

## ОТЗЫВ

официального оппонента Егоровой Светланы Робертовны  
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**

Важной современной проблемой нефтеперерабатывающей промышленности России является увеличение глубины переработки нефти и улучшение качества получаемых моторных топлив.

Увеличение глубины переработки нефти делает необходимым вовлечение в нефтехимические процессы тяжелых нефтепродуктов (легкого газойля каталитического крекинга, легкого газойля замедленного коксования, бензина висбкрекинга, утяжеленных прямогонных фракций), что закономерно ухудшает качество исходного сырья. Поэтому значительно возрастает роль гидрокаталитических процессов. Последние, в свою очередь, требуют использования более активных и селективных катализаторов.

Одним из путей усовершенствования современных  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов гидроочистки является введение в их состав различных модифицирующих добавок. Выявление более эффективных модификаторов, природы, состава соединений предшественников, установление механизма их действия, влияния на характеристики формирующейся активной фазы, физико-химические свойства катализатора, каталитические показатели является актуальной задачей.

### **Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы**

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, в достаточной степени обоснованы, так как при решении поставленных в диссертационной работе задач принят комплексный метод исследований, включающий в себя анализ и обобщение данных научно-технической литературы, разработку методик синтеза катализаторов, исследование строения, химического состава, морфологических характеристик активной фазы с помощью комплекса современных физико-химических методов анализа. С использованием полученных результатов автором синтезированы новые модифицированные  $\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co PV}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{PNb}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoPNb}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторы, выявлено влияние модификаторов

на соотношение активных центров гидрирования и обессеривания, изучена кинетика реакций гидродесульфуризации дибензтиофена и гидрирования нафталина, показана эффективность разработанного способа получения модифицированных ниобием  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов в процессе гидроочистки дистиллятов каталитического крекинга и замедленного коксования в смеси с прямогонной дизельной фракцией.

Цель диссертационной работы изложена достаточно корректно, является практически значимой и реализуемой. Теоретической основой диссертационной работы стали труды отечественных и зарубежных ученых, посвященные гидрокаталитическим процессам, их роли в производстве нефтяных топлив, современным катализаторам гидроочистки, способам их синтеза и модифицирования.

Результаты исследований обсуждались на всероссийских и международных конференциях. На основе экспериментальных результатов, представленных в диссертации, опубликовано 5 научных статей в рецензируемых журналах.

Для наиболее полного раскрытия заявленной темы автором сформулирована цель исследования.

**Целью данной диссертационной работы** является изучение гидрокаталитических превращений серосодержащих и ароматических углеводородов средних нефтяных фракций в присутствии нанесенных  $\text{VMo}$  ( $\text{CoVMo}$ ) и  $\text{NbMo}$  ( $\text{CoNbMo}$ ) сульфидных катализаторов, а также изучение влияния состава, способа приготовления и физико-химических свойств катализаторов на их каталитическую активность.

Достижение этой цели автором осуществляется поэтапно, в каждой из глав своей работы он проводит исследования, позволяющие выйти на комплексный результат, содержащий научную новизну.

Автором при выполнении работы изучены закономерности способа приготовления и влияния модифицирования ванадием и ниобием  $\text{PMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CoPMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов на их физико-химические свойства и каталитическое поведение в совместно протекающих реакциях гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрирования нафталина; исследована реакция гидрогенолиза гетероциклических и ароматических соединений в процессе гидроочистки нефтяного сырья в присутствии  $\text{Co}_6\text{PMo}_{12-x}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_x$  ( $x=0,1,3$ ) катализаторов гидроочистки.

## **Достоверность результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе**

Степень достоверности результатов проведенных исследований определяется воспроизводимостью экспериментальных данных. Все исследования проводились с применением современного оборудования и комплекса современных физико-химических методов анализа, не противоречат результатам, опубликованным ранее независимыми авторами.

Достоверность научных положений и выводов подтверждается корректностью принятых допущений, согласованностью результатов экспериментов.

### **Научная новизна полученных соискателем результатов:**

Научной новизной исследования являются впервые установленное влияние ванадия в составе непротитированных образцов  $PV_xMo_{12-x}/Al_2O_3$  катализаторов, синтезированных с использованием гетерополиоксидов Кеггина  $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$  для  $x$  от 0 до 6, на возрастание удельных констант скоростей целевых реакций гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрирования нафталина, а также на изменение соотношения активных центров гидрирования и обессеривания; повышение активности реакционных центров фазы  $MoS$  в нанесенных  $PNb_xMo_{12-x}/Al_2O_3$  ( $x=0,1,3,6$ ) катализаторах с увеличением на 200 отн. % частоты оборотов в реакции гидродесульфуризации дибензотиофена по сравнению с немодифицированным образцом и ростом относительной скорости протекания реакции гидродесульфуризации дибензотиофена по маршруту прямого удаления атома серы; влияние модифицирования ванадием и ниобием протитированных  $CoPMo/Al_2O_3$  катализаторов на снижение температуры восстановления серы в составе сульфидной активной фазы. Впервые полученные результаты исследования модифицированных ниобием  $CoMo$  катализаторов в процессе гидроочистки дистиллятов каталитического крекинга и замедленного коксования в смеси с прямогонной дизельной фракцией, показавшие большую активность ниобий содержащих катализаторов при переработке смесового сырья.

### **Практическая ценность диссертационной работы**

Практическая ценность диссертационного исследования состоит в том, что предложенные новый состав и способ получения катализаторов гидроочистки с улучшенными каталитическими свойствами, установленные закономерности превращения гетероатомных и ароматических соединений на катализаторах с повышенным синергетическим эффектом, могут быть использованы при разработке катализаторов для многих гидрогенизационных процессов

нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России, в том числе и в Самарской области, а также технологий производства новых высокоактивных катализаторов нового поколения для гидропереработки нефтяных фракций на отечественных заводах катализаторов.

### **Объем и содержание диссертационной работы**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографического списка из 153 источников, содержит 49 иллюстраций, 24 таблицы. Общий объем диссертации – 112 страниц.

Диссертационная работа посвящена изучению реакций гидродесульфуризации и гидрогенолиза компонентов средних дистиллятов в присутствии нанесенных VMo (CoVMo) и NbMo (CoNbMo) сульфидных катализаторов в зависимости от состава, способа приготовления, физико-химических свойств и соответствует научной специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Автореферат достаточно полно отражает основные положения диссертационной работы.

Структура и оформление диссертации и автореферата выполнены согласно требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011.

### **Замечания по диссертационной работе**

1. Разделы, посвященные исследованию свойств  $PV_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$  (Co  $PV_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$ ) катализаторов и  $PNb_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$  (Co  $PNb_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$ ) катализаторов, представлены в диссертации как обособленные. Проводил ли автор сравнительный анализ влияния модификаторов ванадия и ниобия (отличия, сходства) на свойства активной фазы и каталитические показатели экспериментальных образцов?

2. Какова степень чистоты синтезированных автором ГПН со структурой Кеггина, так как на представленном рисунке 2.1 диссертации и по тексту отсутствуют ссылки на базу данных порошковых стандартов PDF для исследуемых кристаллических структур?

3. Чем обусловлен выбор алюмооксидного носителя  $\gamma-Al_2O_3$  (Alumac 3, Alumac Construct) с бимодальным распределением пор по размерам, поскольку согласно принятым представлениям наиболее оптимальным для диффузии компонентов сырья считается мономодальное распределение с максимумом в области диаметров пор 7-10 нм?

4. Чем обусловлены флуктуации констант скоростей реакций гидродесульфуризации дибензтиофена и гидрирования нафталина для катализаторов состава  $PV_{2-4}Mo_{10-8}/\gamma-Al_2O_3$  при 340 и 360 °С, отмечаемые на рисунках 3.5 и 3.6 диссертации?

5. В выводе к главе 3 автор констатирует, что модифицирование ванадием приводит к росту числа активных центров, опираясь только на данные температуропрограммируемого восстановления. Как коррелирует количество поглощенного водорода с числом активных центров в катализаторе?

6. Какой прогноз по межрегенерационному периоду для наиболее оптимального  $\text{Co}_6\text{Mo}_{11}/\text{Nb}_1\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатора в процессах гидроочистки смесового нефтяного сырья?

7. Какова относительная погрешность измерения степени гидродесульфуризации и остаточного содержания серы в гидрогенизате? Насколько правомерно рассуждать об увеличении степени гидродесульфуризации в рядах 97,6-98,0 % и 94,1-95,0 % приведенных на страницах 95-96 диссертации?

### **Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней**

#### **Соответствие диссертации п. 9 и п. 14 Положения о присуждении ученых степеней**

Диссертация написана автором самостоятельно, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку.

В диссертации приводятся сведения о практическом использовании полученных автором научных результатов.

Предложенные автором в диссертации новые научно обоснованные решения аргументированы и оценены по сравнению с другими известными решениями.

В диссертации имеются ссылки на авторов, источники заимствования материалов и отдельных результатов. Отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

В диссертации соискателем отмечается использование результатов научных работ, выполненных лично и в соавторстве, имеются ссылки на соавторов.


#### **Оценка диссертации в соответствии с требованиями п. 10 Положения о присуждении ученых степеней**

В целом диссертация Тимошкиной Виктории Владимировны является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение научной задачи,

имеющей существенное значение для нефтехимии – повышение эффективности процессов гидроочистки с использованием высокоэффективных нанесенных VMo (CoVMo) и NbMo (CoNbMo) сульфидных катализаторов.

Оппонируемая диссертационная работа обладает научной новизной и практической ценностью. По актуальности темы, объему и содержанию теоретических и экспериментальных исследований данная работа соответствует критериям, которым должна отвечать диссертация на соискание ученой степени кандидата наук, «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, а ее автор, Тимошкина Виктория Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент, ведущий научный сотрудник  
лаборатории сорбционных и каталитических процессов  
Химического института им. А.М. Бутлерова, ФГАОУ ВО  
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»,  
Доктор химических наук

 Светлана Робертовна Егорова

Егорова Светлана Робертовна – доктор химических наук  
по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ  
Диплом: серия ДНД № 012496, выдан 12.12.2018 г.  
420008, Россия, РТ, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18  
Телефон: +79178987803, e-mail: Segorova@rambler.ru

Дата составления отзыва 01.11.2023 г.

