

## 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»

### **Актуальность темы диссертации**

В условиях растущего спроса на дизельное топливо и авиационный керосин и ужесточения экологических стандартов, выпуск среднедистиллятных нефтепродуктов надлежащего качества является одной из ключевых задач в нефтепереработке. Гидрокрекинг вакуумного газойля является одной из важнейших технологий, позволяющей получать высококачественные моторные топлива. В России функционируют около 10 установок гидрокрекинга общей мощностью 22 млн. тонн/год. При этом половина из них относится к двухстадийным установкам, которые состоят из двух последовательных стадий с отличающимися условиями эксплуатации. При этом практически все установки гидрокрекинга в России эксплуатируются с использованием зарубежных катализаторов, что создает зависимость от импорта и препятствует достижению технологической независимости. Поэтому разработка российских высокоселективных катализаторов гидрокрекинга является весьма **актуальной** задачей.

Научная новизна диссертационной работы заключается в разработке и внедрении новых подходов к исследованию и созданию катализаторов второй стадии гидрокрекинга. Предложена оригинальная методика лабораторных испытаний NiW катализаторов, включающая два варианта: введение дополнительной стадии с повышенной скоростью подачи сырья и температурой или использование сульфидирующей смеси, не содержащей соединений азота. Установлено, что оптимальное содержание цеолита Y в катализаторе снижается с уменьшением содержания азота в сырье.

Впервые изучены зависимости активности и селективности катализаторов от модуля цеолита Y в широком диапазоне соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , что позволило оценить влияние кислотных и текстурных характеристик цеолитов Y на каталитические свойства в реакциях гидрокрекинга. Синтезированы бицеолитные катализаторы на основе высокомодульных цеолитов Y, которые улучшили выход дизельных фракций по сравнению с моноцеолитными.

Научная ценность работы заключается в систематизации данных о влиянии содержания цеолита Y и соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  на активность и селективность NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга сырья с различным содержанием азота. Полученные зависимости позволят более точно подбирать состав катализаторов при разных условиях процесса.

Практическая ценность работы заключается в разработке методики испытаний катализаторов второй стадии гидрокрекинга, учитывающей высокую чувствительность цеолитного компонента к азотсодержащим молекулам. Предложены оптимальные методы тестирования для ресурсных и скрининговых испытаний катализаторов. В рамках данной диссертационной работы запатентованы составы и способы получения катализаторов, которые могут быть использованы на существующих катализаторных производствах в России.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных экспериментальных данных обеспечивается выполнением измерений в соответствии со стандартами ASTM и ГОСТ, а также использованием современных аналитических и технологических методов и оборудования. Для синтеза катализаторов применялись проверенные технологии экструзии и пропитки, а химический состав, структурные и кислотные характеристики образцов исследовались с использованием признанных методов, таких как ИСП-АЭС, низкотемпературная адсорбция азота, порошковая рентгеновская дифракция, ТПД- $\text{NH}_3$  и ИК-спектроскопия. Морфология и состояние активных компонентов изучались методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, что позволило обеспечить детальный анализ структуры и активности катализаторов. Полученные результаты согласуются с данными, представленными в литературе, и обладают высокой степенью воспроизводимости.

Основные результаты работы представлены в докладах на шести российских и международных конференциях различного уровня. Результаты исследований были опубликованы в трёх рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы данных WOS и Scopus и рекомендованных ВАК, а также в трёх патентах РФ.

### **Общая характеристика диссертационной работы**

Основное содержание диссертационной работы изложено на 131 странице. Работа содержит 50 рисунков, 23 таблицы, 5 приложений и 207 библиографических ссылок и состоит из введения, шести глав, выводов, заключения, списка сокращений и условных обозначений и библиографического списка.

**Во введении** представлена актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, а также указаны основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** представлен обзор научной литературы, посвященный катализаторам гидрокрекинга и их применению. Рассмотрены этапы развития катализаторов, процесса гидрокрекинга, а также особенности переработки углеводородного сырья в этом процессе. Описаны состав и строение катализаторов гидрокрекинга, включая цеолиты и аморфные алюмосиликаты, а также факторы, влияющие на их

свойства. Обсуждены методы повышения эффективности катализаторов. В конце главы подведены выводы, подтверждающие актуальность диссертационной работы.

**Во второй главе** представлена методика приготовления катализаторов гидрокрекинга, использованные реактивы и материалы, а также процесс синтеза носителей и катализаторов. Описаны методы тестирования катализаторов и способы определения их физико-химических характеристик.

**Третья глава** посвящена разработке методики испытаний катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга. Исследования проводились на NiW образце промышленного катализатора второй стадии гидрокрекинга. В начале испытаний был зафиксирован длительный выход катализатора на стационарный уровень активности, предположительно связанного с десорбцией азотсодержащих молекул с поверхности катализатора, адсорбированных в результате сульфидирования катализатора раствором диметилдисульфида в прямогонной дизельной фракции, содержащей около 100 ppm азота. Для ускорения выхода катализатора на стационарный уровень активности были изменены условия испытаний, а именно введена дополнительная стадия при повышенной температуре и объемной скорости подачи сырья, обозначенная в данной работе как «приработка». Это позволило сократить время выхода на стационарный режим. В результате определений оптимальных технологических параметров стадии «приработки» была установлена оптимальная температура данной стадии – 400°C, которая обеспечивала лучшую стабильность работы катализатора в условиях второй стадии гидрокрекинга. Было также определено, что время «приработки» должно составлять около 132 часов, так как более короткое время не позволяло добиться необходимого уровня активности, а более длительное — приводило к дезактивации катализатора из-за отложений кокса. Кроме того, исследовалось влияние условий сульфидирования катализаторов, включая давление и состав сульфидирующих смесей на достижение катализатором стационарного уровня активности. В результате выполнения данной части диссертационной работы автором было установлено, что для лабораторных условий оптимальной сульфидирующей смесью является раствор диметилдисульфида в n-декане или диметилдисульфида в прямогонной дизельной фракции. Во втором случае важно также учитывать необходимость проведения стадии «приработки».

**Четвертая глава** посвящена исследованию влияния содержания цеолита Y на активность и селективность катализаторов NiW для второй стадии гидрокрекинга. В ходе работы были синтезированы катализаторы с различным содержанием цеолита Y в носителе (от 5 до 30 масс. %). Было установлено, что с увеличением содержания цеолита Y в катализаторах повышается удельная поверхность и объем микропор, как до, так и после проведения каталитических испытаний. Это увеличение текстурных характеристик также коррелирует с ростом концентрации Бренстедовских кислотных центров (БКЦ), особенно сильных БКЦ, что влияет на активность катализаторов. При этом изменение содержания цеолита Y не влияет на морфоло-

гию и содержание активного компонента, что подтверждает близость гидрирующе-дегидрирующих свойств синтезированных катализаторов.

Каталитические испытания в условиях второй стадии гидрокрекинга показали, что с увеличением содержания цеолита Y в катализаторе повышается его активность, но также наблюдается снижение выхода дизельной фракции. Автор объясняет данный эффект смещением баланса между кислотной и гидрирующей функциями катализатора в сторону увеличения крекирующей функции, что связано с ростом концентрации сильных БКЦ. Были также проведены дополнительные эксперименты на сырье с низким содержанием азота, которые показали, что уменьшение содержания азота в сырье приводит к снижению температуры достижения требуемой конверсий, но не влияет на выход дизельной фракции. Таким образом, было установлено, что по мере уменьшения содержания азота в сырье снижается оптимальное содержание цеолита Y в катализаторе. Результатом выполнения данных исследований можно считать выбор оптимального содержания цеолита Y для сырья с различным содержанием азота: при содержании азота 65 ppm оно составляет около 20 масс. %, а при 11 ppm — около 5 масс. %.

**В пятой главе** диссертационной работы проведено исследование влияния соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  цеолитов Y на активность и селективность катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга. В качестве объектов исследования использовались цеолиты с различными соотношениями  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  различного происхождения. Для комплексной оценки свойств цеолитов и катализаторов были использованы методы низкотемпературной адсорбции азота ( $\text{N}_2$ ), рентгенофазового анализа (РФА), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), а также методы, направленные на исследование кислотных свойств цеолитов. В результате проведения исследований физико-химических характеристик цеолитов были установлены зависимости между модулем цеолита и его кислотными характеристиками. Однако, были найдены некоторые различия в характеристиках цеолитов Y различного происхождения, которые впоследствии оказали влияние на каталитические свойства катализаторов второй стадии гидрокрекинга. В частности, отмечались различия в текстурных характеристиках, кристалличности и содержании внещелочного кремния.

Особое внимание уделялось исследованию каталитической активности катализаторов на основе цеолитов Y с различным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в условиях второй стадии гидрокрекинга. К основным результатам можно отнести то, что активность катализаторов на основе первой серии цеолитов снижается с увеличением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  цеолита Y. Это коррелирует с уменьшением концентрации БКЦ в цеолитах с повышением соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Интересный результат был получен при исследовании каталитической активности катализаторов, синтезированных на основе цеолитов с модулем 152, 162 и 197. Несмотря на различие в кислотности этих цеолитов отличий в активности и селективности по отношению к дизельной фракции катализаторов, синтезированных на их основе, не наблюдалось. Автор предполагает, что данный эффект связан с различиями в доступности активных

цеолитов, которая определяется текстурными характеристиками, кристалличностью и наличием внекаркасных форм кремния и алюминия в цеолите. Кроме того, в результате данных исследований было установлено, что наибольшую селективность к дизельной фракции демонстрирует катализатор на основе образца цеолита с наименьшей кислотностью (модуль 66), а оптимальную активность катализатор на основе образца с модулем 131.

В шестой главе диссертационной работы проведен синтез и исследование каталитических свойств бицеолитных катализаторов гидрокрекинга на основе цеолитов Y131 и Y66. Выбор состава носителя осуществлялся в приближении, что концентрация сильных БКЦ в катализаторах будет приблизительно одинаковой – 2,1 мкмоль/г. Синтезированы носители с цеолитами Y66 (8,0 масс. %), Y131 (1,5 масс. %) + Y66 (3,5 масс. %), Y131 (1,0 масс. %) + Y66 (5,0 масс. %) и Y131 (2,5 масс. %). Характеризация катализаторов физико-химическими методами исследования не выявила значительных отличий в текстурных характеристиках, морфологии и содержании активной фазы синтезированных катализаторов.

В результате проведения испытаний в условиях второй стадии гидрокрекинга было зафиксировано, что разница в температуре достижения конверсии 55% для моноцеолитных катализаторов составляет около 10°C. Оба бицеолитных катализатора имели схожую температуру для достижения 55% конверсии и обеспечивали одинаковое распределение продуктов гидрокрекинга. При этом наблюдались отличия в каталитических свойствах между моноцеолитными и бицеолитным катализаторами. В частности, моноцеолитный катализатор NiW/Y131(2,5) при аналогичной температуре процесса дает на 1 масс. % меньше дизельного топлива, чем бицеолитные катализаторы, а активность моноцеолитного катализатора NiW/Y66(8,0) на 10% выше, чем бицеолитных. Автор связывает данный эффект с различной крекирующей активностью цеолитов. По мнению автора более высокая активность цеолита Y131 проявляется за счет высокой концентрации БКЦ, что способствует крекингу труднопревращаемых, циклических углеводородов и образованию легких продуктов, таких как газ и бензин. При этом большая селективность к дизельной фракции цеолита Y66 обусловлена высокой мезопористостью и слабыми кислотными свойствами, которые предотвращают вторичный крекинг промежуточных продуктов и способствуют образованию дизельной фракции.

Главным результатом данных исследований является демонстрация синергического эффекта между двумя цеолитами с отличающимися кислотными характеристиками. Наличие данного эффекта позволяет получить катализаторы с оптимизированными характеристиками для гидрокрекинга, сочетающие высокую активность и селективность по отношению к дизельным фракциям.

В целом, данная диссертационная работа представляет качественное фундаментальное исследование с высокой практической направленностью. Автором детально изучены различные подходы к синтезу катализаторов гидрокрекинга и их

влияние на активность и селективность катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга, а именно относительно низких температур процесса и ультранизкого содержания азота в сырье.

Несмотря на то, что при ознакомлении с результатами исследований, изложенными в диссертационной работе, не было обнаружено существенных недостатков, возникли некоторые вопросы и замечания:

1. Экспериментальная часть. В первой части экспериментальных исследований, посвященных варьированию содержания цеолита, для грануляции носителей, использовался псевдобемит марки ИСХЗК (Ишимбай, Россия), а в качестве предшественника вольфрама – паравольфрамат аммония. В остальных частях работы для грануляции был использован псевдобемит марки HQ102В фирмы Hebei Easttree Industrial Co. (Китай), а предшественник вольфрама в катализаторах был метавольфрамат аммония. Почему разные вольфраматы?

2. Глава 3. Автор делает вывод, что введение дополнительной стадии «приработки» длительностью 132 часа при температуре  $400^\circ\text{C}$  позволяет сократить время достижения катализатором стационарной активности. Остается неизвестным за какое время катализатор достигает стационарного уровня активности без «приработки» и имеет ли он при таком способе испытаний те же каталитические свойства (выходы продуктов, конверсию).

3. Глава 5. Свойства катализаторов на основе двух серий цеолитов, коммерческих и экспериментальных, имеют существенные отличия, которые никак не коррелируют с кислотными характеристиками цеолитов. Как известно, и автор это упоминает в литературном обзоре, активность цеолитсодержащих катализаторов может сильно увеличиваться с уменьшением размера кристалла цеолита. В связи с этим следующий вопрос: могут ли упомянутые отличия быть связаны с различным размером кристаллитов исследуемых цеолитов Y?

4. В тексте диссертации встречаются пунктуационные ошибки и стилистические ошибки, а также небольшое число опечаток.

Приведенные замечания не снижают ценности диссертационной работы, представляющей собой законченное научное исследование.

### **Заключение**

Диссертационная работа Голубева Ивана Сергеевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой была разработана методика испытаний катализаторов гидрокрекинга сырья с ультранизким содержанием азота, установлены зависимости активности и селективности по отношению к дизельной фракции NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга от соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  цеолитов Y и содержания цеолита Y в носителе, синтезированы и исследованы биецеолитные катализаторы гидрокрекинга. Полученные результаты имеют как научную, так и практическую ценность и могут внести существенный

вклад в развитие катализаторной промышленности России, в частности в развитие катализаторов для процесса двухстадийного гидрокрекинга.

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

Таким образом, представленная диссертационная работа 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:

Заведующий кафедрой технологии переработки нефти Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», доктор технических наук, профессор

Капустин Владимир Михайлович

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, пр  
Тел.: +7(495) 394-31-11  
E-mail: vi

Дата составления отзыва «13» января 2014 г.  
«Подпись В.М. Капустина заверяю»

