

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук,
профессора Капустина Владимира Михайловича
на диссертационную работу Максимова Николая Михайловича
«Химические превращения компонентов тяжелых и остаточных нефтяных
фракций и продуктов их деструктивной переработки в присутствии
 $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.12 - «Нефтехимия»

1. Актуальность темы диссертации

Современное состояние нефтепереработки в РФ до недавнего времени во многом определялось наличием «сырьевого проклятия», когда нефтяные компании не были заинтересованы в развитии процессов глубокой переработки нефти с получением высококачественных нефтепродуктов. Драйверами развития в этом направлении стали с одной стороны ужесточающиеся требования к качеству моторных топлив, а с другой – необходимость развития собственных технологий для сохранения технологического суверенитета. Крупнейшие нефтяные и нефтегазовые компании сформировали данный тренд развития, начиная с 2011-2014 года. В это время активно начали разрабатываться технологии и катализаторы для процессов глубокой нефтепереработки. Не стал исключением и процесс гидроочистки, в особенности для тяжелых и остаточных видов сырья, продуктов процессов деструктивной переработки, которые в значительной степени пополнили сырьевой пул процессов гидроочистки бензиновых и дизельных фракций. Разработка и внедрение катализаторов показало, что создание более активных образцов позволяет не только получать более экологичные виды продукции, но и сокращать в значительной мере затраты энергоресурсов на НПЗ, а в контексте выбросов – снижать величину «углеродного следа», приходящегося на выпуск единицы продукции.

Таким образом, основными задачами каталитического блока исследований применительно к процессам гидроочистки на сегодняшний день является изучение качества сырьевых источников и их взаимосвязи с качеством продукции, разработка и исследование новых высокоактивных катализаторов, и формулирование научных основ подбора катализаторов и проведения процесса гидроочистки. Все перечисленные задачи рассматриваются и успешно решаются применительно к выбранным автором диссертации объектам исследования, что делает актуальность диссертационной работы Максимова Н.М. несомненной.

2. Научная новизна

Представленная на отзыв диссертационная работа имеет следующую научную новизну:

- для наиболее типичных представителей соединений серы и азота, а также ароматических углеводородов выполнены исследования на модельных смесях в присутствии сульфидных катализаторов гидроочистки, в качестве предшественников активной фазы которых использовались систематически ранее не исследованные ГПС и ГПК Мо и W. Для исследованных катализаторов найденные корреляционные зависимости вида «состав-свойство», приведена интерпретация полученных зависимостей.

- для ряда катализаторов с различным соотношением Мо/W изучено взаимное влияние компонентов смесового сырья, сделаны выводы относительно роли каждого компонента и его влияния на наблюдаемую каталитическую активность.

- для большого массива катализаторов проведены исследования морфологии и состава методами ПЭМ ВР и РФЭС, показано, что активность катализатора определяется не только морфологией и составом активной фазы, а так же количеством, способом введения и типом модификатора, зависит от состава сырья. Наблюдаемые явления объясняются с позиций предложенной концепции «коллективных донорно-акцепторных свойств».

- предложены составы активной фазы и выбраны характеристики носителей для приготовления катализаторов гидроочистки дизельных фракций, содержащих прямогонные дистилляты и продукты вторичных процессов, вакуумного газойля в смеси с тяжелым газойлем коксования и деасфальтизатором, рассмотрены варианты вовлечения продуктов коксования в процесс гидроочистки.

3. Практическая значимость работы

Составы катализаторов и процедуры их синтеза, использованные в работе, могут применяться при разработке технологий синтеза промышленных катализаторов гидроочистки. Сведения о кинетических особенностях протекания процесса гидроочистки могут быть использованы проектными институтами при проектировании установок гидроочистки.

Предложенные объяснения для найденных закономерностей изменения каталитических свойств от состава и текстурных характеристик носителя, состава и морфологии активной фазы могут быть использованы при дальнейшей разработке более активных и селективных катализаторов гидроочистки.

Литературный обзор и результаты исследований различных видов сырья могут использоваться в качестве справочного материала при обучении студентов по направлению «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».

4. Обоснованность и достоверность научных положений диссертационной работы

В диссертации Максимова Н.М. наблюдается четко выстроенная логическая последовательность: от постановки цели и задач исследований, в результате анализа мирового опыта синтеза и исследований катализаторов гидроочистки, к собственным разработкам и исследованиям катализаторов на основе новых предшественников активной фазы и их сочетаний с модификаторами катализаторов и сырьевых систем на основе модельных соединений и промышленно доступных продуктов процессов нефтепереработки. Для каждого проведенного опыта проводится методичное сравнение с другими результатами, как самого автора, так и известными из российской и зарубежной научной литературы.

Достоверность результатов работы обеспечена применением современных физико-химических методов исследования органических и неорганических соединений, оценкой адекватности полученных результатов исследований с привлечением теории ошибок. Достоверность работы так же подтверждается наличием публикаций в соответствии со списком ВАК (33 статьи), а также изобретений (17 патентов).

Обоснованность полученных выводов определяется использованием общенаучных методов при обработке материалов: анализа, синтеза, метода сравнения и аналогий.

5. Общая оценка содержания диссертации

Диссертация изложена на 412 страницах, включает введение, семь глав, заключение, список сокращений и условных обозначений, список использованной литературы, содержащий 654 наименования.

Введение отражает актуальность и степень разработанности темы исследования, содержит цель и задачи, основные научные результаты и их практическую значимость. Также представлены основные теоретические и практические результаты, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой обзор научно-технической литературы, включающий всесторонний анализ современного состояния исследований химии и технологии процесса гидроочистки, состава, свойств, приемов повышения активности катализаторов гидроочистки, рассмотрены особенности проведения исследований на тяжелом нефтяном сырье.

На основе литературных данных автором проводится сопоставление различных видов нефтяного сырья, подробно рассматриваются свойства отдельных классов соединений, их реакционная способность. В обзоре автором детально рассмотрены структура активной фазы катализаторов гидроочистки и способы повышения ее активности. Значительное внимание уделено взаимному влиянию различных классов органических соединений при глубоком протекании реакций на сульфидных катализаторах

гидроочистки. Автор обращает внимание на необходимость комплексного рассмотрения пары «катализатор-сырье», как с точки зрения состава катализатора, так и с точки зрения состава сырья. Данный подход сохраняется на протяжении всей диссертационной работы.

Описанные приемы повышения активности включают как промышленно апробированные, так и лабораторные методы вплоть до приемов «молекулярной» или «атомарной сборки» активной фазы. Автор анализирует существующие методы и выбирает наиболее технологически обоснованные, которые использует при синтезе катализаторов в дальнейшей работе.

По итогам литературного обзора автор формулирует задачи исследования.

Во второй главе изложены принципы выбора объектов исследования, описаны методы синтеза и анализа объектов исследования. Охарактеризованы реактивы, использованные для исследования. Приведены описания лабораторных импульсной и проточных установок под давлением водорода. Приводится краткая характеристика физико-химических методов анализа с указанием марок оборудования.

Третья глава посвящена исследованиям катализаторов на основе ГПС и ГПК на модельных системах. В первом разделе охарактеризованы синтезированные ГПС и ГПК с различными гетероатомами, которые будут использованы в качестве предшественников активной фазы в синтезе катализаторов. Второй раздел посвящен обсуждению результатов каталитических испытаний синтезированных катализаторов. В третьем разделе автор рассматривает результаты выбора предшественников активной фазы, состава носителя и пропиточного раствора, обосновывает наилучший вариант. Четвертый раздел посвящен анализу результатов модифицирования катализаторов бором, фосфором и борофосфатом. В разделах 5-9 подробно анализируются результаты испытаний Ni-Mo-W катализаторов в процессах превращения модельного сырья, детально обсуждается взаимное влияние компонентов их роль в процессе межмолекулярного переноса водорода и ингибировании реакций гидродесульфурзации при различных температурах процесса.

Четвертая глава посвящена исследованию Ni-Mo-W катализаторов, модифицированных различным количеством оксида фосфора. Показана зависимость каталитической активности, как от морфологии, так и состава активной фазы. Выявлены корреляционные зависимости между константами скорости гидрирования и скорости реакции гидродесульфурзации. Сделано важное наблюдение о характере изменения каталитической активности образцов в реакциях ГДС и относительной величине энергии связи в группе S^{2-} , приводится интерпретация наблюдаемого явления автором. Проведен анализ влияния порядка, типа и концентрации модификатора-металла на каталитическую

активность образцов в реакции гидрогенолиза сераорганического соединения.

В пятой главе автор анализирует качество сырья процесса гидроочистки, рассматривает результаты процесса гидроочистки смесового сырья (прямогонная дизельная фракция в смеси с легким газойлем каталитического крекинга). Автор отмечает наличие тренда «электроотрицательность по Полингу - константа скорости реакции гидродесульфуризации», он рассматривает и обсуждает причины существенного влияния гетероатома на активность синтезированных и испытанных катализаторов, делает предположения о роли гетероатома в процессе катализа. Разделы четвертый и пятый посвящены исследованию вопросов вовлечения в гидроочистку продуктов каталитического крекинга и коксования, выбору оптимальных условий процесса и состава смесового сырья.

Шестая глава посвящена исследованию гидроочистки вакуумного газойля в смеси с деасфальтизатором и/или тяжелым газойлем замедленного коксования: рассматривается влияние пористой структуры (первый раздел), соотношения M_o/W (второй раздел), предложены кинетические модели для описания процессов гидродесульфуризации и гидродеазотирования (третий раздел), исследовано влияние модифицирования оксидом фосфора носителя (четвертый раздел), в пятом разделе выполнены сравнительные испытания лучших лабораторных образцов и промышленного образца катализатора гидроочистки.

В седьмой главе автор приводит оригинальную концепцию «коллективных донорно-акцепторных свойств» катализаторов гидроочистки. Глава включает пять разделов, посвященных соответственно предпосылкам концепции, влиянию химического состава катализатора на донорно-акцепторные свойства сульфидной фазы, управлению донорно-акцепторными свойствами сульфидной фазы, основным положениям концепции и приложениям концепции. Автором приводится интерпретация широко ранее известных научных фактов о катализаторах гидроочистки и новых явлений, обнаруженных в процессе выполнения диссертационной работы. Неизменным является многоплановое обсуждение наблюдаемых явлений с привлечением широкого спектра собственных, изложенных в диссертации, и литературных данных.

В заключении автор формулирует основные результаты проделанной работы.

По результатам диссертационного исследования опубликовано 33 статьи (по перечню ВАК и индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science), 3 монография, получено 17 патентов РФ на изобретения. Основные научные результаты работы были представлены на международных и российских научных конференциях.

6. Вопросы и замечания

1. На стр. 282-283 диссертации автор приводит результаты процесса гидроочистки смесевой дизельной фракции, включающей разные соотношения прямогонной дизельной фракции и легкого газойля каталитического крекинга. Возможно ли другое квалифицированное использование гидрогенизаторов, полученных, например, в более мягких условиях?

2. В главе 6 автор исследует процесс гидроочистки смесового сырья, включающего вакуумный газойль, деасфальтизат и тяжелый газойль коксования. Необходимо обосновать выбор соотношений данных компонентов.

3. При оценке эффективности предлагаемых катализаторов возникает вопрос по переходу от лабораторного к промышленному реактору. Следует прокомментировать, как изменится температура процесса при осуществлении такого перехода.

4. Оценивалась ли себестоимость предложенных катализаторов, насколько существенно она отличается от существующих промышленных образцов?

Приведенные замечания не снижают научную и практическую ценность работы. Замечания носят рекомендательный характер и не снижают значимость работы и существенный вклад автора в изучение химии и развитие научных основ катализа процесса гидроочистки.

Заключение

Диссертация Максимова Николая Михайловича - «Химические превращения компонентов тяжелых и остаточных нефтяных фракций и продуктов их деструктивной переработки в присутствии $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов» является самостоятельной завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложено решение научной проблемы, заключающееся в изучении роли гетероатомных компонентов нефти в реакциях гидрогенолиза и гидрирования и разработке научных основ синтеза катализаторов процесса гидроочистки тяжелых и остаточных нефтяных фракций и продуктов их деструктивной переработки. Практическое применение результатов исследования вносит значительный вклад в развитие нефтеперерабатывающей промышленности.

Автореферат в полной мере соответствует основному содержанию работы.

Диссертация соответствует всем критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (изменениям и дополнениям), которым должны отвечать основные положения, предъявляемые к докторским диссертациям, а ее автор, Максимов Николай Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по

специальности 1.4.12. «Нефтехимия».

Официальный оппонент:

Заведующий кафедрой «Технология 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 (2.6.12, до 04.06.2021 - 05.17.07 - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), профессор

Капустин Владимир Михайлович

Дата составления: «__» _____ 2022 г.

Контактная информация:

Капустин Владимир Михайлович

Полное название организации: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

Почтовый адрес: 119991 , г. Москва, Ленинский пр-т, д. 65, к. 1

Телефон: +7(499)507-85-98

Электронная почта: kafedratpn@gubkin.ru

Подпись В.М. Капустина заверяю



Ю.Е. Ширяев