

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Авдеенко Елены Александровны
«Разработка кобальт-молибденовых катализаторов на основе композитных носителей с аморфными алюмосиликатами для селективной гидроочистки бензинов каталитического крекинга», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ»

Тема диссертационной работы Авдеенко Елены Александровны направлена на выявление научно-обоснованных зависимостей физико-химических характеристик и каталитических свойств от способов получения носителей и синтеза компонентов катализаторов, подготовки и применения агентов, применяемых при создании катализаторов гидроочистки бензинов каталитического крекинга.

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения высокооктановых бензинов при снижении издержек на их производство.

Возможность гидропереработки бензина каталитического крекинга, без существенного снижения октанового числа получающегося продукта, позволяет получать высокооктановый бензин без использования дополнительных высокооктановых компонентов при компаундировании моторного топлива. Разработка селективных катализаторов, которые в ходе гидроочистки минимизируют снижение октанового числа, позволяют достичь требуемых содержаний серы в продукте и способны превращать различные фракции бензина каталитического крекинга, является важной задачей современной науки и промышленности.

Научная новизна и практическая значимость исследования заключается в том, что Авдеенко Е.А. впервые установила влияние количества аморфного алюмосиликата и природы связующего в составе композитного алюмосиликат-содержащего носителя на физико-химические и каталитические свойства, а также разработала подходы к оптимизации эксплуатационных характеристик и определению стабильности работы катализаторов в селективной гидроочистке бензинов каталитического крекинга.

В ходе выполнения работы над диссертацией, автором получены следующие результаты, позволяющие сделать выводы, имеющие очевидное практическое применение:

1) Установлено влияние соотношения аморфного алюмосиликата и оксида алюминия в композитном носителе на свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. Установлено, что с ростом

концентрации аморфных алюмосиликатов (ААС) уменьшается прочность и насыпной вес катализатора, и возрастает удельная поверхность и концентрация Льюисовских и Бренstedовских кислотных центров. Этот вывод лежит в основе количественной закономерности – при концентрации ААС 50 % и более, активность катализаторов в гидрировании олефинов снижается в 2-2,5 раза, а в их изомеризации увеличивается в 1,3-2,8 раз в сравнении с $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатором;

2) Установлено влияние способа синтеза и свойств псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ААС}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. При производстве в реальных условиях необходимо учитывать, что катализаторы, приготовленные из псевдобемитов, синтезированных по гидротермальной технологии, содержат более 500 мкмоль/г средних и слабых кислотных центров, и вследствие этого обладают большей активностью в гидрообессеривании и изомеризации олефинов, чем катализаторы, приготовленные из псевдобемитов, полученных по алкоголятной технологии или методом осаждения;

3) Установлена зависимость между соотношением изомеризующей и гидрирующей активностей от отношения слабых и средних центров в составе композитных носителей по данным температурно-программируемой десорбции аммиака. Практический вывод заключается в том, что для системы $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ААС}$ изомеризующая способность превышает гидрирующую при соотношении слабых и средних кислотных центров в катализаторе менее 1,85;

4) Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено влияние природы и количества пептизирующего агента (азотная кислота, лимонная кислота, аммиак) на физико-химические и каталитические свойства получающихся образцов носителей и катализаторов. Доказано, что тип пептизатора не оказывает влияния на гидрообессеривающую активность. Однако, пептизация носителя лимонной кислотой позволяет получать катализаторы с высокой механической прочностью (0,85 МПа) при соотношении изомеризующей/гидрирующей активностей около 1,20 при 240 °С. Практический вывод – по совокупности физико-химических признаков лимонная кислота – более перспективный пептизирующий агент для синтеза катализаторов;

5) Доказано, что уменьшение среднего размера частиц порошков псевдобемита с 17 до 12 мкм и аморфного алюмосиликата с 29 до 13 мкм, используемых при приготовлении композитного носителя в составе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ААС}$ катализаторов, приводит к увеличению прочности и удельной поверхности на 20 % и практически не оказывает

влияния на каталитическую активность и селективность в гидроочистке сырья, моделирующего бензин каталитического крекинга.

В совокупности, полученные результаты, количественные зависимости, позволили на практике разработать и произвести на промышленном оборудовании $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализатор гидроочистки бензина каталитического крекинга.

Катализатор обеспечил гидроочистку широкой и тяжёлой фракций бензина каталитического крекинга с содержанием серы до 600-700 мг/кг серы и до 1,0 масс. % диолефинов с получением бензина с содержанием серы не более 10 мг/кг при снижении ИОЧ не более чем на 1,5 пункта. При ресурсных испытаниях в течении более 1000 часов катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ в гидроочистке широкой и тяжелой фракций бензина каталитического крекинга было подтверждено, что разработанный катализатор сохраняет свою активность и селективность

Достоверность и обоснованность научных результатов подтверждается применением стандартизованных и апробированных физико-химических методов исследований.

По материалам диссертационной работы автором опубликовано 4 статьи в международных научных журналах, рекомендованных ВАК, 3 патента и 7 тезисов докладов. Таким образом, результаты исследования и, выводы, сделанные на их основе, были подтверждены в рамках независимого рецензирования.

Замечания к работе

В результате исследования автор делает вывод, что по совокупности параметров наилучшие характеристики показали образцы катализаторов, в состав которых входят псевдобемиты, полученные гидротермальным методом. Однако, автор исключил их из стадии выпуска промышленной партии на основании заключения о их высокой стоимости.

Вывод автора не вполне корректен, т.к. при масштабном промышленном производстве стоимость носителей, полученных гидротермальным методом и методом осаждения, отличаются не значительно.

Представленное замечание носит дискуссионный характер и не снижает научную и практическую значимость работы и достоверность полученных результатов.

Заключение

Диссертационная работа Авдеенко Елены Александровны является законченным исследованием, выполненным на высоком научном уровне. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. По своей актуальности, новизне, объему проделанных работ и достигнутым результатам диссертация Авдеенко

Е.А. «Разработка кобальт-молибденовых катализаторов на основе композитных носителей с аморфными алюмосиликатами для селективной гидроочистки бензинов каталитического крекинга» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Начальник отдела инновационного развития и интеллектуальной собственности
Управления развития нефтепереработки и нефтегазохимии
Подразделения по переработке нефти и газа ПАО «Газпром нефть»,
Доктор технических наук

Андрей Владимирович Клейменов

Подпись А.В. Клейменова заверяю

Синицын
Должность
10.04.2024

В.А.

ФИО

КЛЕЙМЕНОВ АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ
Доктор технических наук,
Начальник отдела инновационного развития и интеллектуальной собственности
Управления развития нефтепереработки и нефтегазохимии
Подразделения по переработке нефти и газа
Департамента по логистике, переработке и сбыту
ПАО «Газпром нефть»,
Адрес: 190000, г. Санкт-Петербург, ул. Почтамтская, 3-5;
тел.: {
e-mail