

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Институт
химии нефти Сибирского отделения
и наук,
д. В. Восмериков
2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук 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»

Диссертационная работа Авдеенко Е.А. посвящена разработке кобальт-молибденовых катализаторов на основе композитных носителей с аморфными алюмосиликатами для селективной гидроочистки бензинов каталитического крекинга.

Актуальность темы исследования. В соответствии с действующими стандартами на моторное топливо содержание серы в бензине регламентируется на уровне не более 10 мг/кг. Товарный бензин представляет собой продукт компаундирования нескольких компонентов, одним из которых является бензин каталитического крекинга (БКК), характеризующийся высоким содержанием серы и ненасыщенных углеводородов. Использование БКК при компаундировании товарного бензина без предварительной очистки невозможно, поэтому важной задачей является создание современных катализаторов, которые бы позволяли получать продукт с требуемым содержанием серы без существенного снижения октанового числа (ОЧ) в процессе гидроочистки (ГО).

Для очистки БКК от серы в промышленности используются различные процессы, многие из которых являются технологически сложными и энергоемкими, при этом ОЧ бензинов снижается на несколько пунктов. Основной причиной такого снижения является использование неселективных катализаторов, которые наряду с целевыми реакциями гидрообессеривания (ГИД) интенсифицируют нежелательные реакции гидрирования (ГИД). Увеличение роли процесса изомеризации (ИЗО) низкооктановых соединений в высокооктановые может частично компенсировать снижение ОЧ. Кроме того, разработка катализаторов, способных превращать широкую фракцию

БКК без предварительного фракционирования, также является важной задачей, поскольку позволит упростить и удешевить технологический процесс. В связи с этим, актуальность диссертационной работы Авдеенко Е.А. не вызывает сомнений.

Научная новизна. Научная новизна диссертационной работы определяется совокупностью полученных результатов.

Автором 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 ГО БКК;

- установлена зависимость между соотношением ИЗО и ГИД от соотношения слабых и средних кислых центров катализатора, что позволяет прогнозировать ожидаемую селективность выбранных катализаторов при выборе алюмооксидной составляющей;

- проведено исследование влияния природы пептизирующего агента (азотная кислота, водный раствор аммиака, лимонная кислота) при грануляции композитного носителя $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ААС}$ и размера частиц исходных порошков ААС и связующего на свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ААС}$ катализаторов ГО БКК. Подобраны условия, позволяющие значительно увеличить механическую прочность гранул катализатора без потери активности и селективности;

- показано, что разработанная каталитическая композиция $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ААС}$ обладает высокой каталитической активностью, селективностью и стабильностью каталитического действия при ГО широкой и тяжелой фракций БКК более 1000 часов 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.

Публикации автора. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в международных научных журналах, рекомендованных ВАК, 3 патента и 7 тезисов докладов. Основные результаты работы представлены в форме устных и стендовых докладов на международных и российских конференциях.

Структура диссертации. Диссертационная работа Авдеенко Е.А. содержит 150 страниц, в том числе 35 рисунков, 11 таблиц, 19 приложений и включает следующие разделы: введение, литературный обзор (Глава 1), экспериментальную часть (Глава 2), обсуждение результатов (Главы 3-5), заключение и библиографический список из 214 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертации.

Описана методология и используемые методы исследования, сформулированы положения, вынесенные на защиту, приведена достоверность и апробация результатов диссертационной работы, отмечен личный вклад соискателя в ее выполнение.

Глава 1 (Литературный обзор) включает 5 разделов, посвященных описанию состава и свойств БКК, монокомпонентным и композитным носителям катализаторов ГО БКК, влиянию пептизирующего агента при формировании носителя на свойства и активность катализаторов ГО, строению и свойствам активного компонента традиционных катализаторов ГО БКК, особенностям и механизмам протекания целевых и побочных реакций процесса ГО БКК, структуре и роли кислотных центров носителей. Описаны также особенности реализации промышленного процесса ГО БКК, приведены достоинства и недостатки основных технологических схем проведения процесса ГО, существующих на нефтеперерабатывающих заводах. В заключении к главе приведены основные выводы, сформулированные на основании анализа литературных данных, и приведено обоснование для дальнейших исследований диссертационной работы.

Глава 2 (Экспериментальная часть) разделена на 6 разделов, содержащих перечень используемых реактивов, описание синтеза, активации и тестирования $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов ГО БКК с различным содержанием AAC, а также катализаторов, полученных с использованием псевдобемитов различного происхождения. Описаны методики синтеза, активации и тестирования $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов ГО БКК для оптимизации их эксплуатационных характеристик, в том числе на промышленном оборудовании, а также условия и детали проведения тестирования промышленного образца катализатора в ГО БКК. Приведены физико-химические методы исследования порошков псевдобемитов и алюмосиликатов, носителей, катализаторов, сырья и продуктов ГО.

Глава 3 содержит данные по влиянию соотношения AAC и оксида алюминия в композитном носителе на свойства $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов ГО БКК. Установлено, что с ростом концентрации AAC уменьшается прочность и насыпной вес катализатора, возрастает удельная поверхность и концентрация Льюисовских и Бренстедовских кислотных центров, при увеличении доли AAC более 10 масс. % происходит резкое уменьшение прочности катализатора и его насыпного веса. Определено, что лучшие характеристики прочности и насыпного веса имеют катализаторы с менее 10 масс. % AAC, а лучшими каталитическими свойствами обладают образцы с более 50 масс. % AAC. При концентрации AAC более 50% активность катализаторов в ГИД олефинов снижается в 2-2,5 раза, а в ИЗО увеличивается в 1,3-2,8 раза в сравнении с $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ катализатором. Сделан вывод, что прочностные характеристики катализатора с 50 масс. % AAC, показавшего максимальную активность в целевых реакциях ГО

модельного сырья БКК, могут быть улучшены изменением параметров самого оксида алюминия или способа пептизации носителя.

Глава 4 посвящена изучению влияния способа синтеза и свойств псевдобемита, использованного в качестве связующего вещества в композитном алюмосиликатсодержащем носителе, на свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов ГО БКК. Показано, что исходный псевдобемит, в зависимости от способа его синтеза, оказывает заметное влияние на текстурные, прочностные и кислотные свойства получающихся носителей и катализаторов, не влияя на каталитическую активность. Установлена зависимость между соотношением ИЗО и ГИД от отношения слабых и средних кислотных центров в составе композитных носителей по данным ТПД аммиака, что позволяет оперативно и эффективно оценить сравнительную каталитическую активность в превращении углеводородного сырья, моделирующего БКК. Показано, что для системы $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ ИЗО превышает ГИД при соотношении слабых и средних кислотных центров в катализаторе менее 1,85.

В Главе 5 диссертационной работы приведены результаты оптимизации эксплуатационных характеристик разработанного промышленного катализатора селективной ГО БКК. Изучено влияние природы и количества пептизирующего агента (азотная кислота, лимонная кислота, аммиак) и размера частиц псевдобемита и AAC на физико-химические и каталитические свойства получающихся образцов носителей и катализаторов. Показано, что пептизация носителя лимонной кислотой позволяет получать катализаторы с высокой механической прочностью (0,85 МПа) при соотношении активностей ИЗО/ГИД около 1,20 при 240 °С. Установлено, что уменьшение среднего размера частиц порошков псевдобемита с 17 до 12 мкм и AAC с 29 до 13 мкм, используемых при приготовлении композитного носителя в составе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов, приводит к увеличению прочности и удельной поверхности на 20%. При этом тип пептизатора и размер частиц не влияют на каталитическую активность и селективность полученных катализаторов в процессе ГО. На основании полученных результатов разработан, произведен на промышленном оборудовании и исследован в ГО БКК катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$. Установлено, что катализатор, сохраняя свою активность и селективность более 1000 ч работы, позволяет гидроочищать широкую и тяжёлую фракции БКК с содержанием серы до 600-700 мг/кг и долей диолефинов до 1,0 масс. % с получением бензина с содержанием серы не более 10 мг/кг при снижении ИОЧ не более чем на 1,5 пункта.

Теоретическая и практическая значимость. Получены систематизированные данные о влиянии доли AAC 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

CoMo/Al₂O₃+AAC катализаторов ГО БКК. На основании установленных зависимостей между кислотными характеристиками носителей и реакциями ИЗО и ГИД катализатора при варьировании алюмооксидного связующего предложен метод прогнозирования каталитических свойств, более простой и быстрый по сравнению с проведением каталитических испытаний, который может быть использован на промышленных катализаторных производствах. Определены зависимости свойств CoMo/Al₂O₃+AAC катализаторов от природы пластификатора при грануляции и размера частиц порошков, используемых для приготовления носителя. Полученные данные позволяют оптимизировать механическую прочность получающихся катализаторов ГО БКК без снижения их активности и селективности. Данные диссертационной работы были использованы для наработки опытного образца CoMo/Al₂O₃+AAC катализатора. По результатам тестирования опытного образца, наработанного на промышленном оборудовании, предложенный катализатор в условиях, близких к промышленной установке, показал высокую активность и селективность при сохранении стабильности работы более 1000 часов в ГО широкой и тяжелой фракций БКК. Полученные в рамках проведенного диссертационного исследования фундаментальные знания и практические результаты могут быть использованы при разработке и промышленной наработке отечественных активных и селективных катализаторов ГО различных фракций БКК.

Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации. Автореферат диссертации полностью отражают содержание и заключение, представленные в диссертационной работе.

Замечания и вопросы по диссертационной работе.

Диссертационная работа создает общее положительное впечатление, однако имеется ряд вопросов и замечаний, носящих рекомендательный и уточняющий характер:

1. Как автор может объяснить низкие значения концентраций средних (96 мкмоль/г) и сильных (4 мкмоль/г) кислотных центров псевдобемита, полученного технологией осаждения (приложение М, таблица М1, стр. 165)?

2. Какова погрешность хроматографического метода количественного определения компонентов и насколько достоверными являются изменения в продуктах реакции концентраций углеводородов в пределах 1 масс. %?

3. Чем обусловлен выбор массового соотношения Si/Al, равного 0,25, при синтезе аморфного алюмосиликата?

4. Чем может быть вызвано отсутствие фазы Al₂(MoO₄)₃ при повышении содержания алюмосиликата с 30 до 50 масс. % и более?

5. Как связано увеличение содержания Mo⁵⁺ с повышением количества алюмосиликата в композитном носителе (таблица 3.2, стр. 76)?

6. Чем объясняется увеличение параметра объемной механической прочности на раздавливание (ОПР) после нанесения на катализатор активных металлов?

7. Какими физико-химическими методами можно определить поверхностные изменения, протекающие при взаимодействии пептизирующих агентов и композитных носителей?

Указанные вопросы и замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Поставленные задачи решены в полном объеме с использованием современных экспериментальных методов исследования, а сформулированные выводы надежны и достоверны.

Результаты, полученные Авдеенко Е.А., имеют существенное значение для катализа, нефтехимии, катализаторной и нефтеперерабатывающей промышленности и могут быть использованы в научно-исследовательских организациях и учебных заведениях, где проводятся работы, посвященные получению, изучению физико-химических и каталитических свойств сульфидных катализаторов гидропереработки нефтяного сырья. Полученные результаты также могут быть применены на отечественных катализаторных заводах при производстве катализаторов селективной ГО БКК.

Диссертационная работа Авдеенко Елены Александровны «Разработка кобальт-молибденовых катализаторов на основе композитных носителей с аморфными алюмосиликатами для селективной гидроочистки бензинов каталитического крекинга» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует паспорту специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ» п. 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности», п. 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах».

Диссертационная работа соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (в редакции от 11.09.2021).

Диссертационная работа соответствует приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации п. 8 «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика» и п. 26 перечня критических технологий Российской Федерации «Технологии энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе».

Автор диссертации, Авдеенко Елена Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ».

Диссертационная работа Авдеенко Елены Александровны «Разработка кобальт-молибденовых катализаторов на основе композитных носителей с

аморфными алюмосиликатами для селективной гидроочистки бензинов каталитического крекинга» и отзыв на нее рассмотрены, обсуждены и одобрены на научном семинаре лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), протокол № 2 от «19» апреля 2024 г.

Отзыв подготовили:

Заведующий лабораторией
каталитической переработки легких
углеводородов ИХН СО РАН,
канд. хим. наук
(специальность 02.00.13 –
Нефтехимия),
доцент (специальность
02.00.13 – Нефтехимия)

Величкина Людмила
Михайловна

Старший научный сотрудник
лаборатории каталитической
переработки легких углеводородов
ИХН СО РАН,
канд. хим. наук (специальность
02.00.13 – Нефтехимия)

Акимов Аким Семёнович

22.04.2024 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)
Почтовый адрес: 634055, г. Томск, пр. Академический, д. 4
Электронная почта: canc@ipc.tsc.ru
Web-страница: <https://petroleum.su>

Подписи Величкиной Л.М. и Акимова А.С. заверяю.
Ученый секретарь ИХН СО РАН,
канд. хим. наук

А.А. Степанов