

ОТЗЫВ

официального оппонента 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», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

1. Актуальность темы диссертации

Одной из приоритетных задач отечественного нефтеперерабатывающего комплекса является увеличение глубины переработки нефти, решение которой может быть достигнуто путем вовлечения в структуру нефтепереработки тяжелого нефтяного сырья (тяжелые и сверхтяжелые нефти, битумы, гудроны и др.) и остаточных фракций. 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. Гидрооблагораживание 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 нефтяного сырья и селективность образования целевого продукта, является использование активного катализатора. Поэтому разработка новых подходов и методов синтеза высокоактивных катализаторов гидропереработки углеводородного сырья является весьма актуальной задачей, имеет большую научную и практическую значимость. В связи с этим, целью диссертационной работы Воробьевой Е.Е. явилось разработка и создание композитных CoMoNi-катализаторов на основе оксида алюминия с иерархической структурой пор для процессов гидропереработки остатка вакуумной перегонки нефти (гудрона), нефтяной спекающей добавки и фракции пиролизного масла, полученного из полимерных отходов. Для решения поставленных в работе задач автор использовал комплексный подход, заключающийся в приготовлении катализаторов путем варьирования исходных компонентов для их синтеза, в изучении физико-химических свойств и состояния активной поверхности систем, а также в оценке каталитических свойств и оптимизации условий проведения изучаемых процессов.

2. Новизна и достоверность основных выводов и результатов, полученных и сформулированных в диссертационной работе

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

– впервые показаны особенности применения природных галлуазитных нанотрубок в качестве компонента композитного CoMoNi-катализатора и выявлены причины его дезактивации;

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
Вх. № 6 100
Дата 02.12.2025

– 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.

Достоверность экспериментальных результатов определяется тем, что они получены с использованием комплекса современных высокочувствительных взаимодействующих физико-химических методов анализа (низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ртутная порометрия, рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), термопрограммируемая десорбция (ТПД) аммиака, температурно-программируемое окисление (ТПО), энергодисперсионный анализ (ЭДА), элементный CHNS-O анализ, газовая хромато-масс-спектрометрия, имитированная дистилляция, исследование каталитической активности проводилось с использованием лабораторной и пилотной установок проточного типа) и стандартизированных процедур для характеристики исследуемых систем и проведения каталитических экспериментов. Все приведенные результаты хорошо воспроизводимы и согласуются с литературными данными.

Основные результаты исследований обсуждались на 5 конференциях различного уровня. По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в научных журналах, индексируемых в международных базах данных WOS и Scopus и рекомендованных ВАК, получен патент Российской Федерации.

3. Ценность диссертационной работы для науки и практики

Научная ценность работы заключается в расширении научных знаний об особенностях и закономерностях получения алюмооксидных, в том числе композитных, катализаторов со связанной системой макропор и высокой прочностью. Исследования вносят весомый вклад в понимание влияния природы и структуры алюмооксидного носителя, в том числе с кислотным компонентом, и темплата из полимерных микросфер (полистирол, полиакрилат) на формирование пористой структуры и состояние активных центров композитных алюмооксидных CoMoNi-катализаторов.

Значимость результатов диссертации для практики заключается в возможности их использования в производстве отечественных эффективных катализаторов

для процессов гидропереработки тяжелых нефтяных фракций и продукта пиролиза пластиковых отходов с получением продуктов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Нарботанные партии катализаторов были испытаны на пилотной установке гидропереработки гудрона, сконструированной ООО «Инжиниринговый химико-технологический центр» (г. Томск) по заказу ПАО «Газпром нефть», в процессах гидроочистки нефтяной спекающей добавки по заказу ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» и фракции пиролизного масла по заказу ООО «Ониум +» (г. Москва). Высокую практическую значимость диссертационного исследования подтверждает полученный патент РФ (Патент № 2734235).

4. Оценка содержания диссертации в целом и замечания к оформлению диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти основных глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, включающего 227 источников. Работа изложена на 153 страницах, включает 94 рисунка и 32 таблицы, а также содержит 8 Приложений.

Во введении дано обоснование актуальности, научной новизны и практической значимости диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор, который содержит десять разделов, посвященных анализу роли высококипящих углеводородов в современной промышленности и обоснованию необходимости их гидропереработки с целью получения экологически безопасных аналогов или продуктов с высокой добавленной стоимостью. Изложена общая характеристика различных типов тяжелых фракций, включая нефтяные остатки, нефтяную спекающую добавку и фракции пиролизного масла. В рамках литературного обзора систематизированы основные реакции превращения тяжелых углеводородов, рассмотрены механизмы их протекания. Проведен анализ существующих и перспективных носителей и катализаторов гидропереработки тяжелого углеводородного сырья и показана их роль в каталитических процессах. В заключительной части литературного обзора освещаются проблемы, связанные с дезактивацией катализаторов при работе с высококипящими углеводородами, способы модификации их пористой текстуры для повышения устойчивости и приводятся выводы, сделанные на основании анализа опубликованных в литературных источниках данных.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой подробно описаны методики синтеза носителей и катализаторов на их основе, а также представлен комплекс физико-химических методов, применяемый для исследования структурных характеристик и свойств поверхности синтезированных систем, для анализа свойств исходного углеводородного сырья и продуктов его переработки, описаны методики проведения каталитических экспериментов по гидропереработке тяжелых нефтяных фракций и фракции пиролизного масла. Представленная

совокупность методик обеспечивает высокую информативность исследования и достоверность полученных результатов.

Третья глава посвящена исследованию формирования иерархической структуры пор носителей при применении различных темплатов. В работе изучены ключевые аспекты формирования поровой структуры алюмооксидных материалов при использовании темплатного подхода. Рассмотрено влияние фазового состава и морфологии частиц предшественников на конечные характеристики получаемых каталитических систем.

В четвертой главе обсуждается синтез и свойства полученных композитных CoMoNi-катализаторов, в частности, влияние добавок на активность и стабильность катализаторов в процессе гидроочистки тяжелой нефти. 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 создавать структуру пор, способствующую эффективному массопереносу.

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

В заключениях, сделанных к каждой Главе диссертации, представлены краткие выводы, которые обобщают наиболее значимые результаты исследований. В конце диссертационной работы приводятся основные результаты, представленные семью выводами.

В целом, диссертационная работа представляет качественное фундаментальное исследование с высокой перспективой практического использования её результатов. Автором детально изучено влияние пористой структуры алюмооксидных носителей, в том числе композитных с кислотным компонентом, и темплата из полимерных структур на структурные и каталитические свойства композитного CoMoNi-катализатора, а также на стабильность катализатора к дезактивации коксованием.

При ознакомлении с результатами исследований, изложенными в диссертации, возникли следующие вопросы и замечания.

1. В работе в качестве темплатов для создания иерархической структуры пор в алюмооксидных носителях используются акрилатный полимер и полистирол. При этом акрилатный полимер позволяет получать образцы с крупными мезопорами, благодаря которым увеличивается устойчивость катализаторов к дезактивации коксованием. Почему для проведения испытаний были наработаны партии катализаторов с использованием другого темплата – полистирола?

2. Для гидропереработки фракции пиролизного масла автор использовал композитный алюмооксидный катализатор, содержащий цеолитоподобный материал SAPO-11. Можно ли использовать в качестве кислотной добавки другие типы цеолитов для приготовления катализаторов, обеспечивающих получения продукта с улучшенными эксплуатационными свойствами?

3. При проведении исследований по определению активности катализаторов в реакции гидродеазотирования при температурах 390 и 400 °С проводилась ли замена катализатора на свежий образец при подъеме температуры на 10 градусов для корректного сравнения полученных при разных температурах результатов?

4. При указании температуры выкипания бензиновой фракции обычно пишут НК-180°С либо указывают конкретную температуру начала кипения (НК) бензиновой фракции, которая не может быть 0°С, а доля этой фракции не может увеличиваться на какую-то величину, если изначально в исходном сырье она полностью отсутствовала.

5. Что означает выражение «скорость расширения каналов», какой величиной она измеряется?

6. Как утверждает автор – «Для проведения каталитического процесса гидрообессеривания конкретной нефтяной спекающей добавки (НСД) всегда требуется подбор растворителя НСД и способа его удаления, а также оптимизация состава катализатора и условий его эксплуатации». Возникает вопрос – универсального катализатора и подхода на данный момент не существует?

7. В диссертации не приводятся сравнительные результаты по активности полученных автором каталитических систем с уже известными аналогами, используемыми в рассматриваемых процессах. Проводилась ли такая оценка?

8. В работе, к сожалению, встречаются ошибки, пропуски букв и неудачные выражения, например, на стр. 128 диссертации в тексте указано содержание изопарафинов 7,1 мол.%, а в таблице 5.11 – 7,4 мол.%; на стр. 84 в названии к рисунку 4.7 указано расположение трёх графиков «сверху», «посередине» и «снизу», хотя все они располагаются в один ряд; на стр. 109 указано «Приложение Е Е» вместо «Приложение Е»; на стр. 133 в первой работе автора пропущен год выхода журнала; «ширина перерабатываемой фракции»; «радикально снизить температуру помутнения продукта», «активные сайты» и др.

Высказанные замечания не ставят под сомнение защищаемые положения и основные выводы диссертации, не снижают значимость полученных при выполнении диссертационной работы результатов. Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы, опубликованные работы достаточно полно отражают её основное содержание.

Материал, представленный в диссертации, логично выстроен, структура работы выдержана по всему тексту. Исследование выполнено на очень хорошем экспериментальном и теоретическом уровне. Обоснованность и достоверность научных положений и выводов диссертационной работы следует из согласованности основных результатов, полученных с использованием широкого набора современных

физико-химических методов исследования, квалифицированного анализа литературных данных и собственных экспериментальных результатов.

Диссертационная работа Воробьевой Екатерины Евгеньевны является законченной научно-квалификационной работой, в которой установлены основные закономерности получения композитных катализаторов с иерархической структурой пор и на их основе предложены методы приготовления эффективных катализаторов для процессов гидропереработки высококипящих нефтяных фракций и фракций пиролизного масла.

По объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленной задачи, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов представленная диссертационная работа «Разработка композитных CoMoNi-катализаторов на основе оксида алюминия с иерархической структурой пор для процессов гидропереработки высококипящих фракций углеводородного сырья» полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ № 335 от 21.04.2016 г.), предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Воробьева Екатерина Евгеньевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Я, Восмерилов Александр Владимирович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.222.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр» Институт катализа им. Г.К. Борескова» и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент:

директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4;
Телефон: +7 (3822) 491-623; e-mail: canc@ipc.tsc.ru; <http://petroleum.su/>

Доктор химических наук (специальность 02.00.13 – Нефтехимия)
Профессор (специальность 02.00.13 – Нефтехимия)

Восмерилов Александр Владимирович

Дата составления отзыва « 02 » декабря

«Подпись А.В. Восмерилова удостоверяется»
Ученый секретарь ИХН СО РАН,
кандидат химических наук

нов