

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»

1. Актуальность темы диссертации

Приоритетным направлением развития современной нефтеперерабатывающей промышленности является повышение экологической безопасности моторных топлив, наряду с сохранением их эксплуатационных характеристик на стабильно высоком уровне. Удаление из используемого топлива соединений серы может осуществляться только путем применения высокоэффективных катализаторов и методов гидроочистки моторного топлива.

Товарный бензин получается в результате компаундирования, при этом одним из основных компонентов является бензин каталитического крекинга. К недостаткам бензина каталитического крекинга можно отнести высокое содержание ароматических соединений и непредельных углеводородов. В результате уменьшается стабильность топлива при хранении, а высокое содержание серы не позволяет получать продукт, соответствующий требованиям, путём простого разбавления другими компонентами.

Существующие промышленные процессы гидроочистки бензина каталитического крекинга (ГО БКК) позволяют эффективно удалять серосодержащие соединения, однако при этом октановое число бензинов может снижаться на несколько пунктов. Основной причиной такого снижения является использование неселективных катализаторов, которые наряду с целевыми реакциями обессеривания интенсифицируют нежелательные реакции гидрирования. Увеличение роли процесса изомеризации низкооктановых соединений в высокооктановые может частично компенсировать снижение октанового числа.

В связи с этим, диссертационная работа Авдеенко Е.А., посвященная разработке кобальт-молибденовых катализаторов на основе композитных носителей с аморфными алюмосиликатами для селективной гидроочистки бензинов каталитического крекинга, является актуальной и имеет важное практическое значение.

2. Научная новизна диссертационной работы

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем.

Впервые определено влияние соотношения аморфного алюмосиликата ААС и оксида алюминия в композитном носителе на физические, текстурные и кислотные свойства носителей и катализаторов, на морфологию частиц активного компонента и каталитические свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ААС}$ катализаторов гидроочистки бензина

каталитического крекинга. Это является основой определения оптимального содержания аморфного алюмосиликата в носителе для достижения высокой гидрообесеривающей и изомеризирующей активности при одновременном снижении скорости в гидрировании олефинов.

Показано влияние свойств псевдобемитов, отличающихся способом синтеза, на физико-химические и каталитические свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. Установленная автором зависимость между соотношением изомеризирующей и гидрирующей активностей от соотношения слабых и средних кислых центров катализатора позволяет прогнозировать ожидаемую селективность получающихся катализаторов при выборе алюмооксидной составляющей.

Выявлено, что тип пластификатора значительно влияет на прочностные и каталитические характеристики катализаторов. Проведенные в работе исследования влияния природы пептизирующего агента (азотная кислота, водный раствор аммиака, лимонная кислота) при грануляции композитного носителя $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ и размера частиц исходных порошков аморфного алюмосиликата и связующего, на свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга позволили установить, что наилучшими свойствами обладают катализаторы, в которых в качестве пептизирующего агента использована лимонная кислота, а также определить оптимальное значение соотношения лимонной кислоты и оксида алюминия (0,06), позволяющее достичь максимальной механической прочности и селективности получающихся катализаторов. Показано, что уменьшение среднего размера частиц исходных порошков аморфного алюмосиликата и связующего позволяет значительно увеличить механическую прочность гранул катализатора без потери активности и селективности в гидроочистке бензина каталитического крекинга.

3. Ценность диссертационной работы для науки и практики

Научная ценность работы заключается в комплексном характере исследований – получение данных о влиянии доли аморфного алюмосиликата и способа синтеза связующего псевдобемита в композитном носителе на физические, текстурные и кислотные свойства носителей и катализаторов, а также на параметры активного компонента и каталитические свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. Определены зависимости свойств $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов от природы пластификатора при грануляции и размера частиц порошков, используемых для приготовления носителя. Полученные данные позволили разработать подходы по оптимизации механической прочности получающихся катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга.

Впервые показано, что разработанная каталитическая композиция обладает высокой каталитической активностью, селективностью и стабильностью каталитического действия при гидроочистке широкой и тяжелой фракций бензина каталити-

ческого крекинга в условиях, приближенных к промышленной установке ГО БКК, и позволяет получать гидроочищенный продукт с содержанием серы не более 10 мг/кг при снижении ИОЧ менее чем на 1,5 пункта.

Результаты диссертационной работы были использованы для наработки опытного образца $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AAC}$ катализатора. По результатам тестирования разработанного опытного образца, наработанного на промышленном оборудовании, в гидроочистке широкой и тяжелой фракций бензина каталитического крекинга в течение более 1000 часов, было показано, что результаты лабораторных исследований хорошо воспроизводимы в условиях промышленной наработки. Разработанный автором катализатор продемонстрировал высокую активность и селективность и сохранял стабильность работы в процессе гидроочистки в условиях близких к промышленной установке.

Полученные автором в рамках проведенного исследования фундаментальные знания и практические результаты могут быть использованы при разработке и промышленной наработке отечественных активных и селективных катализаторов гидроочистки различных фракций бензина каталитического крекинга.

4. Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность экспериментальных результатов определяется тем, что они получены с использованием комплекса современных высокочувствительных взаимодополняющих физико-химических методов анализа (низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, термопрограммируемая десорбция аммиака, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, ИК-спектроскопия пиридина, рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения, лазерная дифракция, определение влагоемкости, объемной механической прочности на раздавливание, потеря при прокаливании и насыпного веса, исследование каталитической активности с использованием стендовых установок проточного типа, газовая хроматография и УФ-флуоресцентный анализ продуктов гидроочистки). Все приведенные результаты хорошо воспроизводимы и согласуются с литературными данными.

Основные результаты исследований представлены в форме 7-ми устных и стендовых докладов на конференциях различного уровня. Результаты опубликованы в 4 научных статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, и в 3 патентах РФ.

5. Оценка содержания диссертации в целом и степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 214 источников. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включает 35 рисунков, 11 таблиц и 19 приложений.

Во введении дано обоснование актуальности, научной новизны и практической значимости диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор, который содержит пять разделов. Автором подробно описываются состав и свойства бензина каталитического крекинга, часто используемые компоненты носителей катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга и строение активного компонента традиционных катализаторов гидроочистки. Подробно проанализирован химический состав бензина каталитического крекинга. Рассмотрен механизм реакции изомеризации и гидрирования олефиновых углеводородов. Наибольшее внимание уделено целевым и побочным реакциям процесса гидроочистки бензина каталитического крекинга, их связи с активным компонентом и кислотными свойствами носителей и катализаторов ГО БКК. Также описаны достоинства, недостатки и особенности существующих в промышленности технологических решений процесса гидроочистки бензина каталитического крекинга. В заключительной части литературного обзора приводятся выводы, сделанные на основании анализа данных, опубликованных в литературных источниках.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой описаны используемые реагенты и методики приготовления композитных носителей и нанесенных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AAS}$ катализаторов, проведения их каталитических испытаний в процессе гидроочистки модельных смесей и различных фракций бензина каталитического крекинга. Здесь же приведены физико-химические методы исследования, позволяющие детально изучить состав и свойства алюмосиликат-содержащих носителей и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AAS}$ катализаторов.

В третьей главе представлены результаты исследований по изучению влияния доли аморфного алюмосиликата в композитном носителе на физико-химические и каталитические свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AAS}$ катализаторов в реакциях гидрообессеривания, гидрирования и изомеризации модельного сырья.

Показано, что при введении в состав носителя аморфного алюмосиликата наблюдается появление Бренстедовских кислотных центров слабой и средней силы, с участием которых активно протекают реакции изомеризации положения двойной связи в олефинах. При увеличении доли аморфного алюмосиликата в составе катализаторов возрастает количество Льюисовских кислотных центров слабой и средней силы, что приводит к увеличению активности в реакции гидрообессеривания (ГДС). Показано, что при содержании 50 масс. % аморфного алюмосиликата в катализаторе отмечается изменение активности катализаторов в гидрировании (ГИД) и изомеризации (ИЗО) олефинов. В работе отмечается, что с увеличением доли ААС появляется большее количество краевых центров CoMoS -фазы, доступных для превращения целевых молекул, а на поверхности ААС присутствуют кислотные центры различной силы в количествах больших, чем на поверхности оксида алюминия, что приводит к интенсификации процессов ГДС и ИЗО.

Автором отмечено, что при увеличении доли ААС более 10 масс. % происходит резкое уменьшение прочности катализатора и его насыпного веса. Показано, что наилучшие характеристики с точки зрения прочности и насыпного веса показывают катализаторы с менее 10 масс. % ААС, тогда как наилучшими каталитическими свойствами обладают образцы с более 50 масс. % аморфного алюмосиликата.

Автором сделан вывод, что, хотя в совокупности параметров катализатор с 50 масс. % ААС был не оптимален по физическим характеристикам, однако показывал хорошую активность в целевых реакциях гидроочистки модельного сырья бензина каталитического крекинга. Улучшение его прочностных характеристик может быть достигнуто путем различных подходов, например, изменения параметров самого оксида алюминия или при изменении способа пептизации носителя, которые рассмотрены автором в дальнейших главах диссертации.

В четвертой главе приведены результаты исследований влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. Показано, что исходный псевдобемит оказывает заметное влияние на текстурные, прочностные и кислотные свойства получающихся носителей и катализаторов. Также свойства выбранного связующего оказывают заметное влияние на параметры активного компонента и активность получающихся катализаторов.

Показано, что наибольшее количество кобальта в тетраэдрическом окружении имеют катализаторы, приготовленные с использованием алкогولاتных псевдобемитов, и наименьшее – гидротермальных псевдобемитов. Наибольшей дисперсностью активных частиц обладают катализаторы, приготовленные с использованием гидротермальных псевдобемитов. Автором показано, что каталитическая активность в процессах гидрообессеривания, изомеризации и гидрирования не зависит от способа синтеза псевдобемита, входящего в состав образца.

Автором установлена зависимость между соотношением изомеризующей и гидрирующей активностей от отношения слабых и средних центров в составе композитных носителей. Данный параметр позволяет оперативно и эффективно оценить сравнительную каталитическую активность в превращении углеводородного сырья, моделирующего бензин каталитического крекинга. Полученная закономерность показала, что превалирование изомеризующей активности над гидрированием возможно для катализаторов с большим соотношением слабых к средним кислотных центров по данным ТПД аммиака.

В пятой главе приведены результаты оптимизации эксплуатационных характеристик и исследования каталитических свойств разработанного промышленного катализатора в селективной гидроочистке бензина каталитического крекинга.

Исследование влияния способа пептизации композитного алюмосиликат-содержащего носителя на эксплуатационные характеристики катализаторов ГО БКК показало, что выбор пептизирующего агента и его модуля оказывает значи-

тельное влияние на параметры получающихся катализаторов. Использование азотной или лимонной кислот в качестве пептизирующего агента приводит к получению носителей и катализаторов с большими значениями насыпного веса и механической прочности, чем в случае аммиачной пластификации. Более развитая текстура образуется в случае серии носителей и катализаторов с аммиаком. Для носителей с различными ПА и различными модулями не отмечалось существенных различий в кислотности поверхности. Для всех катализаторов вне зависимости от способа пептизации наблюдались близкие параметры частиц активного компонента, локализованного на поверхности аморфного алюмосиликата. Морфология активного компонента, локализованного на поверхности Al_2O_3 , зависит от типа и количества пептизирующего агента. Для всех серий образцов с увеличением модуля увеличивается активность катализаторов в гидрообессеривании. Катализаторы, приготовленные с использованием аммиака в качестве пептизирующего агента, демонстрируют значительно большую активность в гидрообессеривании, с азотной кислотой - наименьшую гидрообессеривающую активность. Увеличение количества азотной кислоты в составе носителя приводит к снижению изомеризующей активности в катализаторах, в то время как для катализаторов, приготовленных с аммиаком или лимонной кислотой, увеличение количества пептизирующего агента приводит к возрастанию изомеризующей способности. По совокупности физических и каталитических свойств лимонная кислота при молярном соотношении равном 0,06 была выбрана автором как оптимальный пептизирующий агент. Данный образец демонстрирует наибольшую конверсию серы, изомеризующая активность превышает гидрирующую в 1,20 раз при 240 °С процесса гидроочистки сырья, моделирующего БКК. Кроме того, катализатор обладает наибольшей механической прочностью на раздавливание среди изученных образцов. Исследование влияния размера частиц исходных порошков псевдобемита и алюмосиликата на эксплуатационные характеристики катализаторов ГО БКК показало, что уменьшение среднего размера частиц порошков, используемых при приготовлении носителей, позволило достичь больших значений удельной площади поверхности, среднего объема пор и объемной механической прочности на раздавливание. Тестирование катализаторов в гидроочистке модельной смеси показало, что размер частиц исходных порошков в незначительной степени влияет на активность и селективность катализаторов. Автором был сделан вывод, что такой подход оптимизации эксплуатационных характеристик позволяет сохранять достаточно высокую селективность образцов при увеличении прочности.

Автором было проведено исследование каталитических свойств разработанного промышленного катализатора в селективной гидроочистке бензина каталитического крекинга. Показано, что получение гидроочищенного продукта с содержанием серы не более 10 мг/кг при снижении ИОЧ не более 1,5 пункта возможно при гидроочистке на разработанном промышленном катализаторе $CoMo/Al_2O_3 + AAC$ фракции БКК, содержащей не более 600-700 мг/кг серы. Показано, что содержание

в составе сырья до 1 масс. % изопрена не оказывает значительного влияния на активность и селективность разработанного катализатора в течение выбранного времени тестирования. Тестирование в гидроочистке тяжелой фракции БКК в течение 312 часов показало, что снижение октанового числа по исследовательскому методу не превышало 1,3 пункта при содержании серы в продукте гидроочистки менее 10 мг/кг, однако для достижения этих показателей требовалась периодическая коррекция температурного режима. Дальнейший переход на широкую фракцию БКК и тестирование в течение 312 часов показало, что остаточное содержание серы в продуктах составляло 6,3-9,8 мг/кг без коррекции температурного режима. Снижение ИОЧ на протяжении всего времени тестирования не превышало 1,5 пункта. Дальнейшее тестирование образца в гидроочистке тяжелой фракции БКК в течение 408 часов показало, что остаточное содержание серы в продуктах составляло 6,7-11,2 мг/кг без коррекции температурного режима, при этом снижение ИОЧ не превышало 1,1 пункта.

Полученные результаты позволяют говорить о том, что разработанный автором катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ААС}$ является стабильным при длительной работе в гидроочистке различных фракций БКК. Разработанный автором катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ААС}$ является активным в процессе удаления серы из тяжелой и широкой фракции бензина каталитического крекинга, а также является достаточно селективным, так как позволяет получать продукт со снижением октанового числа по исследовательскому методу менее чем на 1,5 пункта.

В целом, диссертационная работа представляет качественное фундаментальное исследование с высокой перспективой практического использования её результатов. Автором детально изучено влияние доли аморфного алюмосиликата и способа синтеза псевдобемита в составе композитных носителей, а также влияния пептизирующего агента и размера частиц исходных порошков на активность в реакциях гидрообессеривания, гидрирования и изомеризации модельных смесей и реального сырья бензина каталитического крекинга.

6. Замечания по диссертации

В качестве замечаний по работе следует отметить следующие:

1. Из материалов, представленных в диссертации не ясно, чем обусловлен выбор состава модельного бензина (стр.50-51). Почему в качестве модельного был выбран α -олефин? Согласно химии процесса каталитического крекинга, в получаемом бензине БКК α -олефинов должно быть мало. В приведенных литературных источниках авторы рассматривают смеси другого состава. С точки зрения задач исследования выбор такого соединения целесообразен для оценки изомеризирующей активности. Однако пояснения выбора состава модельной смеси не представлено и не показано, как он соотносится с составом реального бензина. Детальный химический состав БКК с промышленной установки не представлен, приведено только суммарное содержание олефинов.

2. При описании технологии приготовления носителей (стр. 52) обозначено, что сначала происходит сухое смешение заданного количества порошков, далее

вводится пептизирующий агент, ведется перемешивание, при этом количество воды, добавляемой для достижения необходимой пластичности пасты, подбирается экспериментально на основании органолептического анализа. Недостаточно данных по значению влажности полученной пасты / объема добавляемой воды, оптимальных для обеспечения качественной формовки, что важно для оценки воспроизводимости разрабатываемых методик.

3. По приведенным результатам группового состава БКК до и после гидроочистки (Приложения, стр. 178-180) можно оценить эффект изомеризации для тяжелого бензина как прирост 0,8 % изопарафинов (с 23,3 до 24,1 % масс.), для широкой фракции – 2 % изопарафинов (с 27,4 до 29,4 %), разбивка по олефинам для оценки степени их изомеризации не приводится. Какова погрешность метода при определении группового состава и какой вклад в изменение октанового числа вносит изменение концентрации изомеров в приведенных пределах?

4. Проводилось ли сравнение каталитических характеристик исследуемых катализаторов с промышленными аналогами? В диссертации этой информации нет.

5. Как ограничение работы катализатора приводится возможность переработки широкой или тяжелой фракции БКК с содержанием серы до 600-700 мг/кг; в случае большего содержания серы снижение ИОЧ может превышать 1,5 пункта. Известно, что некоторые НПЗ перерабатывают бензин, полученный в процессе каталитического крекинга негидроочищенного вакуумного газойля, в таком случае содержание серы в БКК может достигать 2500-3000 мг/кг и выше. Проведенные исследования позволяют оценить, какова будет потеря ОЧ и стабильность работы катализаторов при переработке такого сырья?

Высказанные замечания не снижают научной и практической ценности диссертационной работы.

7. Заключение по диссертационной работе

Диссертационная работа Авдеенко Елены Александровны «Разработка кобальт-молибденовых катализаторов на основе композитных носителей с аморфными алюмосиликатами для селективной гидроочистки бензинов каталитического крекинга» на соискание ученой степени кандидата химических наук представляет собой законченное исследование, в котором изложены новые научно обоснованные решения и разработки, имеющие существенное значение для разработки и производства высокоэффективных катализаторов процесса гидроочистки бензина каталитического крекинга, основанные на результатах исследования влияния количества аморфного алюмосиликата в составе носителя каталитической системы и способа синтеза псевдобемита в составе композитных носителей, а также влияния пептизирующего агента и размера частиц исходных порошков на активность в реакциях гидрообессеривания, гидрирования и изомеризации модельных смесей и реального сырья бензина каталитического крекинга различного фракционного состава.

Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы, опубликованные работы достаточно полно отражают её основное содержание.

Материал, представленный в диссертации, логично выстроен, структура работы выдержана по всему тексту. Исследование выполнено на очень хорошем экспериментальном и теоретическом уровне. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием большого количества современных физико-химических методов анализа.

По объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленной задачи, новизне, достоверности, научной обоснованности полученных результатов и выводов представленная работа полностью соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 (в актуальной редакции) «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук.

Считаю, что Авдеевко Елена Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент:

Профессор кафедры технологии переработки нефти Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», кандидат химических наук, доцент

Чернышева Елена Александровна

Почтовый адрес ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»: 119991, Россия, г. Москва, пр. Ленинский, 65.

Тел.: +7

E-mail: 

Электронная почта и телефон официального оппонента

Тел.: +7

E-mail: (

Дата составления отзыва « 22 » апреля 2024 г.

«Подпись Е.А. Чернышевой заверяю»

Начальник отдела кадров

ФГАОУ ВО "РГУ Нефти и

имени И.М. Губкина"

Ширяев Ю.Е.

« 22 » апреля 2024 г.