



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение

Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук

(УФИЦ РАН)

450054, г. Уфа, проспект Октября, 71. Тел./факс: (347) 235-60-22, 234-56-52. e-mail: presidium@ufbras.ru, presid@uancb.ru

Код организации 81. ОГРН 1030224207582, ИНН 0274064870, КПП 027601001

«УТВЕРЖДАЮ»

Врио руководителя Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального центра Российской академии наук биологических наук

09.12.2025 № 14101-931.1-1922

На № _____

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук на диссертационную работу Воробьевой Екатерины Евгеньевны «Разработка композитных CoMoNi-катализаторов на основе оксида алюминия с иерархической структурой пор для процессов гидропереработки высококипящих фракций углеводородного сырья», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Актуальность работы обусловлена необходимостью переработки высококипящих углеводородов на фоне ухудшения качества нефти и ужесточения экологических требований. Такое сырье содержит много примесей и является глубоко ненасыщенным, что создает трудности для гидропереработки. Вследствие свойств сырья и продуктов, а также побочных реакций их переработки (зауглероживание), возникают диффузионные ограничения в пористой структуре традиционных катализаторов. В свою очередь, перспективным направлением является использование катализаторов с иерархической структурой пор, включающей сеть макропор для более эффективного переноса реагентов и продуктов и мезопоры, обеспечивающие высокую удельную поверхность для активных центров. Это повышает эффективность и стабильность процесса. Поэтому разработка метода синтеза алюмооксидных носителей, в том числе композитных, с заданной иерархической структурой крайне актуальна.

Структура и объем диссертационной работы

Представленная автором диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Структура и объем диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к квалификационным работам, представляемым на соискание степени кандидата химических наук. Рассматриваемая диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Работа изложена на 153 страницах, содержит 94 рисунка, 32 таблицы, 8 приложений и 227 библиографических ссылок.

Во **введении** обоснована актуальность исследования, на основе которой определены цель и задачи работы. Также представлены ключевые положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В **первой главе** представлен анализ значимости высококипящих углеводородов в современной промышленности, и показана целесообразность их гидропереработки с целью создания экологичных аналогов или продуктов с повышенной стоимостью. Дана характеристика различным видам высококипящих углеводородов, таким как нефтяные остатки, спекающие добавки и пиролизное масло, полученное из полимерных отходов. В рамках анализа литературы рассмотрены ключевые реакции превращения углеводородов, их механизмы, а также используемые каталитические системы и носители. В заключительной части освещаются проблемы дезактивации катализаторов при работе с высококипящими углеводородами, способы модификации их пористой текстуры для повышения устойчивости и сделаны выводы, подтверждающие актуальность дальнейших исследований.

В **Главе 2** представлено описание методик получения носителей и катализаторов, включая перечень использованных химических соединений и исходных веществ. В ней представлены схемы экспериментальных установок и совокупность методов физико-химического анализа, направленных на изучение свойств как самих катализаторов, так и сырья и продуктов гидропереработки.

Основная часть состоит из трех глав. **Глава 3** посвящена исследованию формирования иерархической структуры пор носителей с использованием различных темплатов. В работе изучены ключевые параметры формирования поровой структуры алюмооксидных материалов при использовании темплатного подхода. Исследовано влияние фазового состава и морфологии частиц предшественников на конечные свойства материала.

В **Главе 4** обсуждается синтез и свойства композитных CoMoNi-катализаторов, в частности, влияние добавок на активность и стабильность катализаторов. Показано, что введение добавок в состав носителя способно оказывать влияние на пористую структуру, формируя дополнительную макропористость. Установлено, что для введения добавок, содержащих кислотные центры, необходимо разрабатывать структуру пор, способствующую эффективному массопереносу.

Глава 5 посвящена апробации разработанных носителей катализаторов. Алюмооксидные, в том числе композитные, носители испытаны в составе CoMoNi-катализаторов в процессе гидропереработки гудрона, нефтяной спекающей добавки и фракции пиролизного масла, полученного из полимерных отходов. Показано, что улучшенные текстурные свойства получаемых материалов, а именно, достаточная доля макропор в общем объеме пор, а также связанность пор между собой, повышают устойчивость катализаторов к дезактивации коксованием.

В заключительной части работы представлены основные результаты и выводы, представлен список основных сокращений и приведен список литературы.

Научная новизна

В ходе работы предложена методика приготовления и сформулированы закономерности формирования связанной мультимодальной пористой структуры алюмооксидных носителей, в том числе композитных с кислотным компонентом, из однофазного материала и смеси фаз предшественника оксида алюминия, имеющих игольчатую и псевдосферическую морфологию частиц соответственно и темплата из полимерных микросфер (полистирол, полиакрилат).

Впервые показаны особенности применения природных галлуазитных нанотрубок в качестве компонента композитного CoMoNi-катализатора и выявлены причины его дезактивации.

Впервые продемонстрированы текстурные отличия композитных алюмооксидных носителей, содержащих SAPO-5 и SAPO-11, в части структуры крупных пор. Показано, что увеличение доли крупных мезопор CoMoNi-катализатора, содержащего SAPO-11, в результате использования полиакрилатного темплата позволяет повысить стабильность катализаторов к дезактивации коксованием.

Впервые проведены ресурсные испытания разработанных темплатных алюмооксидных CoMoNi-катализаторов в гидрооблагораживании гудрона и получен продукт с высокой добавленной стоимостью.

Впервые предложен эффективный способ каталитической гидроочистки нефтяной спекающей добавки, позволяющий сохранить спекающие свойства продукта.

Впервые предложен и исследован процесс каталитической гидропереработки средней фракции пиролизного масла из пластиковых (смесь полиэтилена и полипропилена) отходов для получения углеводородов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и заключения, сформулированных в диссертации

Достоверность и обоснованность полученных результатов базируется на комплексном анализе современного состояния вопроса по теме диссертации с привлечением имеющихся достижений в данной области науки; с использованием широкого спектра современных методов синтеза и исследований (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния, энергодисперсионный, рентгеновская дифракция, электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, ртутная порометрия, газовая хромато-масс-спектрометрия и имитированная дистилляция); критическом анализе полученных данных и воспроизводимости результатов.

Выводы, сделанные автором в заключении, представляются достоверными, имеющими существенную новизну, и могут быть использованы при создании производства отечественных катализаторов гидрооблагораживания гудрона, гидроочистки нефтяной спекающей добавки и гидропереработки средней фракции пиролизного масла, полученного из пластиковых отходов.

Теоретическая и практическая значимость работы

В результате выполнения работы сформулированы основные закономерности получения алюмооксидных, в том числе композитных, катализаторов со связанной системой макропор и высокой прочностью. Предложенные методы приготовления алюмооксидных, в том числе композитных, катализаторов использованы при наработке партии катализаторов для ресурсных испытаний на пилотной установке гидропереработки гудрона проточного типа, сконструированной ООО «ИХТЦ» (г. Томск) по заказу ПАО «Газпром нефть».

По предложенной методике наработаны и испытаны катализаторы в процессах гидроочистки нефтяной спекающей добавки по заказу ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат (НЛМК)», а также фракции пиролизного масла – продукта пиролиза пластиковых отходов по заказу ООО «Ониум +» (г. Москва).

Подтверждение соответствия публикаций и автореферата основным положениям диссертации

Оформление и содержание автореферата в полной мере соответствует требованиям к кандидатской диссертации.

Основные положения диссертационной работы отражены в 11 научных трудах: из них 5 статей в рецензируемых научных журналах рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных WOS и Scopus, 1 патент РФ, а также тезисы 5 докладов в сборниках материалов конференций различного уровня.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

В автореферате диссертации изложены все основные положения представленного научного исследования. Автором сформулированы основные составляющие диссертационного исследования: актуальность, степень разработанности, цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, научные положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов.

Представленные в автореферате основные результаты работы и выводы показывают, что поставленные цели и задачи автором выполнены.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Материал диссертационной работы представляет интерес для специалистов, занимающихся исследованиями в области приготовления и изучения свойств носителей и катализаторов на их основе, и может быть использован в следующих научных организациях и высших учебных заведениях: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (химический факультет), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» и других учреждениях, а также на промышленных предприятиях: ПАО «Газпром», Салаватский катализаторный завод и др.

При прочтении диссертационной работы возник **ряд вопросов и замечаний:**

1. В Главе 2 указано, что активный компонент наносился «по влагоемкости», но в тексте диссертации не приводятся данные по влагоемкости конкретных носителей (таблицы отсутствуют).
2. В экспериментальной части не описана методика сульфидирования предшественника активного компонента. Важно было бы уточнить условия сульфидирования (время, температура, расход реагентов).

3. В Главе 3 утверждается, что «средний размер мезопор имеет тенденцию к уменьшению при добавлении темплат». С чем это связано?
4. В Главе 4.1 автор делает вывод, что ГНТ ускоряют коксование из-за высокой плотности кислотных центров. Но в работе не показано, как именно меняется кислотность носителя при введении 10–20% ГНТ (данные ТПД-NH₃ приведены только для чистой глины). Коммерческая глина содержит много примесей (кварц, мусковит), и дезактивация может быть связана именно с ними, а не с самими нанотрубками.
5. При испытаниях в Главе 5.3 активность оценивается по температуре помутнения и фракционному составу, но не приведены данные по выходу газа, что критично для процессов гидрокрекинга.
6. Отсутствует оценка выхода кокса в масс.% при переработке пиролизного масла, что не позволяет полноценно оценить стабильность катализатора.
7. Не указана механическая прочность экструдированных гранул на раздавливание (кг/гранула или кг/мм) — один из ключевых параметров для неподвижного слоя.
8. В тексте используются разные обозначения: «ГОС», «гидрообессеривание», «HDS»; «ГДМ», «гидродеметаллизация», «HDM». Желательно по всему тексту придерживаться одного стиля.
9. В списке сокращений отсутствует «ЖУВ» (жидкие углеводороды), хотя используется в формулах.
10. Рисунки в Главах 4 и 5 содержат недостаточно информативные подписи: например, для СЭМ очень мелко и нечетко указан масштаб.
11. Утверждается, что полученные катализаторы апробированы на пилотных установках по заказам ПАО «Газпром нефть», ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат (НЛМК)», ООО «Ониум+». Планируется ли внедрение полученных катализаторов в производство?

Сделанные замечания имеют частный характер, не затрагивают основных выводов и не снижают научной ценности диссертационной работы Воробьевой Е.Е., которая выполнена на высоком методическом уровне с применением современных физико-химических методов исследования. Выводы являются обоснованными и сделаны на основании большего объема экспериментальных данных, что подтверждает их достоверность.

Заключение

Диссертационная работа Воробьевой Екатерины Евгеньевны «Разработка композитных CoMoNi-катализаторов на основе оксида алюминия с иерархической структурой пор для процессов гидропереработки высококипящих фракций углеводородного сырья» представляет собой законченное, выполненное на хорошем научном уровне исследование. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Научные положения, выносимые на защиту, достаточно полно отражены в публикациях автора на тему исследования.

Диссертация Воробьевой Екатерины Евгеньевны является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача, заключающаяся в разработке композитных катализаторов на основе оксида алюминия с иерархической структурой пор для процессов гидропереработки высококипящих углеводородов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ по направлению исследований:

- 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.

По актуальности научной проблемы, научной новизне, теоретической и практической значимости, объему проведенных исследований, уровню обсуждения полученных результатов диссертационная работа соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции).

На основании вышеизложенного можно заключить, что Воробьева Екатерина Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

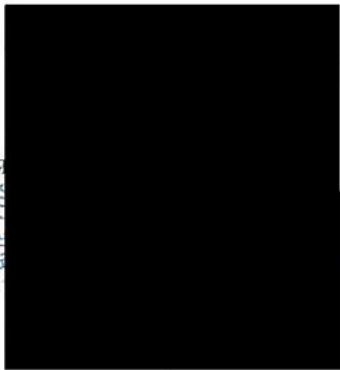
Диссертационная работа и автореферат обсуждены и отзыв одобрен на научном семинаре Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (протокол № 12 от 24.11.2025 г).

Отзыв подготовила:

Травкина Ольга Сергеевна доктор химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, доцент, старший научный сотрудник лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

Электронная почта: 

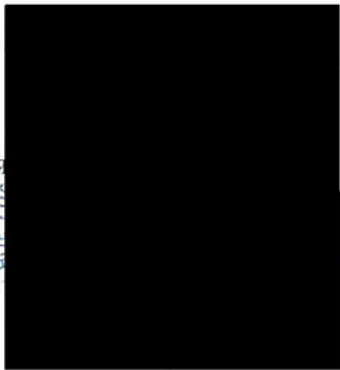
Дата составления отзыва: 01 декабря 2025 г.

 Травкина О.С.

Подпись д.х.н., с.н.с. Травкиной О.С. заверяю

Главный ученый секретарь УФИЦ РАН

к.э.н.

 Каттахова Р.Х.

Контакты ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (УФИЦ РАН).

450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр-т Октября, д. 71.

тел.: +7 (347) 223-67-14; e-mail: presid@anrb.ru

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН).

450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр-т Октября, д. 141.

тел.: +7 (347) 284-27-50; e-mail: ink@anrb.ru