

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Институт
химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук,

ессор

А.В. Восмерилов

2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Голубева Ивана Сергеевича «Синтез и исследование NiW катализаторов для второй стадии гидрокрекинга», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ»

Диссертационная работа Голубева И.С. посвящена разработке и созданию высокоселективных по отношению к дизельной фракции никель-вольфрамовых сульфидных катализаторов для второй стадии процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.

Актуальность темы исследования. Вторичная переработка нефти и нефтепродуктов, связанная с различными способами термокаталитической деструкции и превращения углеводородов, позволяет существенно увеличить выход светлых фракций, а также улучшить их качественные показатели. Одним из таких способов является гидрокрекинг, который позволяет вовлечь в структуру нефтепереработки тяжелое нефтяное сырьё, в том числе остаточные фракции, что приводит к повышению глубины переработки нефти. Однако, их переработка сопряжена со значительными трудностями, главным образом обусловленными высокой вязкостью, значительным содержанием высокомолекулярных соединений, гетероатомов и металлов, а также низким содержанием водорода. Данные особенности тяжелого нефтяного сырья являются причиной общих проблем в их переработке – невысокого выхода светлых фракций и быстрой дезактивации катализаторов вследствие отложений металлов и образования кокса. Облагораживание тяжелого нефтяного сырья осуществляют с применением подходов, основанных на снижении содержания углерода в сырье, насыщении его водородом, либо их сочетания. Наиболее экономичным и эффективным подходом, позволяющим повысить степень конверсии тяжелого остаточного сырья и селективность образования целевого продукта, является

использование активного катализатора. Увеличение глубины переработки нефти за счёт применения новых эффективных каталитических систем в переработке тяжелого нефтяного сырья способствует снижению операционных и капитальных затрат. В связи с этим, актуальность диссертационной работы Голубева И.С. не вызывает сомнений.

Научная новизна. Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- разработана методика испытаний NiW катализаторов второй стадии гидрокрекинга. Впервые предложено два способа проведения лабораторного тестирования в условиях второй стадии гидрокрекинга: введение дополнительной стадии при увеличенной скорости подачи сырья и температуре либо использование сульфидирующей смеси без азотсодержащих соединений;

- установлено влияние содержания цеолита Y в носителе на активность и селективность по отношению к дизельной фракции NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга. Впервые показано, что оптимальное содержание цеолита Y в катализаторе снижается по мере уменьшения содержания азота в сырье: при содержании азота 65 ppm оно составляет около 20 масс. %, а при 11 ppm – около 5 масс. %;

- впервые продемонстрированы зависимости активности и селективности к дизельной фракции NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите Y в диапазоне 36÷197. Показано, что изменение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите Y с 36 до 152 приводит к снижению активности и увеличению селективности к дизельной фракции NiW катализаторов за счет уменьшения концентрации Бренстедовских кислотных центров цеолита Y. Установлено, что активность и селективность по отношению к дизельным фракциям NiW катализаторов на основе цеолитов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 81 до 197 зависит не только от концентрации кислотных центров цеолита Y, но и от его текстурных характеристик, кристалличности и присутствия внекаркасных форм кремния и алюминия;

- впервые синтезированы бицеолитные NiW катализаторы на основе высокомодульных цеолитов Y с различной концентрацией кислотных центров и изучены их каталитические свойства в условиях второй стадии гидрокрекинга. Показано увеличение выхода дизельных фракций на бицеолитных катализаторах более чем на 1 масс. % по сравнению с моноцеолитными катализаторами без потери их активности.

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, проведением измерений в соответствии со стандартами ASTM и ГОСТ с использованием современных стандартных приборов, аналитического и технологического оборудования и методик, применением широкого спектра взаимодополняющих физико-химических методов исследования (РФА, РФЭС, ЯМР спектроскопия на ядрах ^{27}Al , ^{29}Si , ТПД

аммиака, ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина, низкотемпературная адсорбция азота, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, газовая хроматография и др.), обсуждением установленных закономерностей на тематических российских и международных научных мероприятиях и публикациями в рецензируемых научных журналах.

Публикации автора. По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в российском и зарубежном научных журналах, индексируемых в международных базах данных WOS и Scopus и рекомендованных ВАК, 3 патента РФ и 6 тезисов. Основные результаты работы представлены в форме докладов на международных и российских конференциях и симпозиумах.

Структура диссертации. Диссертационная работа Голубева И.С. содержит 131 страницу, в том числе 50 рисунков, 23 таблицы, 5 приложений и включает следующие разделы: введение, литературный обзор (Глава 1), экспериментальную часть (Глава 2), обсуждение результатов (Главы 3-6), заключение и библиографический список из 207 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Описаны 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 7 разделов, посвященных катализаторам гидрокрекинга и их применению. Подробно описывается процесс гидрокрекинга, его основные параметры и особенности переработки углеводородного сырья для получения различных продуктов. Рассматривается состав нанесенных катализаторов гидрокрекинга, включая строение гидрирующих и крекирующих компонентов, таких как цеолиты и аморфные алюмосиликаты, анализируются особенности функционирования катализаторов гидрокрекинга и основные факторы, влияющие на их каталитические свойства. В заключении к Главе 1 приведены основные выводы, сформулированные на основании анализа литературных данных, и приведено обоснование для дальнейших исследований диссертационной работы.

Глава 2 (Экспериментальная часть) разделена на 3 раздела, содержащих перечень используемых реактивов и материалов, описание методик синтеза носителей и приготовления катализаторов, активации и тестирования катализаторов гидрокрекинга. Приведены физико-химические методы исследования для определения различных характеристик носителей и катализаторов, исходного сырья и получаемых продуктов.

В Главе 3 описывается процесс разработки методики тестирования катализаторов второй стадии гидрокрекинга на основе промышленного цеолитсодержащего NiW катализатора. Поскольку при проведении первых тестов было выявлено, что при стандартных условиях испытаний, приближенных к промышленным для второй стадии гидрокрекинга (температура 360 °С, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 1,4 ч⁻¹, давление 16,0 МПа), катализатор демонстрирует долгий выход на стационарный уровень активности. Для ускорения процесса был разработан подход, включающий стадию «приработки», которая подразумевает повышение температуры и увеличение ОСПС до 2,8 ч⁻¹. Установлено, что в диапазоне исследуемых температур и длительности стадии «приработки» наиболее оптимальной является температура 400 °С, а оптимальное время проведения стадии «приработки» составляет 132 ч. Использование различных способов сульфидирования показало, что селективность катализаторов остается постоянной при всех способах сульфидирования, в которых достигается конверсия 55 масс. % в условиях второй стадии гидрокрекинга. Установлено, что для лабораторных условий целесообразно использовать на этапе сульфидирования смесь н-декан + диметилдисульфид или прямогонная дизельная фракция + диметилдисульфид. При этом в случае использования для сульфидирования прямогонной дизельной фракции необходимо проводить стадию «приработки». Такие подходы позволили автору осуществить скрининговые испытания с целью поиска новых композиций катализаторов гидрокрекинга.

Глава 4 посвящена изучению влияния содержания цеолита Y на активность и селективность по отношению к дизельной фракции катализаторов второй стадии гидрокрекинга. Показано, что увеличение содержания цеолита Y приводит к повышению общей концентрации и доли Бренstedовских кислотных центров. Установлено, что исследуемые катализаторы имеют схожую морфологию активного сульфидного компонента, а также содержание фазы NiWS и степень сульфидирования вольфрама. Повышение содержания цеолита в катализаторах приводит к увеличению активности и снижению селективности по отношению к дизельной фракции в гидрокрекинге остатка, полученного после гидрокрекинга вакуумного газойля в режиме первой стадии. Повышение активности катализаторов с ростом содержания цеолита связано с увеличением концентрации Бренstedовских кислотных центров. Установлено, что оптимальным катализатором для гидрокрекинга сырья, содержащего 65 ppm азота, является образец NiW/Y36(20). Уменьшение содержания азота в сырье с 65 до 11 ppm приводит к снижению температуры достижения одной и той же конверсии на этом катализаторе почти на 40 °С. Поскольку в реальном промышленном сырье второй стадии гидрокрекинга содержится, как правило, минимальное количество азота, для последующих экспериментов соискателем было выбрано сырье с содержанием азота менее

1 ppm. На основании полученных результатов при проведении последующих экспериментов использовались цеолиты с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, а их содержание в носителе составляло не более 5 масс. %.

В Главе 5 диссертационной работы приведены результаты исследований по изучению влияния соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолитов Y на активность и селективность по отношению к дизельной фракции катализаторов второй стадии гидрокрекинга. Для приготовления катализаторов использовалось восемь образцов цеолитов Y с различными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и разным происхождением: коммерческим и экспериментальным. Показано, что увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ влияет на кислотные свойства цеолитов, в частности, приводит к снижению концентрации Бренстедовских кислотных центров, а также отмечаются некоторые изменения их текстурных свойств — уменьшение удельной поверхности и объема микропор. Обнаружено, что увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в коммерческих цеолитах приводит к снижению каталитической активности и увеличению селективности к дизельной фракции катализаторов гидрокрекинга. Показано, что катализаторы NiW/Y65(5) и NiW/Y81(5) обладают близкой селективностью по отношению к дизельной фракции. Катализатор, не содержащий цеолит, характеризуется значительно меньшей активностью, но обладает наивысшей селективностью к дизельной фракции, что объясняется отсутствием в нём диффузионных ограничений. Для экспериментальной серии цеолитов, несмотря на снижение их кислотности, увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ выше 152 не приводит к изменению активности и селективности к дизельным фракциям NiW катализаторов, что связано с более высокой их кристалличностью, большим объемом микропор и меньшим количеством внеклеточных форм алюминия и кремния по сравнению с коммерческими цеолитами.

Глава 6 посвящена исследованию взаимного влияния экспериментального цеолита Y131 и коммерческого цеолита Y66 на активность и селективность по отношению к дизельным фракциям NiW катализаторов второй стадии гидрокрекинга. Установлено, что биецеолитные катализаторы обладают схожей активностью с моноцеолитным катализатором на основе цеолита Y131. В то же время активность катализатора NiW/Y66(8,0) с точки зрения температур, необходимых для достижения одинаковой конверсии, была выше примерно на 10 °C. Показано, что выход дизельной фракции при равной конверсии сырья увеличивается в следующем ряду: $\text{NiW/Y131}(2,5) < \text{NiW/Y131}(1,5)\text{Y66}(3,5) \approx \text{NiW/Y131}(1,0)\text{Y66}(5,0) < \text{NiW/Y66}(8,0)$, что свидетельствует о положительном эффекте использования двух высокомолекулярных цеолитов Y в катализаторах второй стадии гидрокрекинга.

Теоретическая и практическая значимость. Получены систематизированные данные о влиянии содержания и соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита Y на активность и селективность по отношению к

дизельной фракции NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга сырья с различным содержанием азота. Полученные результаты могут использоваться при выборе состава катализаторов второй стадии гидрокрекинга в зависимости от условий процесса и целевых продуктов.

Практическая значимость работы заключается в разработке методики испытания катализаторов второй стадии гидрокрекинга в условиях высокой чувствительности цеолитного компонента катализаторов к азотсодержащим соединениям. Предложена оптимальная методика тестирования катализаторов второй стадии гидрокрекинга при проведении как ресурсных, так и скрининговых испытаний. Кроме того, синтез носителей и катализаторов производился методами, доступными для масштабирования на существующем технологическом оборудовании российских катализаторных фабрик. Высокая практическая значимость диссертационного исследования подтверждается полученными 3 патентами РФ.

Полученные в рамках проведенного диссертационного исследования фундаментальные знания и практические результаты могут быть использованы при разработке и промышленной наработке отечественных активных и селективных катализаторов гидрокрекинга тяжёлых нефтяных фракций.

Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации. Автореферат диссертации полностью отражает 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. На стр. 50 диссертационной работы указано, что селективность к дизельной фракции определялась как соотношение конверсии сырья к выходу дизельной фракции, приведенное к 100%. Это верно или опечатка?

2. Почему в исследованиях выбрано время стадии «приработки» катализатора в течение 72, 132 и 216 часов, т.е. используется шаг увеличения продолжительности работы почти в 2 раза?

3. С чем связано, что частицы активного сульфидного компонента катализатора располагаются преимущественно на поверхности оксида алюминия, а не на поверхности цеолита Y или аморфного алюмосиликата?

4. Насколько выбор оптимального состава катализатора гидрокрекинга жестко привязан к концентрации азота в исходном сырье – 65, 11 и менее 1 ppm?

5. В табл. 5.1 на стр. 79 диссертации указан общий объем пор коммерческих цеолитов, который существенно превышает суммарный объем микро- и мезопор. С чем это может быть связано?

6. В диссертационной работе присутствуют некоторые досадные ошибки, пропуски слов и повторы, например, целого абзаца на стр. 73.

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 Голубевым И.С., имеют существенное значение для катализа, нефтепереработки, 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 NiW сульфидных катализаторов гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций. Полученные результаты также могут быть применены на отечественных катализаторных заводах при производстве катализаторов для процесса селективного гидрокрекинга вакуумного газойля.

Диссертационная работа Голубева Ивана Сергеевича «Синтез и исследование NiW катализаторов для второй стадии гидрокрекинга» 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 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».

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), предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор диссертации, Голубев Иван Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ».

Диссертационная работа Голубева Ивана Сергеевича «Синтез и исследование NiW катализаторов для второй стадии гидрокрекинга» и отзыв на нее рассмотрены, обсуждены и одобрены на совместном научном семинаре лабораторий углеводородов и высокомолекулярных соединений

нефти и каталитической переработки легких углеводородов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), протокол № 1 от «15» января 2025 г.

Отзыв подготовили:

Заведующий лабораторией углеводородов и
высокомолекулярных соединений нефти
ИХН СО РАН, канд. хим. наук
(специальность 02.00.13 – Нефтехимия),
доцент (специальность 02.00.13 – Нефтехимия)

Певнева Галина
Сергеевна

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

17.01.2025 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 Певневой Г.С. и Величкиной Л.М. заверяю.
Ученый секретарь ИХН СО РАН,
канд. хим. наук

Панов