

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Авдеенко Елены Александровны

«Разработка кобальт-молибденовых катализаторов на основе композитных носителей с аморфными алюмосиликатами для селективной гидроочистки бензинов каталитического крекинга», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.14 – Кинетика и катализ

Актуальность темы диссертации

Производство экологически чистых моторных топлив с содержанием серы менее 10 ppm является одной из ключевых задач современной нефтепереработки. При этом одновременно с ужесточением экологических требований происходит утяжеление вовлекаемых в переработку нефтей и, как следствие, увеличение содержания серы в них, а также в продуктах переработки. Так, количество серы в бензинах каталитического крекинга (БКК) – одного из основных компонентов товарного бензина – может достигать 1,5 % мас. При этом БКК также характеризуется значительным содержанием олефинов и ароматическими углеводородами, благодаря которым обладает высокими октановыми числами, что делает невозможным использование традиционного процесса гидроочистки для облагораживания указанной фракции. В промышленности используют два основных подхода: селективная гидроочистка с предварительным фракционированием сырья и глубокая гидроочистка с октановозвращающими процессами. При этом даже в процессе селективной гидроочистки происходит снижение октанового числа на 1,5 п. за счет гидрирования части олефинов. Одним из способов минимизировать потери октанового числа является изомеризация терминальных олефинов в менее реакционно-способные олефины с двойной связью внутри молекулы. В связи с этим, разработка катализаторов, характеризующихся повышенной активностью в реакциях гидрогенолиза серосодержащих соединений и изомеризации олефиновых углеводородов при минимальной активности в реакциях гидрирования непредельных высокооктановых соединений является крайне **актуальным**.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений

Представленные автором результаты и выводы, сформулированные в диссертационном исследовании, в целом обоснованы и достоверны, что подтверждается использованием широкого набора современных физико-

химических методов анализа: низкотемпературная адсорбция азота, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, лазерная дифракция, электронная спектроскопия диффузного отражения, температурно-программируемая десорбция аммиака, ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, их согласованностью между собой и результатами каталитических экспериментальных исследований на модельном и реальном сырье. Кроме того, основные научные положения и результаты работы были опубликованы в высокорейтинговых журналах таких, как *Catalysis Today* и *Materials Today Chemistry*, представлены на российских и международных конференциях, защищены 3 патентами на изобретения.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов

Научная новизна работы заключается в комплексном исследовании влияния способа синтеза и состава алюмосиликатсодержащего носителя на свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. Автором определены оптимальные соотношение аморфного алюмосиликата AAC и оксида алюминия в композитном носителе, способ синтеза псевдобемита, количество и тип используемого пептизирующего агента, а также размер частиц исходного псевдобемита и аморфного алюмосиликата для синтеза эффективного $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализатора, позволяющего получать из тяжелой и широкой фракций БКК гидроочищенный продукт с содержанием серы не более 10 мг/кг при снижении ИОЧ менее чем на 1,5 пункта.

Впервые установлена зависимость между соотношением изомеризующей и гидрирующей активностями и соотношением слабых и средних кислотных центров в $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторе, что позволяет прогнозировать ожидаемую селективность получающихся катализаторов при выборе алюмооксидной составляющей.

Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики

Научная значимость результатов исследования заключается в установленных зависимостях между кислотными характеристиками носителей и изомеризующей / гидрирующей активностями $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализатора при варьировании типа алюмооксидного связующего, что позволило предложить более простой и быстрый метод прогнозирования

ИЗО/ГИД селективности по сравнению с проведением каталитических испытаний.

Практическая значимость результатов диссертационного исследования выражается в наработке на промышленном оборудовании опытного образца $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализатора, позволяющего получить продукт требуемого качества с содержанием серы менее 10 ppm при снижении октанового числа не более 1,5 п. в условиях, приближенных к промышленным условиям эксплуатации катализаторов гидроочистки БКК.

Полученные в рамках проведенного исследования закономерности могут быть использованы при разработке и промышленной наработке отечественных активных и селективных катализаторов гидроочистки различных фракций бензина каталитического крекинга

Общая характеристика диссертационной работы

Основное содержание диссертации изложено на 150 страницах. Работа содержит 11 таблиц, 35 рисунков и состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка, состоящего из 214 источников, списка сокращений и условных обозначений, и 19 приложений, с результатами физико-химических и каталитических исследований.

Содержание отдельных глав, диссертации в целом и автореферата изложено последовательно. Существенных недостатков, которые могли бы значительно изменить или опровергнуть представленные автором результаты, в диссертации не обнаружено. Качество оформления работы следует признать удовлетворительным, так как в тексте диссертации встречаются опечатки, стилистические и грамматические ошибки, пропуски слов, несоответствия данных по тексту табличным данным, некоторое количество некорректных формулировок, например:

- «что приводит к появлению дополнительного пика с положением 35 ± 5 Å на десорбционной кривой изотермы адсорбции-десорбции азота» (стр. 67);
- «Таблица 3.2 - Данные исследования CoMoS фазы на поверхности катализаторов...» (стр. 76) – в таблице приведены только данные по частицам Mo , но не Co , и далее «содержание CoMoS фазы варьируется 82 до 68 %...» (стр. 81), хотя это относится к содержанию MoS_2 , данных по содержанию CoMoS фазы в диссертации не представлено;
- «и появлении, вероятно, катионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$, которые проявляются в области 21000 см^{-1} при их стабилизации...» (стр. 92) - на рис. 4.3 отсутствует полоса поглощения в области 21000 см^{-1} ;
- «Дезинтеграция порошка алюмосиликата с 29 до 18 и 12 мкм привела к значительному росту величин удельной площади поверхности, объема

пор...» (стр. 111) – эта справедливо только для носителей, синтезированных из псевдобемита с размером частиц 29 мкм, для носителей, синтезированных из псевдобемита с размером частиц 12 мкм, дезинтеграция порошка алюмосиликата значительного эффекта на текстурные характеристики не оказала (изменение удельной площади поверхности с 181 до 189 м²/г, объема пор – с 0,54 до 0,57 см³/г);

К числу других замечаний и пожеланий частного и дискуссионного характера в работе можно отнести следующие:

1. Экспериментальная часть. Принято считать, что при прокаливании нанесенных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов могут протекать такие нежелательные процессы, как образование поверхностных алюминатов, спекание нанесенных оксидов в виде отдельных фаз, внедрение активных металлов в структуру носителя. При этом диссертант использует в синтезе комплексообразователь – лимонную кислоту, которая, как правило, необходима для предотвращения взаимодействия между носителем и промотором и замедления сульфидирования промотора до температур формирования дисульфида молибдена. Прокаливание оксидного катализатора при 550°C нивелирует указанные эффекты от лимонной кислоты. С какой целью в синтезе была использована лимонная кислота? С какой целью катализаторы подвергались прокаливанию при 550°C?

2. Экспериментальная часть. Известно, что на воздухе пиррофорная сульфидная активная фаза катализаторов подвергается частичному окислению. Из текста диссертации не ясно, каким образом методологически проводилась загрузка газофазно сульфидированного катализатора в реактор для тестирования во избежание его окисления.

3. Чем объясняется снижение степени сульфидирования молибдена (табл. 3.2) при увеличении доли ААС в носителе?

4. Для корректных выводов о влиянии ААС в носителе на активную фазу CoMo катализаторов необходимо привести данные по распределению частиц Co на поверхности катализаторов.

5. При интерпретации физико-химических методов анализа (текстурные характеристики, кислотность) следовало учитывать погрешности и однородность используемых материалов. Например, стр. 102: «При этом стоит отметить, что суммарная кислотность для всех образцов носителей варьируется в пределах 421–452 мкмоль/г, меньшую кислотность демонстрирует серия носителей Н-АК – 421–432 мкмоль/г».

6. Справедлив ли вывод о зависимости между соотношением изомеризующей и гидрирующей активностей (рис. 4.5) от отношения слабых и средних кислотных центров в составе композитных носителей для

остальных катализаторов, исследуемых в работе? И можно ли проследить эту зависимость на образцах БКК, исследованных в работе?

7. Проводились ли сравнительные испытания опытного образца с современными импортными аналогами или др. промышленными референсами? Использование образцов сравнения (хотя бы на чистом оксиде алюминия) в части испытаний на реальном сырье позволило бы нагляднее подчеркнуть уникальность разработанного катализатора.

8. БКК является нестабильным продуктом. Учитывался ли этот вопрос при длительных ресурсных испытаниях катализатора?

9. Определяли ли ОЧ сырья и гидрогенизаторов в процессе испытания опытного образца по ГОСТ 8226-2015? Насколько хорошо согласуются расчетные величины, полученные методом газовой хроматографии, с испытаниями по ГОСТ?

Сделанные замечания не снижают ценности проведенного исследования и общего положительного впечатления от диссертационной работы, которая является законченным научным исследованием.

Содержание автореферата в целом соответствует содержанию диссертационной работы и адекватно отражает полученные результаты и основные положения, выносимые на защиту.

Основные результаты диссертации опубликованы в 4-х статьях, рекомендованных ВАК, 3-х патентах, а также в тезисах 7 международных и российских конференций.

Тема и содержание диссертационной работы Авдеенко Е.А. соответствуют специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ» по химическим наукам и свидетельствует о том, что её автор владеет как экспериментальными, так и теоретическими методами изучения катализа на уровне, соответствующем ученой степени кандидата химических наук.

Заключение

Учитывая актуальность, объем и достоверность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов считаю, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 с изменениями от 21.04.2016 №335, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Авдеенко Елены Александровны, заслуживает присуждения

ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 –
Кинетика и катализ.

Официальный оппонент,
Официальный оппонент
Доктор химических наук,
Заместитель генерального директора по науке
Акционерного общества «Всероссийский научно-исследовательский
институт по переработке нефти»
Никульшин Павел Анатольевич
02.00.15 – Кинетика и катализ
02.00.13 – Нефтехимия
05 апреля 2024 года

111116, Москва, ул. Авиамоторная, 6, стр. 2
АО «ВНИИ НП», дирекция
Тел. (
e-mai

Подпись П.А. Никульшина заверяю:
Начальник отдела по персоналу и
социальным программам
Акционерного общества «Всероссийский
научно-исследовательский
институт по переработке нефти»

М.К. Филатова