

ОТЗЫВ

официального оппонента 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 Ивана Сергеевича посвящена исследованию нанесенных NiW катализаторов гидрокрекинга. Отличительной особенностью изучаемых катализаторов является целевой процесс для их использования, а именно процесс двухстадийного гидрокрекинга вакуумного газойля. Первые работы, посвященные цеолитным катализаторам гидрокрекинга известны уже очень давно – с конца 60-х годов прошлого столетия. Однако каждые несколько лет у известных производителей катализаторов для нефтепереработки, таких как Chevron, UOP, Haldor Topsøe и др., появляются новые поколения катализаторов, которые выигрывают как в активности, так и в селективности у своих предшественников. С учетом того, что производительность процесса гидрокрекинга только в России составляет более 20 млн. тонн в год, а мировой спрос на авиационный керосин и дизельное топливо с каждым годом увеличивается, потребление катализаторов гидрокрекинга нефтеперерабатывающей промышленностью только растет. При этом на сегодняшний день практически все катализаторы гидрокрекинга в России поставляются из зарубежных стран. Таким образом, данная диссертационная работа, **целью** которой является синтез и исследование новых высокоселективных по отношению к дизельной фракции NiW сульфидных катализаторов, предназначенных для использования на второй стадии процесса гидрокрекинга вакуумного газойля, является несомненно **актуальной** как с практической, так и с научной точки зрения.

Научная новизна данной диссертационной работы заключается в исследовании влияния состава носителей на активность и селективность нанесенных NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга. В частности, автором было выявлено как содержание цеолита Y в носителе влияет на каталитические свойства и установлено, что оптимальное содержание цеолита Y варьируется в зависимости от уровня азота в сырье: при 65 ppm оно составляет около 20 масс. %, а при 11 ppm снижается до 5 масс. %. Помимо этого, была продемонстрирована зависимость активности и селективности по отношению к дизельной фракции NiW катализаторов от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите Y в широком диапазоне (36÷197). Полученные результаты впоследствии позволили подобрать состав биеоолитных катализаторов гидрокрекинга, которые обеспечивают увеличение выхода дизельных фракций более чем на 1 масс. % по сравнению с моноцеолитными катализаторами. Стоит отметить, что для проведения данных исследований соискателем была впервые разработана методика испытаний NiW катализаторов для условий второй стадии гидрокрекинга, а именно на сырье с

ультранизким содержание азота. Учитывая вышеописанные результаты, можно с уверенностью утверждать, что данная работа имеет высокую **теоретическую и практическую значимость**.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа изложена на 131 странице, содержит 50 рисунков, 23 таблицы, 5 приложений и состоит из введения, шести глав, выводов, заключения, списка сокращений и условных обозначений и библиографического списка, включающего 207 наименований.

Во введении сформулирована актуальность темы исследования, его научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, поставлены цели и задачи работы, а также указаны основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор научной литературы по теме диссертации. В ней рассматривается значение процесса гидрокрекинга в переработке нефтяных фракций, с акцентом на особенности эксплуатации двухстадийных установок с рециклом, обеспечивающих высокую степень переработки и выход целевых продуктов. Особое внимание уделено направлениям в разработке и составу современных катализаторов гидрокрекинга. Кроме того, рассмотрены особенности приготовления нанесенных катализаторов гидрокрекинга. Таким образом, литературный обзор представляет собой подробный анализ различных технологий гидрокрекинга, описывает основные проблемы в создании эффективных катализаторов гидрокрекинга и возможные пути их решения, а также подводит к задачам данной диссертационной работы.

Вторая глава содержит сведения о способе приготовления катализаторов гидрокрекинга, использованных материалах и реактивах. Описана методика тестирования, приведены физико-химические методы исследования, использованные для характеристики цеолитов, носителей и катализаторов.

Последующие главы посвящены полученным результатам и их обсуждению. **Третья глава** посвящена разработке методики испытаний катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга. В данной главе описаны исследования, направленные на оптимизацию лабораторных испытаний катализаторов путем решения проблемы длительного выхода катализатора на стационарный уровень активности. В качестве первого решения было предложено введение дополнительной стадии «приработки» с повышенной температурой и объемной скоростью подачи сырья, в качестве другого – использование для сульфидирования смеси *n*-декана с диметилдисульфидом. Таким образом, выполнение данной части работы позволило соискателю впоследствии провести большой объем исследований активности и селективности катализаторов гидрокрекинга с высоким уровнем достоверности.

Четвертая глава посвящена изучению влияния содержания цеолита Y на активность и селективность NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга и поиску оптимального содержания цеолита для гидрокрекинга

сырья с различным содержанием азота. Физико-химический анализ катализаторов показал, что увеличение содержания цеолита Y повышает концентрацию и долю Бренstedовских кислотных центров. Однако, морфология активного сульфидного компонента, содержание фазы NiWS и степень сульфидирования вольфрама у катализаторов схожи. Тесты в условиях гидрокрекинга остатка, полученного после гидропереработки вакуумного газойля, выявили, что увеличение содержания цеолита Y в катализаторе повышает его активность, но снижает селективность по дизельной фракции. Соискатель объясняет данный результат изменением баланса между кислотной и гидрирующей функциями катализатора вследствие изменения концентрации кислотных центров. В данной части работы также было установлено, что при уменьшении содержания азота в сырье с 65 до 11 ppm температура достижения одной и той же конверсии снизилась на 40°C, при этом селективность по дизельной фракции осталась неизменной.

В пятой главе рассмотрено изменение активности и селективности по отношению к дизельной фракции цеолитных катализаторов гидрокрекинга с увеличением соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита Y. В качестве объектов исследования использовалось восемь образцов цеолита различного происхождения, имеющие соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне от 36 до 197. К ключевому результату данного исследования стоит отнести зависимость конверсии и выхода дизельной фракции катализаторов гидрокрекинга от модуля цеолита: увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ свыше 152 не влияет на активность и селективность катализаторов. При этом кислотные характеристики очень хорошо коррелируют с модулем цеолитов. Автором было сделано предположение, что отличия в каталитических характеристиках катализаторов на основе цеолита Y с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ менее 152 связаны в первую очередь с кислотностью цеолита. При соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита Y выше 152 отличия каталитических свойств связаны текстурными характеристиками, кристалличностью и содержанием внеклеточного кремния.

Шестая глава содержит результаты физико-химических характеристик и каталитических свойств биецеолитных катализаторов гидрокрекинга на основе наиболее селективных к дизельной фракции цеолитов, но с отличающимся соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Стоит отметить, что расчетная концентрация кислотных центров в катализаторах была близкой, что позволило более точно найти синергический эффект от использования двух цеолитов Y с различной кислотностью. В результате проведения каталитических испытаний биецеолитных катализаторов гидрокрекинга было установлено, что совместное использование двух высокомодульных цеолитов Y, имеющих различную кислотность, позволяет увеличить выход дизельных фракций более чем на 1 масс. % по сравнению с моноцеолитными катализаторами без потери активности.

Сформулированные по итогам работы **выводы** полностью отражают ее содержание и задачи. Обоснованность и достоверность результатов не вызывает

сомнений, что подтверждается проведением измерений в соответствии со стандартами ASTM и ГОСТ с использованием современных приборов, аналитического и технологического оборудования, методик. Результаты работы **опубликованы** в трех статьях в журналах, рекомендованных ВАК и содержатся в трех патентах РФ.

В качестве замечаний и вопрос к работе можно отметить следующее:

1. В экспериментальной части указано, что сульфидирование проводили с использованием смеси диметилдисульфида и трет-бутиламина. В то время, как диметилдисульфид является традиционным агентом для сульфидирования, назначение трет-бутиламина неясно и в работе не описано.
2. Методика газохроматографического анализа описана очень скудно, в частности, не указаны параметры колонки (длина, диаметр, толщина неподвижной фазы) и параметры хроматографирования.
3. Рисунок 4.5: деконволюция РФЭС-спектра W4f дает 4 мажорных пика, при этом в тексте отнесены лишь два из них. Чему соответствуют пики с энергией связи ~ 34 и $38,5$ эВ?
4. В работе не приведено дифрактограмм изученных катализаторов.
5. Линейка катализаторов с варьированием содержания цеолита имеет среднюю длину частиц активного компонента 3,1-3,4 нм при среднем числе слоев 1,1-1,2; катализаторы других линеек имеют длину частиц 2,0-2,6 нм при среднем числе слоев 1,4-1,6. При этом общий для двух линеек катализатор NiW/Y36(5), имеет разные параметры в каждой из линеек (табл. 4.3 и 5.6). Чем объясняются различия в морфологии NiW-фазы?

Сделанные замечания носят дискуссионный характер и не умаляют достоинств и значимости диссертационной работы Голубева Ивана Сергеевича, которая является полноценным, последовательным и законченным исследованием. Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертационной работы и отражают ее. Результаты диссертационной работы соответствуют 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» и п. 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физикохимические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах.» паспорта специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ». Представленная диссертационная работа «Синтез и исследование NiW катализаторов для второй стадии гидрокрекинга» полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной

степени кандидата наук. Считаю, что Голубев Иван Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент:

Заместитель директора ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, кандидат химических наук (02.00.13 – Нефтехимия)

Дементьев Константин Игоревич

Почтовый адрес: 119991, г.Москва, Ленинский проспект, д.29

Тел.: +

E-mail:

Дата составления отзыва «10» января 2025 г.

«Подпись К.И. Дем»

Ученый секретарь 1

Костина Юлия Вадимовна