

ОТЗЫВ

официального оппонента Наранова Евгения Руслановича на диссертационную работу Тимошкиной Виктории Владимировны «Изучение реакций гидродесульфуризации и гидрогенолиза компонентов средних дистиллятов на модифицированных сульфидных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. «Нефтехимия»

Актуальность темы диссертации. В настоящее время всё чаще ужесточаются требования к моторным топливам, в то время как в переработку вовлекаются тяжелые фракции и фракции вторичной переработки. Высокое содержание сернистых, азотистых и ароматических органических соединений в таком сырье требует разработки и применения эффективных катализаторов гидроочистки. В настоящее время на российских НПЗ для этих целей применяются, в основном, зарубежные катализаторы. Разработка эффективных отечественных катализаторов для переработки сложного сырья в экологически чистые моторные топлива, является первостепенной задачей развития топливного рынка Российской Федерации. Разработка новых каталитических систем и оптимизации их состава для переработки светлых нефтяных дистиллятов с целью удаления сернистых соединений и получения компонентов товарных топлива является крайне актуальной задачей современной нефтепереработки.

Содержание и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 113 страницах, включает 22 таблицы и 49 рисунков. Список литературы содержит 153 источника.

Во введении приведено обоснование актуальности диссертационной работы, а также сформулированы цель и основные задачи исследования для ее достижения, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология работы, положения, выносимые на защиту, степень достоверности,

информация об апробации результатов исследования и личный вклад соискателя.

Основной целью диссертационного исследования является изучение кинетических закономерностей гидрокаталитических превращений серосодержащих и ароматических углеводородов среднестиллятных нефтяных фракций в присутствии модифицированных ниобием и ванадием сульфидных Mo и CoMo катализаторов, а также изучение влияния состава, способа приготовления и физико-химических свойств активных центров катализаторов на их каталитическую активность.

В **первой главе** приведен обзор литературных данных, посвященный актуальным проблемам отечественной нефтеперерабатывающей промышленности, роли процесса гидроочистки в производстве современных моторных топлив, а также нанесенным сульфидным катализаторам гидроочистки и методам их совершенствования.

Вторая глава содержит сведения об объектах и методах исследования.

В **третьей главе** рассматривается влияние модифицирования активной фазы ванадием на характеристики и каталитические свойства нанесенных PVMo (CoPVMo) катализаторов, приготовленных с использованием гетерополиоксидов Кеггина $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ ($x=0-6$) в гидроочистке модельных соединений. В первом разделе описаны физико-химические и каталитические свойства синтезированных образцов катализаторов $PV_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$ ($x=0-6$) в совместно протекающих реакциях гидродесульфуризации дибензотиофена (ГДС ДБТ) и гидрирования (ГИД) нафталина. Во втором разделе описаны физико-химические и каталитические свойства $CoPV_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$ ($x=0-3$) катализаторов в целевых реакциях. Автором установлено, что добавление ванадия в состав катализаторов способствует росту удельных констант скоростей реакций как ГДС ДБТ, так и ГИД нафталина. Промотирование образцов ванадием также приводит к снижению наблюдаемых энергий активации изучаемых реакций и изменению соотношения центров гидрирования и обессеривания.

В четвертой главе, состоящей из двух разделов, рассматривается влияние модифицирования катализаторов ниобием на характеристики и каталитические свойства нанесённых катализаторов в гидроочистке модельных соединений. В первом разделе описаны физико-химические и каталитические свойства синтезированных катализаторов типа $\text{PNb}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0,1,3,6$) в совместно протекающих реакциях ГДС ДБТ и ГИД нафталина. Во втором разделе описаны физико-химические и каталитические свойства $\text{CoPNb}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0,1,3,6$) катализаторов в реакции гидрирования. Показано, что модифицирование поверхности алюмооксидного носителя катализаторов оксидом ниобия способствует увеличению дисперсности активной фазы на основе MoS_2 (CoMoS) и, как следствие, увеличению каталитической активности. Изменение геометрических характеристик активной фазы обуславливает увеличение относительной скорости протекания реакции ГДС ДБТ по маршруту прямого удаления атома серы. С точки зрения оценки каталитических свойств, оптимальным соотношением ниобия к молибдену обладали модифицированные образцы PNb_3Mo_9 и $\text{CoPNb}_1\text{Mo}_{11}$, показавшие максимальное увеличение значений констант скоростей ГДС и ГИД и максимальное снижение значения наблюдаемой энергии активации в реакции ГДС ДБТ.

В пятой главе автором предпринята попытка с помощью исследованных ранее приемов создать Nb-модифицированный CoMo катализатор гидроочистки нефтяных фракций. При решении этой проблемы, наряду с последовательностью модифицированием состава катализатора, была поставлена задача рассчитать условия проведения процесса, при которых возможно достижение уровня серы в гидрогенизатах на уровне 10 мг/кг. Автором показано, что для модифицированных Nb катализаторов характерна повышенная гидрогенизационная активность, что положительно влияет на стабильность в процессе гидроочистки за счет замедления коксообразования и обеспечивает более длительный межрегенерационный период при работе в промышленных условиях.

В выводах приведены основные положения работы.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Обоснованность научных положений и рекомендаций, представленных в работе, определяется достаточным объемом надежного экспериментального материала, полученного автором, его глубоким анализом с опорой на опубликованные результаты исследований. Автор ставит своей целью исследование закономерностей процесса гидроочистки, в частности, протекания реакций гидродесульфуризации и гидрирования, с применением модифицированных катализаторов на основе сульфидов переходных металлов а также выявление взаимосвязи физико-химических характеристик катализаторов и его каталитических свойств в указанных реакциях. Достоверность результатов работы подтверждается высокой квалификацией научного коллектива, в котором выполнено диссертационное исследование, использованием современных инструментальных и теоретических методов, включая азотную порометрию, АЭС МП, РФА, ИК, КР-спектроскопию, РФЭС, ПЭМ ВР, ТПВ, ГХ и традиционные методы испытаний катализаторов.

Результаты диссертации прошли апробацию на 7 научных российских и международных конференциях, опубликованы в 5 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах из перечня ВАК Минобрнауки РФ.

Научная новизна исследования. Диссертационная работа отвечает требованиям научной новизны, которая сформулирована следующими положениями:

1. Впервые синтезирован ряд ванадий-замещенных гетерополикислот (ГПК) структуры Кеггина с составом $H_{3+x}VMo_{12-x}VxO_{40}$ (где $x=0\div6$) для использования в качестве предшественников активной фазы нанесенных катализаторов гидроочистки.

2. Впервые показано, что с увеличением содержания ванадия в составе катализаторов на основе V-замещенных ГПК, изменяется соотношение активных центров гидрирования и обессеривания, при увеличении количества активных центров на основе сульфида Mo.

3. Впервые показано, что скорость протекания реакции ГДС ДБТ по маршруту прямого удаления атома серы возрастает при использовании модифицированных ниобием нанесенных сульфидных катализаторов состава $\text{PNb}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (где $x=0;1;3;6$), а активность реакционных центров MoS фазы увеличивается.

4. Впервые исследован процесс гидроочистки средних нефтяных дистиллятов в смеси с газойлями вторичного происхождения (кат. крекинга и замедленного коксования) в присутствии нанесенных сульфидных катализаторов модифицированных ниобием. Показано, что Nb-содержащие катализаторы демонстрируют большую гидрогенизационную активность в процессе переработки смесового сырья.

Все выдвинутые на защиту положения научно обоснованы.

Практическая значимость и ценность результатов исследования заключается в создании основ приготовления и подходов к управлению свойствами катализаторов гидрогенизационных процессов, обладающих повышенной гидрообессеривающей активностью. Установленные автором закономерности могут лечь в основу работ по созданию методов направленного регулирования состава и структуры катализаторов с заданными свойствами (активность селективность) в гидрогенизационных процессах. Результаты проведенных в рамках диссертации исследований могут быть использованы при разработке катализаторов гидроочистки высокосернистых топлив с высокой концентрацией ароматических углеводородов. Результаты исследований могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях и учебных заведениях, где проводится разработка катализаторов гидрогенизационных процессов: Институте катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Институте нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева Российской академии наук, Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Всероссийском научно-исследовательском институте по переработке нефти, Объединенном центре

исследований и разработок («РН-ЦИР»), Всероссийском научно-исследовательском и проектном институте нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности («ВНИПИ Нефть»).

Личный вклад соискателя. Соискатель принимал непосредственное участие в планировании экспериментов и в каталитических испытаниях синтезированных образцов; проводил анализ свойств сырья и продуктов гидропереработки при проведении каталитических экспериментов, а также обработку и систематизацию большого массива первичных экспериментальных данных. Автор представлял полученные данные на конференциях, участвовал в подготовке научных статей к публикации.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах ВАК, в 12 тезисах докладов на научных российских и международных конференциях. Публикации автора отражают содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям. Диссертация Тимошкиной В.В. представляет собой полноценную научно-квалификационную работу. В ней четко сформулирована и успешно решена задача изучения закономерностей реакций гидродесульфуризации и гидрирования ароматических соединений нефтяных фракций с применением катализаторов на основе сульфидов переходных металлов, модифицированных ванадием и ниобием, а также выявления взаимосвязи физико-химических характеристик катализаторов и его каталитических свойств в указанных реакциях. По своему содержанию, решаемым задачам, используемым методам и подходам диссертация соответствует пунктам 2, 4, 5 паспорта научной специальности 1.4.12. «Нефтехимия». В диссертационной работе использованы современные методы исследования химических превращений и каталитических систем, обработки полученных результатов, аналитическое оборудование и аппаратура для проведения каталитических экспериментов. Результаты диссертации прошли широкую апробацию на научных конференциях, а основное содержание представлено в статьях, опубликованных в профильных журналах,

рекомендованных ВАК. Изложение и оформление материалов исследования соответствует действующим стандартам и нормативной документации. Автореферат по структуре и содержанию дает полное представление о результатах полученных в диссертационной работе

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие вопросы:

1. Не указаны доверительные интервалы для k и E_A . Проводилась ли статистическая обработка данных при подсчете кинетических параметров?
2. Не совсем ясно, чем обусловлен выбор диапазона ОСПС от 4,5 до 13,5 (табл 4.5) и от 20 до 80 (табл 4.10).
3. Почему показатель величины частоты оборотов активных центров TOF рассчитан только для NbMo серии катализаторов? Какие типы активных центров учитывались при расчете?
4. Катализаторы перед испытаниями подвергали сульфидированию несколькими способами. Какой из этих способов наиболее предпочтителен и почему?
5. Исследовалось ли влияние условий и продолжительности сульфидирования на образование сульфида ниобия? В каких условиях возможно его получение?
6. Содержание общей серы в выбранной ПДФ (0,271%) значительно ниже среднего уровня содержания общей серы в ПДФ, являющихся сырьем установок гидроочистки на НПЗ России. Чем обусловлен выбор именно такого сырья для проведения испытаний?
7. В главе 5 автор исследует процесс гидроочистки смесового сырья, включающего прямогонную дизельную фракцию, легкий газойль коксования и легкий газойль каталитического крекинга. Необходимо обосновать выбор соотношений данных компонентов.
8. Оценивалась ли себестоимость предложенных катализаторов на основе ниобия? Насколько существенно она отличается от существующих промышленных образцов?

9. В тексте диссертации встречаются опечатки, незначительные стилистические и грамматические ошибки.

Высказанные замечания не затрагивают основных выводов и положений диссертационной работы. Работа характеризуется внутренним единством и представляет собой законченная исследования, выполненная на высоком уровне актуальной области катализа. Установлено и системно изучены закономерности формирования и природы каталитической активности практически важных катализаторов для нефтепереработки. Надёжность полученных результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов исследования и подтверждена представительными данными каталитических измерений с применением модельного сырья и реальных нефтяных фракции.

Учитывая актуальность, объем и достоверность проведённых исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов считаю, что представленные диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям, установленным пунктами 9-14 положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 с изменениями от 21.04.2016 № 355, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Тимошкина Виктория Владимировна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. «Нефтехимия»

Официальный оппонент,

Старший научный сотрудник лаборатории № 4 «Химия углеводов»
Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии
наук, кандидат химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия

Наранов Евгений Русланович



«25» октября 2023 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.
Топчиева Российской академии наук

Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т., д. 29

Тел.: +7 (985)3507895

e-mail: naranov@ips.ac.ru

Подпись с.н.с., к.х.н. Е. Р. Наранова

заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН, д.х.н., доцент  Ю.В. Костина

