

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Одним из основных трендов производства моторных топлив в настоящее время являются нарастающие требования к их экологической составляющей, в то время как в переработку вовлекается нефтяное сырье ухудшенного качества, а также добавляется сырье вторичного происхождения и остаточное сырье. Высокое содержание гетероатомных органических соединений в таком сырье требует разработки и применения новых эффективных катализаторов гидроочистки. В настоящее время на российских НПЗ для этих целей применяются, в основном, зарубежные катализаторы. Разработка и постановка на производства эффективных отечественных катализаторов для переработки сложного сырья в ценные продукты, в экологически чистые моторные топлива и в масла, безусловно, заслуживают большого внимания. В этой связи задачи, поставленные в диссертационной работе, безусловно, являются актуальными.

В соответствии с поставленной целью и для решения обозначенных в работе задач автор использовал комплексный подход, заключающийся в приготовлении катализаторов путем варьирования химического состава, исходных компонентов и модификаторов и условий их приготовления, изучении их физико-химических свойств, в оценке каталитической активности, кинетических особенностей с определением констант скорости основных реакций гидроочистки. Проведены исследования с использованием модельного сырья, с использованием тяжелых и остаточных нефтяных фракций. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и списка литературных источников, включающего 654

наименования. Материал работы изложен на 412 страницах машинописного текста, содержит 100 таблиц и 103 рисунка.

Во введении показана роль процессов гидроочистки нефтяных фракций, дано обоснование актуальности, новизны и практической значимости работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе представлены литературные данные о содержании в нефтяных фракциях серосодержащих, азотсодержащих и кислородсодержащих соединений. Рассмотрены механизмы реакций гидрогенолиза этих соединений на сложных сульфидных катализаторах. Рассмотрены требования к качеству фракций, прошедших гидроочистку, роль межмолекулярного переноса водорода и его влияние. Подробно представлены модели активной фазы: «монослойной» модели, сульфидной фазы, интеркаляционной модели, модели «Co-Mo-S» фазы, модели СБСМ.

Рассмотрены структура и свойства активной фазы катализаторов и пути повышения каталитической активности гидроочистки. Сделано заключение и поставлены задачи исследования.

Во второй главе приведены методы синтеза сложных $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\text{Al}_2\text{O}_3$ оксидных и сульфидных катализаторов – выбраны исходные соединения, исследованы параметры постадийной пропитки из водных растворов с промежуточной сушкой, пропитки из совместного раствора активных компонентов, пропитки из водного раствора гетерополиоксидов (ГПО). Отработаны приемы сульфидирования катализаторов с использованием дитретбутилполисульфида, сероводорода, диметилдисульфида, их смесей с дизельной фракцией (ДФ).

Оценка каталитических свойств проводилась с использованием реакций:

- гидрогенолиза тиофена, дибензотиофена,
- гидрирования фенантрена

- в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции (ПДФ) и ее смесей с продуктами коксования, легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК)

- в процессе гидроочистки дизельной фракции (ДФ) и вакуумного газойля (ВГ) и их смесей с продуктами коксования.

В третьей главе диссертационной работы содержатся результаты исследования $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции гидрогенолиза с использованием модельных соединений тиофена (Т), бензотиофена (БТ), дибензотиофена (ДБТ), хинолина (ХИН), акридина и в реакции гидрирования нафталина и фенантрена (ФЕН). В качестве соединений предшественников активной фазы для приготовления катализаторов выбраны гетерополикислоты (ГПК) или их аммонийные соли (ГПС). Идентификация синтезированных ГПК и ГПС в работе была проведена с использованием комплекса методов физико-химического анализа – сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), методов ДТА-ТГА. Большинство синтезированных ГПК (ГПС) имело структуру Кеггина.

В реакции гидрогенолиза тиофена наибольшая активность установлена для катализаторов $\text{Co}_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленных с использованием ГПС, что объяснено особенностями синтеза катализаторов, т.к. при использовании ГПК возможны реакции обмена лигандной сферы гетерополикислоты на атомы алюминия с образованием соединений с низкой активностью.

По результатам проведения экспериментов при гидроочистке с использованием ДБТ, ДМДС, хинолина и фенантрена, как модельных веществ средних нефтяных фракций, найдены константы скорости реакции гидрогенолиза в присутствии $\text{Co}_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что более высокая скорость реакции наблюдается в присутствии модификатора фосфора, однако при введении в катализатор бора выше селективность в отношении маршрута реакции гидрирования. При использовании смесей из

ДБТ, ДМДС, хинолина и фенантрена установлена степень взаимного влияния компонентов смесей. Показано, что добавки хинолина в реакционную смесь ингибируют реакции гидродесульфуризации и снижают скорость гидроочистки при модифицировании как фосфором, так и бором. Влияние фенантрена на протекание реакции гидродесульфуризации смеси ДБТ+ХИН+ФЕН объяснено конкурентной адсорбцией полиароматических соединений на центрах гидрирования.

В диссертационной работе приготовлены и исследованы сульфидные катализаторы на основе вольфрама, промотированные молибденом и никелем. Катализаторы готовили с использованием фосфорномолибденовой гетерополиоксидной кислоты PMo_{12} -ГПК и фосфорновольфрамовой гетерополиоксидной кислоты PW_{12} -ГПК. Отметим, что сведений по влиянию мольного отношения Mo/W на степень сульфидирования активных компонентов, морфологию активной поверхности, физико-химические характеристики и на каталитическую активность в литературе крайне мало.

В четвертой главе проведены исследования по влиянию состава и порядка введения активных компонентов на морфологию активной фазы катализаторов $\text{Ni}_6\text{-Mo}_n\text{W}_{12-n}/\text{X}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и их активность в реакциях гидрогенолиза и гидрирования компонентов модельных смесей. Установлено влияние на активность как мольного отношения Mo:W , так и количества модификатора. Для исследованных каталитических систем наблюдаются эффекты как ингибирования реакций гидродесульфуризации, так и их промотирования, которые происходят при введении в систему хинолина и нафталина. Причем реакции гидрирования и гидродесульфуризации могут протекать на одних и тех же (или близких по природе) активных центрах.

При введении фосфора происходит его взаимодействие (связывание) с носителем, что проявляется в увеличении числа слоев в упаковках активной фазы и их длины с ростом содержания фосфора в катализаторе.

Проведен выбор состава и способа синтеза цинксодержащего катализатора для гидрооблагораживания масляного сырья. При этом важен

порядок введения модификатора и стадий промежуточных термообработок катализатора.

В пятой главе содержатся результаты исследований реакций гидроочистки с использованием реального сырья – прямогонных дизельных и вакуумных фракций, дистиллятов замедленного коксования. Исследование скорости и селективности конкурирующих реакций гидроочистки для катализаторов $\text{Co}_6\text{-XMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показало, что соотношение констант реакций гидродесульфуризации и гидродеароматизации $\ln k_{\text{ГДС}}/\ln k_{\text{ГДА}}$, которое характеризует селективность процесса, растет с повышением температуры для всех катализаторов, кроме катализаторов с $\text{X}=\text{P}, \text{Zn}$.

При введении в состав катализаторов $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}_{12}/\text{X}/\text{Al}_2\text{O}_3$ гетероатомов с $\text{X}=\text{V}, \text{P}, \text{V}, \text{Sn}, \text{Zn}$ не установлено прямого влияния на основные реакции гидроочистки. В тоже время природа гетероатома оказывает существенное влияние на геометрические характеристики активной фазы катализаторов.

Подобраны условия вовлечения в переработку прямогонных дизельных фракций легкого газойля каталитического крекинга с получением гидрогенизата с цетановым числом 54, в котором содержание серы менее 10 ppm. При гидроочистке смеси прямогонной дизельной фракции с бензином процесса замедленного коксования с использованием разработанных катализаторов содержание серы в гидроочищенном бензине составило 270 ppm, что соответствует содержанию серы в прямогонной бензиновой фракции и дает возможность направлять гидроочищенный бензин замедленного коксования на смешение с прямогонным бензином для установок каталитического риформинга.

Шестая глава диссертационной работы содержит результаты исследования реакций гидрогенолиза и гидрирования компонентов тяжелых и остаточных нефтяных фракций с применением разработанных катализаторов гидроочистки. Исследовано влияние пористой структуры

носителей и катализаторов на морфологию сульфидной фазы и результаты гидроочистки.

По итогам исследований установлено, что активность катализатора $\text{Ni}_6\text{Mo}_4\text{W}_8$ в реакциях гидродесульфуризации и гидрирования полициклических ароматических компонентов в нефтяных фракциях не уступает промышленному образцу. При исследовании влияния пористой структуры катализаторов $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ найден интервал эффективных размеров пор 60-70 Å, позволяющий синтезировать наиболее активные образцы катализаторов для гидроочистки вакуумного газойля.

Разработанный в диссертационной работе $\text{NiMoW}/\text{P-Al}_2\text{O}_3$ катализатор позволяет проводить гидроочистку вакуумного газойля с добавлением тяжелого газойля коксования до содержания серы в гидрогенизате менее 800 ppm и менее 200 ppm при сравнительно низких температурах 370 и 390 °C соответственно.

В седьмой главе предложена концепция «коллективных донорно-акцепторных свойств», в основе которой лежит предположение об электроно-дефицитном характере активной фазы и его изменении в результате введения модификаторов и воздействия реакционной среды. Влияние передается при непосредственном контакте или опосредовано через носитель. В зависимости от способа введения модификатора можно изменять каталитические свойства катализаторов процессов гидроподготовки.

Научная новизна исследования состоит в разработке новых способов получения эффективных катализаторов для гидроочистки (гидроподготовки) прямогонных фракций нефтяного сырья и фракций вторичного происхождения, в том числе тяжелых нефтяных фракций и продуктов вторичной переработки с большим содержанием серо-, азот- и кислородсодержащих компонентов. Установлена взаимосвязь активности катализаторов с морфологией, типом и количеством модификаторов, с энергией связи в соединениях элементов активной фазы.

Предложены объяснения взаимного промотирования и ингибирования в реакциях гидрогенолиза и гидрирования. При введении в состав $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\text{Al}_2\text{O}_3$ гетероатомов $\text{X}=\text{B}, \text{Si}, \text{P}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Sn}, \text{Zn}, \text{Sb}, \text{Ce}$ установлена тенденция к снижению константы скорости реакции гидродесульфуризации ($\ln K_{\text{ГДС}}$) с ростом электроотрицательности гетероатома X.

Проведен расчет геометрических параметров частиц активной фазы $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, в результате которого установлено, что средняя длина слоев сульфидной фазы и число слоев определяются, в том числе, природой гетероатома и его количеством.

Установлены характеристики пористой структуры для максимальной степени гидроочистки тяжелых газойлевых фракций (вакуумный газойль) при минимальной закоксованности катализаторов.

Значимость результатов диссертации для практики заключается в получении данных, которые могут быть использованы при разработке катализаторов для технологий переработки нефтяного сырья утяжеленного состава, в том числе с вовлечением остаточных продуктов переработки с большим содержанием серо-, азот- и кислородсодержащих компонентов, в компоненты современных моторных топлив и другие ценные продукты.

При ознакомлении с результатами работы, изложенными в диссертации, возникли некоторые вопросы и замечания.

1. Отсутствуют данные о гранулометрическом составе, механической прочности, насыпной плотности и других важнейших для практического применения эксплуатационных характеристик разработанных катализаторов.
2. Не всегда можно понять с каким зарубежным аналогом проводится сравнение катализаторов.
3. Не ясно, в каком объеме и были ли ресурсные испытания? На каком сырье, при каких условиях?
4. Каковы критерии выбора именно этих модификаторов (например, стр.270) и в таком количестве?

5. На стр. 221 - роль носителя в межмолекулярном переносе водорода была бы более убедительна с данными изотопного обмена.
6. К сожалению, диссертация не лишена мелких замечаний – пропущенные запятые, слова, интервалы и др.

Высказанные замечания не затрагивают основных выводов и положений диссертационной работы. Работа характеризуется внутренним единством и представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне в актуальной области катализа. Установлены и системно изучены закономерности формирования и природа каталитической активности практически важных катализаторов для нефтепереработки. Надежность полученных результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов исследования и подтверждена представительными данными каталитических измерений с применением модельного сырья и реальных нефтяных фракций.

В работе Н.М. Максимова решена задача создания и научного обоснования основ конструирования катализаторов для базовых процессов нефтепереработки, в том числе для процессов углубленной переработки с вовлечением тяжелого и остаточного сырья. Все это позволяет квалифицировать работу как новое научное достижение в области научных основ приготовления катализаторов, разработка и применение которых решает важнейшую техническую и экономическую задачу страны в обеспечении производства ценными продуктами переработки нефти.

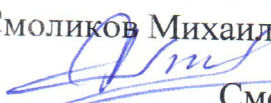
Основные результаты диссертации представлены в трех монографиях, опубликованы 33 статьи в рецензируемых изданиях, 17 патентов, а также 20 тезисов докладов.

Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы. Диссертация соответствует заявленной специальности 1.4.12 – Нефтехимия. Диссертационная работа выполнена в полном объеме и отвечает требованиям п.9 «Положения о присуждения ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации

№842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор Максимов Н.М. заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

Ведущий научный сотрудник Отдела каталитических процессов Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал)

Доктор химических наук (специальность 2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ) Смоликов Михаил Дмитриевич.


Смоликов М.Д.

Подпись Смоликова Михаила Дмитриевича заверяю

Ученый секретарь ЦНХТ ИК СО РАН, к.х.н.


Сырьева А.В.

Дата составления отзыва: 25.08.2022 г.

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал),

644040, г.Омск, ул.Нефтезаводская, д. 54

Тел. +7(3812) 67-33-32

E-mail: direct@ihcp.ru