

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Генеральный директор  
Общества с ограниченной ответственностью «Объединенный центр исследований и разработок»  
(ООО «РН-ЦИР»)



Д.Т.И. К.Б. Рудяк  
\_\_\_\_\_ 2022 г.

**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ  
ООО «Объединенный центр исследований и разработок»**

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»  
на соискание ученой степени доктора химических наук  
по специальности 1.4.12 - «Нефтехимия»  
в диссертационный совет 24.2.377.03 при  
Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении  
высшего образования  
«Самарский государственный технический университет»

**Актуальность исследования**

Развитие процесса гидроочистки в последние годы связано преимущественно с разработкой современных высокоактивных катализаторов. Наряду с ужесточением процесса с целью получения более экологичных продуктов существует тенденция ухудшения качества сырья, что обусловлено с одной стороны ухудшением качества нефтей, а с другой – планомерным увеличением глубины переработки нефти и, как следствие, необходимостью гидрооблагораживания в составе сырья процесса гидроочистки продуктов термических и термокаталитических процессов. Данные компоненты в составе сырья установок гидроочистки требуют еще более активных катализаторов процесса, а так же исследования влияния этих компонентов на результаты процесса гидроочистки. Изучение химизма процесса гидроочистки и каталитических

аспектов его проведения может быть осуществлено только при комплексном рассмотрении свойств системы «сырье-катализатор».

Разработка современных высокоактивных катализаторов является критически важным направлением развития нефтепереработки в РФ, что подтверждается трендом, существующим несколько последних лет: крупные компании, такие как ПАО «НК «Роснефть», ПАО «Газпром нефть» активно занимаются разработкой каталитических систем и процессов гидроочистки на их основе. Такая ситуация обусловлена как существенным ростом потребностей в катализаторах гидроочистки, так и санкционным давлением, оказываемым иностранными производителями катализаторов.

Два перечисленных аспекта существования и развития процесса гидроочистки в РФ позволяют заключить, что исследования химии и катализаторов процесса гидроочистки, разработка новых высокоактивных образцов, обобщение сведений по процессу и формирование научных основ синтеза и эксплуатации катализаторов в процессе гидроочистки, несомненно, являются актуальными, что и обуславливает актуальность исследования, проведенного в диссертации Максимова Н.М.

### **Общая характеристика работы**

Диссертация Максимова Николая Михайловича выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет».

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы, общий объем диссертации – 412 страниц, библиографический список литературы включает 654 наименования. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к оформлению диссертационных работ.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены научная новизна и практическая значимость результатов, указана их апробация. Сформулированы цель и задачи исследований.

В **первой главе** представлен обзор литературы по тематике исследования. Обзор литературы состоит из шести основных разделов, в которых представлены сведения о составе и физико-химических характеристиках нефтя-

ных фракций, механизме реакций гидрогенолиза и гидрирования, требованиях, предъявляемых к продуктам процесса гидроочистки, рассмотрены модели активной фазы катализаторов гидроочистки, приведены сведения о стадиях формирования активной фазы и их влиянии на активность катализаторов гидроочистки, рассмотрены способы увеличения активности катализаторов гидроочистки и особенности проведения каталитических исследований на тяжелых нефтяных фракциях.

Во второй главе описаны методики, использованные для анализа сырья и катализаторов процесса, процедуры синтеза предшественников активной фазы, сульфидирования катализаторов гидроочистки и испытаний каталитической активности.

Третья глава посвящена обсуждению результатов синтеза ряда ГПС и ГПК и их использованию в качестве предшественников активной фазы катализаторов, рассмотрены превращения модельных соединений на синтезированных образцах как в условиях импульсной микрокаталитической установки, так и при проведении испытаний в условиях микропроточной установки под давлением водорода. Приводятся данные по испытаниям АКМ образцов, модифицированных бором и/или фосфором. Проведено исследование ряда модельных систем с целью выявления взаимного влияния модельных соединений в процессе химических превращений на АНМВ катализаторах, а также носители катализатора. На основании проведенных экспериментов выбраны наиболее активные образцы, показано взаимное влияние хинолина и нафталина, хинолина и фенантрена в процессе гидроочистки. В зависимости от температуры, при которой поведился процесс, показано различное влияние хинолина как ингибитора реакции ГДС или ее промотора. Показана принципиальная возможность протекания реакции межмолекулярного переноса водорода гидрированными формами азоторганических соединений.

В четвертой главе выполнено сравнение активностей и физико-химических характеристик АНМВ катализаторов, приготовленных с различными соотношениями Mo/W и различным количеством фосфора или цинка в составе катализатора. Для образцов, модифицированных цинком, выполнено варьирование порядка введения модификатора. Проведены исследования морфологии и состава активной фазы синтезированных катализаторов. Пока-

зано наличие корреляций между активностью в реакциях гидродесульфурзации дибензотиофена и гидрирования нафталина. Методом РФЭС найдены значения максимумов энергии групп S(2-), показано, что смещение максимума энергии относительно нулевого положения (образец, не модифицированный дополнительным количеством фосфора) в зависимости от количества вводимого модификатора описывается кривой, аналогичной аппроксимирующей кривой каталитической активности. Сделано предположение о влиянии модификатора на донорно-акцепторные свойства сульфидной фазы. Варьирование порядка введения модификатора в случае серий АНМВ катализаторов позволило сделать вывод о влиянии порядка введения модификатора на каталитическую активность катализатора гидроочистки.

В пятой главе представлены результаты исследований качества средних нефтяных дистиллятов, испытаний АКМ катализаторов, приготовленных с использованием различных ГПК и АНМВ катализаторов с различными соотношениями Mo/W в процессах гидроочистки средних нефтяных дистиллятов, содержащих в своем составе как прямогонную дизельную фракцию, так легкие газойли каталитического крекинга и/или замедленного коксования. Рассмотрены зависимости типа «активность-свойство гетероатома», показано, что для АКМ катализаторов существует тенденция снижения активности катализатора в реакциях ГДС с ростом электроотрицательности гетероатома. Наблюдаемый тренд обсуждается с точки зрения донорно-акцепторных свойств сульфидной фазы. Рассмотрены и обсуждены результаты процессов гидроочистки смесей прямогонной дизельной фракции с легким газойлем каталитического крекинга, легким газойлем и бензином процесса замедленного коксования. Наблюдаемые зависимости обсуждены с точки зрения взаимного влияния компонентов.

В шестой главе описаны результаты исследования процесса гидроочистки на АНМВ катализаторах различного состава тяжелого нефтяного сырья, включающего вакуумные газойли, деасфальтизат, тяжелый газойль замедленного коксования. Исследование влияния пористой структуры катализаторов на результаты процесса гидроочистки тяжелого нефтяного сырья показало, что существует оптимальная пористая структура катализаторов гидроочистки, что обуславливается с одной стороны существованием диффу-

зионных ограничений, а с другой стороны – эффектами инбирования в случае полной доступности внутренней поверхности катализаторов для всех компонентов тяжелого нефтяного сырья. Проведены кинетические исследования процесса гидроочистки тяжелого нефтяного сырья. Предложены составы катализаторов для проведения глубокой гидроочистки вакуумного газойля в смеси с тяжелым газойлем замедленного коксования, деасфальтизатором и тяжелым газойлем замедленного коксования. Результаты испытаний показали, что на синтезированных катализаторах возможно получение глубоко гидроочищенного сырья, отвечающего требованиям, предъявляемым к сырью установок каталитического крекинга с лифт-реактором и форсированным кипящим слоем.

В **седьмой главе** рассмотрены предпосылки создания концепции коллективных донорно-акцепторных свойств, обобщены и обсуждаются явления, обнаруженные в работе, и сведения, представленные в литературе, обсуждаются приемы управления донорно-акцепторными свойствами сульфидной фазы и практические приложения предлагаемой концепции. Рассмотрено влияние состава катализатора на его каталитическую активность, рассматривается и объясняется влияние типа гетероатома (металл или неметалл) и его положения (в составе сульфидной фазы или в составе носителя) на изменение донорно-акцепторных свойств сульфидной фазы, и, как следствие, на ее каталитическую активность. Обсуждается роль ингибиторов реакций гидроочистки с точки зрения динамического характера их адсорбции и модифицирования поверхности носителя катализатора гидроочистки. Глава завершается перечнем выводов и практических рекомендаций по выбору и синтезу катализаторов гидроочистки.

Четко поставлены задачи исследования и структурно-содержательно оформлены выводы по проделанной работе. Показана высокая результативность проведенного исследования и его значимость для практического применения. Содержание диссертации полностью соответствует содержанию автореферата и опубликованных работ. Тема диссертации соответствует научной специальности 1.4.12 - «Нефтехимия».

## Основные научные результаты и оценка их новизны

В диссертации, на основе проведенных исследований, получены следующие результаты, обладающие научной новизной и практической значимостью.

### Научная новизна:

Проведены исследования реакции гидрогенолиза тиофена, бензотиофена, дибензотиофена, хинолина, гидрирования нафталина, антрацена в присутствии сульфидных  $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, где  $\text{X} = \text{B}(\text{III}), \text{Si}(\text{IV}), \text{P}(\text{V}), \text{V}(\text{V}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Ge}(\text{IV}), \text{Zr}(\text{IV}), \text{Sb}(\text{V})$ . Установлена зависимость активности катализатора в перечисленных реакциях от типа и количества модификатора, порядка его введения. Для части рассмотренных систем показана зависимость морфологии и энергий связи в соединениях элементов активной фазы от соотношения компонентов и количества модификатора. Найдены корреляционные зависимости между константами скоростей реакций гидрогенолиза и гидрирования.

Для отдельных систем сульфидных  $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов исследовано взаимное влияние компонентов модельных систем. Предложены объяснения наблюдаемым явлениям взаимного промотирования и ингибирования реакций гидрогенолиза и гидрирования.

Проведено исследование реакций гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений и гидрирования полициклических ароматических углеводородов средних и тяжелых нефтяных дистиллятов в присутствии сульфидных  $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов в зависимости от соединений – предшественников активной фазы ( $\text{X}=\text{B}, \text{Si}, \text{P}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Zn}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Ce}$ ), количества и типа модификатора. Для средних нефтяных дистиллятов показано, что существует тенденция снижения  $\ln k_{\text{ГДС}}$  с ростом электроотрицательности гетероатома  $\text{X}$  (если  $\text{X}$  – металл). Глубины протекания перечисленных реакций определяются природой гетероатома, количеством и способом введения модификатора.

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) проведено исследование морфологии активной фазы  $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, где  $\text{X} = \text{B}, \text{P}, \text{Zn}, \text{V}, \text{Sn}$ . Проведен

расчет геометрических параметров частиц активной фазы исследованных образцов. Показано, что средняя длина слоев сульфидной фазы и число слоев в упаковке при прочих равных условиях определяются природой гетероатома и количеством вводимого модификатора.

Для  $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов исследованы кинетические особенности протекания реакций гидрогенолиза серосодержащих и азотсодержащих соединений систем ПДФ-ЛГКК, ЛГКК, ВГ-ДА-ТГК.

Оценены значения технологических параметров для получения глубоко очищенного дизельного топлива путем гидроочистки смеси легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) и прямогонной дизельной фракции (ПДФ) на  $\text{Ni}_6\text{-Mo}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторах.

Для систем на основе тяжелых и остаточных видов сырья найдены зависимости содержания серы, азота и ПАУ в продуктах гидроочистки смесей, содержащих дистилляты замедленного коксования от их количества. Показано, что оптимальное количество модификатора (оксида фосфора), добавляемого в носитель  $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, зависит от фракционного и химического состава смесей дистиллятов, подвергаемых гидроочистке. Впервые установлено, что в случае модифицирования носителя оксидом фосфора при 2 % масс. наблюдается максимум каталитической активности в ГДС вакуумного газойля. Впервые найдены зависимости степени гидродесульфуризации и степени гидрирования ПАУ от содержания добавки модификатора (оксида фосфора), добавляемого в носитель катализаторов, при гидроочистке смесей тяжелых и средних дистиллятов.

Для катализаторов гидроочистки вакуумного газойля проведен выбор пористой структуры. Показано экстремальное изменение глубины протекания реакций ГДС и гидрирования ароматических углеводородов вакуумного газойля в зависимости от параметров пористой структуры катализаторов гидроочистки. Найдены характеристики пористой структуры катализатора, при использовании которого степень ГДС и гидрирования ПАУ при гидроочистке вакуумного газойля максимальна при минимальной степени закоксованности катализатора. Представлено объяснение наблюдаемым закономерностям.

### **Практическая значимость полученных результатов:**

Получен массив данных о кинетических особенностях гидрогенолиза серо и азотсодержащих соединений и гидрирования полициклических ароматических углеводородов средних и тяжелых нефтяных дистиллятов, остаточного сырья и продуктов их деструктивной переработки на сульфидных катализаторах  $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{X}=\text{B}, \text{Si}, \text{P}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Zn}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Ce}$ ). Полученные данные могут быть использованы при разработке катализаторов и технологий процессов глубокой гидроочистки нефтяных фракций. Разработаны составы и способы синтеза катализаторов глубокой гидроочистки прямогонной дизельной фракции и вакуумного газойля в смеси с продуктами процесса замедленного коксования и каталитического крекинга.

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений**

Обоснованность научных положений и достоверность результатов диссертации, выводов и заключения складываются из следующих составляющих: наличия детально проработанного литературного обзора, включающего как отечественные, так и иностранные публикации, четко и осознанно поставленной цели научной работы, использования современных экспериментальных методик, корректной обработки результатов экспериментов и соответствующей современному уровню знаний об объектах интерпретации полученных закономерностей.

Литературный обзор представлен 654 источниками, включающими 189 публикации в период 2011-2021 года и 465 опубликованных ранее. Объем и структура литературного обзора дают представление о современном состоянии исследований в области химии и технологии катализаторов и процесса гидроочистки нефтяного сырья различных типов. На основе литературного обзора четко и корректно сформулирована цель и обозначены задачи диссертационного исследования.

Решение поставленных задач автор работы осуществляет с использованием современных методов физико-химического анализа и стандартных процедур обработки полученных данных.



При проведении исследований в качестве стандартных использованы методы определения физико-химических свойств: плотности (ГОСТ 3900-85), йодного числа (ГОСТ 2070-82), фракционного состава (ГОСТ 2177-99), цетанового числа (ГОСТ 3122-67), коксового остатка (ГОСТ 32332-2013).

На современном прецизионном оборудовании выполнены следующие физико-химические анализы и измерения: определение содержания МАУ и ПАУ (Shimadzu Prominence, Shimadzu UV-1700), СЭМ (Jeol JSM-6360A), ИК-спектроскопия (Avatar 360 FTIR), рентгенофазовый анализ (ARLX'TRA), ДТА-ТГА (Q-1500, Netzsch STA 449F3), азотная порометрия (Quantochrome Autosorb-1), рентгенофлуоресцентный анализ (Shimadzu 800HS), эксперименты по ТПД, ТПВ (TPDRO 1100), РФЭС (Axis Ultra DLD), ПЭМ ВР (JEM-100CX, JEM-2010).

В качестве лабораторных методик использовались методики определения группового состава сернистых, определения содержания азота по Кьельдалю, формалитовая реакция, препаративные методики синтеза ГПК и ГПС, испытаний на импульсных и микропроточных установках.

Использование перечисленных методов физико-химического анализа и методик для определения свойств реагентов, продуктов реакции и исследуемых каталитических систем позволяет говорить о надежности полученных результатов.

Таким образом, результаты диссертационной работы Максимова Н.М. надежны, достоверны и выводы на их основе обоснованы.

Достоверность исследования также подтверждается опубликованными работами в зарубежной и центральной печати, выступлениями на международных и российских конференциях.

### **Значимость результатов, полученных в диссертации, для развития знаний в области нефтехимии**

1. Полученные в рамках работы результаты могут быть использованы при разработке катализаторов и технологий процессов глубокой гидроочистки нефтяных фракций.

2. Выявленные закономерности изменения каталитических свойств от состава и текстурных характеристик носителя, состава и морфологии

активной фазы могут быть использованы при дальнейшем совершенствовании приемов управления каталитическими свойствами катализаторов гидроочистки.

### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Результаты полученных исследований могут использоваться в ведущих научных организациях, таких как ИОХ РАН, ИНХС РАН, ООО «РН-ЦИР», ИХН СО РАН, а так же при разработке базовых проектов и проектов по реконструкции установок гидрокаталитических процессов на территории РФ.

Перспективной представляется тематика, связанная с разработкой математической модели, связывающей электрофизические характеристики катализатора (поверхностную проводимость, дзета-потенциал, значения ИЭТ, значения энергий связи в группах) с каталитической активностью в реакциях гидрогенолиза класса соединений.

Результаты диссертационной работы рекомендуется использовать на промышленных предприятиях, в проектных организациях, а также в учебном процессе при подготовке бакалавров, магистров и аспирантов по специальностям 04.06.01 «Химические науки. Нефтехимия», 18.03.01, 18.04.01, 18.06.01 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» в высших учебных заведениях РФ.

### **По работе имеются следующие замечания и вопросы:**

1. В выводах не приведены достигнутые количественные показатели каталитической активности исследуемых катализаторов; автор указывает лишь их качественные характеристики, например, «активность данного образца превосходит активность импортного катализатора» (вывод 10), «...мольное отношение  $Mo/W = 1:1$ , соответствующее максимальной степени ГДС и максимальной степени ГИДА ПАУ ВГ» (вывод 8). Это затрудняет оценку эффективности предлагаемых каталитических систем.
2. Чем обусловлен выбор температуры газофазного сульфидирования ( $500^{\circ}C$ ) для образцов в сериях, содержащих W?

3. Чем обусловлено возникновение пика на порограмме в области 30 Å для ряда катализаторов, синтезированных на образцах носителя с эффективным радиусом пор 60-100 Å?
4. Проводились ли исследования стабильности синтезированных катализаторов? Возможна ли их регенерация?
5. В тексте диссертации имеются неудачные формулировки, например, «...катализатор позволяет проводить гидроочистку ВГ в смеси с ТГК до содержания серы менее 800 млн<sup>-1</sup> при температурах выше 370 °С и менее 200 млн<sup>-1</sup> при температуре 390 °С» (вывод 10), в ряде случаев отсутствуют указания времени достижения обсуждаемых значений конверсий, не приводятся характеристики, при которых катализаторы гидроочистки признаются «отработанными».
6. В работе используется значительное количество аббревиатур, что затрудняет ее восприятие.

**Соответствие диссертационной работы и автореферата критериям присуждения ученых степеней**

Диссертационная работа Максимова Николая Михайловича на тему «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» соответствует паспорту научной специальности 1.4.12 - «Нефтехимия», химические науки:

- пункту 2. Термические, каталитические и плазмохимические превращения углеводородов нефти. Разработка научных основ процессов синтеза, изучение механизмов реакций, роли гетероатомных компонентов нефти в превращениях углеводородов, подбор катализаторов.
- пункту 4. Комплексная переработка нефти и природного газа: производство жидких топлив, масел, мономеров, синтез газа, полупродуктов и продуктов технического назначения (растворители, поверхностно-активные вещества, синтетические присадки и др.).

Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации. Автореферат оформлен в соответствии с установленными требованиями. По материалам диссертации опубликовано 3 монографии, 33

статьи в рецензируемых журналах, 17 патентов на изобретения РФ, 20 тезисов докладов.

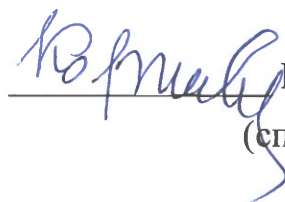
### Общая оценка диссертации

Диссертация Максимова Николая Михайловича на тему «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 законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему, соответствует Положению о присуждении ученых степеней, утвержденному постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. с изменениями, внесенными постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21.04.2016 г., в том числе пунктам 9-11, 13, 14. В работе представлены результаты исследования, совокупность которых можно расценивать как научное достижение в развитии методов гидрокаталитической переработки нефтяных дистиллятов.

Диссертация по своей актуальности, научной и практической значимости соответствует критериям, предъявляемым Положением о присуждении ученых степеней к докторским диссертациям, а ее автор – Максимов Николай Михайлович - заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.12 - «Нефтехимия».

Диссертация, автореферат и отзыв обсуждены и одобрены на заседании НТС ООО «РН-ЦИР» 15 июля 2022 г., протокол № 01.

Отзыв составил: д.х.н., профессор, главный научный сотрудник



Корнеева Галина Александровна  
(специальность 1.4.12 – Нефтехимия)

«15» июля 2022 г.

**Адрес:** 119333, г. Москва, Ленинский проспект, 55/1, стр.2.

**Телефон/факс:** +7(495)730-61-01

**E-mail:** research-centre@rn-rdc.ru

**Сайт:** <https://www.rosneft.ru>