностей, по которым присуждаются ученые степени, утвержденной приказом № 118 от 24 февраля 2021 года..

Соискатель Соромотин Виталий Николаевич 1990 года рождения. В 2018 г окончил магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

по специальности 18.04.01 Химическая технология, диплом магистра № 106105 0020402. В 2022 г окончил аспирантуру ФГБОУ ВО ЮРГПУ (НПИ) им. М. И. Платова, диплом № 106105 0017084. В настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории «Катализаторы и технологии переработки углеродсодержащих материалов» ЮРГПУ (НПИ) им. М. И. Платова.

Диссертация выполнена на кафедре «Химические технологии» и в НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Научный руководитель — доктор химических наук, профессор, Митченко Сергей Анатольевич, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», ведущий научный сотрудник НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» ЮРГПУ (НПИ).

Официальные оппоненты:

Синева Лилия Вадимовна, доктор химических наук, главный научный сотрудник Лаборатории новых химических технологий федерального государственного бюджетного научного учреждения «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»;

Локтева Екатерина Сергеевна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону, в своем **положительном заключении**,

подписанном доктором физико-математических наук, профессором, научным руководителем направления ФГАОУ ВО «ЮФУ» Солдатовым Александром Владимировичем (диссертационная работа и отзыв рассмотрены и обсуждены на заседании Ученого совета Международного исследовательского института интеллектуальных материалов протокол № 450-04/05 от 15.05.2023 г.) указала, что диссертационная работа Соромотина Виталия Николаевича выполнена на актуальную тему, является завершённой научно-квалификационной работой, по критериям научной новизны, практической значимости полностью соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации 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), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ.

Соискатель имеет **13 опубликованных работ по теме диссертации**, из которых **3 статьи** опубликовано в рецензируемых научных журналах (из Перечня отечественных изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science); **3 статьи** – в изданиях, включенных в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science (из них 2 – в журналах с индексом научного цитирования Q1, 1 – с индексом научного цитирования Q2).

В диссертационной работе отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Яковенко, Р.Е., Савостьянов, А.П., Соромотин, В.Н., Зубков, И.В., Папета, О.П., Краснякова, Т.В., Митченко, С.А. «Гибридный катализатор селективного синтеза углеводородов топливного ряда методом

Фишера–Тропша» // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 109-119. [Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., **Soromotin V.N.**, Zubkov I.N., Papeta O.P., Krasnyakova T.V., Mitchenko S.A. Hybrid Catalyst for the Selective Synthesis of Fuel Range Hydrocarbons by the Fischer–Tropsch Method // Kinetics and Catalysis. 2021. V. 62. №. 1. С. 172-180.];

2. **Соромотин, В.Н.**, Яковенко, Р.Е., Медведев, А.В., Митченко, С.А. «Причины быстрой дезактивации кобальтового катализатора в условиях высокопроизводительного синтеза углеводородов C₁₉₊ по Фишеру–Тропшу» // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 811-820. [**Soromotin V.N.**, Yakovenko R.E., Medvedev A.V., Mitchenko S.A. Reasons for the rapid deactivation of a cobalt catalyst in the high-efficiency Fischer–Tropsch synthesis of C₁₉₊ hydrocarbons // Kinetics and Catalysis. 2021. Т. 62. №. 6. С. 845-852.];

3. **Соромотин В.Н.**, Яковенко Р.Е., Краснякова Т.В., Светогоров Р.Д., Митченко С.А. Влияние циркуляции хвостовых газов на активность и селективность Co-SiO₂-катализатора синтеза Фишера-Тропша // Кинетика и катализ. – 2022. – Т. 63. – № 6. – С. 808-815;

4. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Sulima S.I., Bakun V.G., **Soromotin V.N.**, Mitchenko S.A. Unexpected increase in C₅₊ selectivity at temperature rise in high pressure Fischer-Tropsch synthesis over Co-Al₂O₃/SiO₂ catalyst //Catalysis Communications. 2017. V. 99. P. 25-29;

5. Savost'yanov A.P., Eliseev O.L., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Maslakov K.I., Zubkov I.N., **Soromotin V.N.**, Kozakov A.T., Nicolskii A.V., Mitchenko S.A. Deactivation of Co□Al₂O₃/SiO₂ Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst in Industrially Relevant Conditions // Catalysis Letters. 2020. V. 150. №. 7. P. 1932-1941;

6. Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., Narochniy G.B., **Soromotin V.N.**, Zubkov I.N., Papeta O.P., Svetogorov R.D., Mitchenko S.A. Preliminary evaluation of a commercially viable Co-based hybrid catalyst system in Fischer–Tropsch synthesis combined with hydroprocessing //Catalysis Science & Technology. 2020. V. 10. №. 22. P. 7613-7629.

На автореферат поступило **9 положительных отзывов.**

В них отмечены актуальность, новизна и практическая значимость диссертационной работы. Отзывы прислали: 1) д.х.н., заведующий кафедрой общей химической технологии Брук Л.Г. (федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова «МИРЭА – Российский технологический университет»); 2) д.х.н., профессор Темкин О.Н. (федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова «МИРЭА – Российский технологический университет»); 3) д.х.н., заведующий лабораторией экологической химии Осипов С.Н. (федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук); 4) академик, д.х.н., научный руководитель Пармон В.Н. и д.х.н., ведущий научный сотрудник Минюкова Т.П. (Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук); 5) д.ф.-м.н., заместитель директора по научной работе Зубавичус Я.В. (центра коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»); 6) д.т.н., профессор кафедры «Технология неорганических веществ» Ильин А.А. (федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»); 7) к.х.н., ведущий научный сотрудник Лаборатории новых химических технологий Соломоник И.Г. (федерального государственного бюджетного научного учреждения «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»); 8) д.т.н.,

заведующий кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» Тыщенко В.А. и д.х.н., доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Максимов Н.М. (федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»); 9) д.ф-м.н., заместитель директора Международного исследовательского института интеллектуальных материалов Гуда А.А. (федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»).

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертационной работы.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их компетентностью в области кинетики и катализа, наличием значительного количества публикаций по данной тематике; **ведущей организации** – широкой известностью своими научными достижениями в области гетерогенного катализа и физической химии.

В дискуссии приняли участие:

1. д.х.н. О.Л. Елисеев (заведующий лабораторией каталитических реакций оксидов углерода № 40), д.х.н., проф. Чернавский Петр Александрович (ведущий научный сотрудник лаборатории гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах № 15), д.х.н. Свитанько Игорь Валентинович (заведующий лабораторией молекулярного моделирования и направленного синтеза № 44), д.х.н. Коган Виктор Миронович (заведующий лабораторией катализа переходными металлами и их соединениями № 38), д.х.н. В.И. Исаева (ведущий научный сотрудник лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14), д.х.н. В.И. Богдан (заведующий лабораторией гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах № 15), академик РАН Анаников В.П. (заведующий лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов № 30)

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

установлены новые эффекты при проведении синтеза Фишера-Тропша на катализаторе $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ при повышенном давлении (6 МПа): увеличение температуры синтеза Фишера-Тропша приводит к снижению скорости дезактивации и росту селективности по углеводородам C_{5+} ;

показано, что основной причиной потери активности катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в условиях синтеза парафиновых восков при высоком давлении (6 МПа) в рециркуляционном режиме является блокирование центров роста цепи углеводородами C_{19+} ;

разработана методика регулирования селективности синтеза Фишера-Тропша, позволяющая изменять состав продуктов реакции от восков C_{19+} до олефинов C_{5+} путем варьирования кратности циркуляции в диапазоне от 2.2 до 16 при давлении 6 МПа;

обнаружено, что проведение синтеза парафиновых восков при 6 МПа в циркуляционном режиме с повышением температуры для компенсации падения активности катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ обеспечивает не только постоянную конверсию CO на уровне 82 %, но и селективность по углеводородам C_{5+} на уровне 80 % в течении 1000 часов непрерывной работы;

исследована стабильность работы гибридного катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{ZSM-5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ селективного синтеза углеводородов топливных фракций и **установлены** причины потери его активности, которыми являются агломерация наночастиц кобальта, а также блокирование активной поверхности катализатора синтезированными восками C_{19+} и осаждением углерода;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

впервые систематически **изучено** влияние кратности циркуляции на активность, селективность и стабильность работы кобальтовых

катализаторов синтеза Фишера-Тропша при давлении 6 МПа. Показано, что с повышением кратности циркуляции до 2.2 увеличивается селективность по воскам C_{19+} за счет реадсорбции и последующим вовлечением в процесс роста цепи образующихся олефинов C_2-C_4 . Дальнейшее повышение кратности циркуляции приводит к уносу олефинов C_{5+} из зоны реакции, что проявляется в снижении селективности по воскам C_{19+} и увеличении селективности по олефинам C_{5+} ;

раскрыта причина ускоренного восстановления фазы оксида кобальта до металлического кобальта во время синтеза Фишера-Тропша при давлении 6 МПа в рециркуляционном режиме. Восстановление CoO до Co^0 происходит вследствие снижения парциального давления продуктовой воды с увеличением кратности циркуляции;

предложена гипотеза, объясняющая эффект увеличения селективности по углеводородам C_{5+} с повышением температуры при проведении реакции на гибридном катализаторе $Co-Al_2O_3/SiO_2/ZSM-5/Al_2O_3$ (давление 2 МПа). Причиной этого эффекта является близкое расположение друг к другу $Co-Al_2O_3/SiO_2$ и цеолитного компонентов внутри зерна катализатора: тесное расположение обоих составляющих увеличивает градиент концентраций углеводородов между ними, что приводит к росту диффузионного потока от компонента СФТ к цеолиту.

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы:

- традиционные экспериментальные методики химии;
- газовая хромато-масс спектрометрия;
- электронная просвечивающая микроскопия;
- электронная сканирующая микроскопия;
- рентгенофазовый анализ;
- термопрограммируемые восстановление и окисление.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

полученные данные о механизмах потери активности катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ могут быть использованы для разработки способов *in situ* регенерации катализатора и увеличения срока его службы;

обнаружено, что варьирование кратности циркуляции позволяет управлять селективностью низкотемпературного СФТ с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью таких как церезины и олефины C_{5+} . Установленное изменение селективности в сторону образования олефинов C_{5+} на кобальтовых катализаторах может быть использовано при дальнейшей разработке селективных способов получения олефинов методом синтеза Фишера-Тропша;

Систематическое изучение каталитических характеристик гибридного катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{ZSM-5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволило определить условия проведения процесса, обеспечивающие его высокую стабильность работы и производительность ($130 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{час}$) по углеводородам топливных фракций с повышенным содержанием изо-парафинов. Полученные результаты указывают на перспективность применение данного катализатора в промышленности.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

достоверность результатов базируется на использовании современных физико-химических методов исследования структуры и свойств кобальтовых катализаторов, применением сертифицированного оборудования, согласованностью результатов экспериментальных исследований с результатами других работ;

идея регулирования селективности синтеза Фишера-Тропша путем повышения давления до 6 МПа в рециркуляционном режиме с изменением кратности циркуляции **базируется** на обобщении передового опыта российских и зарубежных исследований в области катализа и синтеза Фишера-Тропша;

установлено, что научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в работе, согласуются с современными представлениями в области гетерогенного катализа и синтеза Фишера-Тропша;

использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Web of Science (Clarivate Analytics) и Scopus (Elsevier), а также полные тексты статей монографий и книг;

Личный вклад соискателя заключается в выполнении большей части каталитических экспериментов; фракционировании и хромато-масс-спектрометрическом анализе продуктов синтеза Фишера-Тропша; интерпретации данных, полученных с использованием физико-химических методов анализа; сборе и обобщении литературных данных по тематике работы; участии в постановке цели и задач исследования, планировании экспериментов; подготовке и написании научных статей.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая важное значение для современного катализа, а именно: установлены причины потери активности кобальтового катализатора, предложены методы улучшения стабильности его работы, а также селективности и предложен способ его регенерации *in situ*. Таким образом, диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и диссертационный совет принял решение присудить Соромотину Виталию Николаевичу учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — Кинетика и катализ.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за

присуждение учёной степени 14, против присуждения учёной степени 1, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета д.х.н., проф.



А.Ю. Стахеев

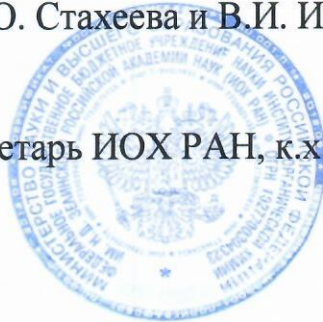
и.о. Ученого секретаря
диссертационного совета, д.х.н.

В.И. Исаева

6 июня 2023 г.

Подписи А.Ю. Стахеева и В.И. Исаевой заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И.К. Коршевец