

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Наранова Евгения Руслановича

на тему «**Микро-мезопористые никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы для гидродеароматизации дизельных фракций**»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.13 – нефтехимия, химические науки

В настоящее время вектор развития нефтеперерабатывающей промышленности России направлен на существенное увеличение глубины переработки нефти. Углеводородные фракции, полученные с помощью углубляющих процессов, характеризуются высоким содержанием сернистых и ароматических соединений и низким цетановым числом. Вкупе с увеличением доли тяжелых, высокосернистых нефтей необходимо облагораживание таких вторичных фракций с целью улучшения физико-химических и эксплуатационных характеристик конечных продуктов. Наличие полициклических ароматических углеводородов в таких фракциях свидетельствует о необходимости совместного решения проблемы по глубокому гидрообессериванию и гидрированию. Удаление указанных соединений обеспечивается использованием различных гидропроцессов, в том числе гидродеароматизацией. Катализаторами данных процессов являются, как правило, сульфиды переходных металлов, нанесенных на пористый носитель – оксид алюминия с добавками цеолитов. Одной из современных тенденций гетерогенного катализа является замещение цеолитов микро-мезопористыми материалами за счет более развитой удельной поверхности последних и отсутствием диффузионных ограничений, накладываемых на транспорт объемных молекул. Возможность применения подобных пористых систем в одном из крупнейших нефтеперерабатывающих процессов – гидрооблагораживании среднедистиллятных фракций – была исследована в работе Наранова Е.Р.

Таким образом, теоритическая и практическая актуальность диссертации не вызывает сомнений.

Структура диссертационной работы Наранова Е.Р. построена по традиционной схеме. Работа написана на 139 страницах машинописного текста и включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, основные результаты и выводы, а также список сокращений и список литературы (119 наименований).

Во введении автор обосновывает актуальность работы и выбор микро-мезопористых носителей в качестве перспективных кислотных компонентов катализаторов гидрирования.

Литературный обзор состоит из двух частей. В первой главе описаны современные гидропроцессы, направленные на улучшение качеств нефтяных фракций, а также приведены физико-химические и каталитические свойства сульфидных катализаторов с различными пористыми носителями. Вторая часть содержит сведения о подходах к синтезу микро-мезопористых материалов и их каталитических свойствах.

В экспериментальной части детально описаны методики приготовления носителей, катализаторов на их основе, методики проведения каталитических экспериментов, а также исследование носителей и катализаторов физико-химическими методами анализа. Комплекс современных методов, примененных для доказательства состава и структуры исследуемых образцов, достаточно широк, что подтверждает достоверность полученных результатов.

Четвертая глава, посвященная обсуждению всех полученных результатов, также состоит из двух основных частей. В первой части приводятся физико-химические свойства носителей, синтезированных по известным методикам, и катализаторов на их основе, а также результаты каталитических испытаний нанесенных сульфидных систем. Приводятся результаты гидродеароматизации фракции легкого газойля каталитического крекинга в проточном режиме на катализаторе NiW/ZSM-5/SBA-15(1)/ γ -

Al_2O_3 и на катализаторе сравнения – АГКД-400 (промышленный NiMo-катализатор гидрооблагораживания дизельных фракций). Каталитические эксперименты показали, что в присутствии NiW/ZSM-5/SBA-15(1)/ γ - Al_2O_3 удалось достичь снижения доли диароматических углеводородов в 1,7 раза по сравнению с промышленным катализатором АГКД-400. Автором отмечается высокая активность каталитических систем, содержащих микро-мезопористые материалы с высокой кислотностью и высокой удельной поверхностью. В данной главе была исследована возможность гидрирования тяжелых нефтяных остатков на синтезированных катализаторах, в результате чего оказалось, что в данном случае наибольшей каталитической активностью обладает катализатор на основе микро-мезопористого материала ZSM-5/SBA-15(2), обладающего большим средним диаметром пор (11,6 нм), но достаточно низкой кислотностью. Во второй части обсуждения результатов обоснован выбор двойного темплатного синтеза как оптимального метода получения носителей для сульфидных катализаторов гидрирования. Описывается синтез носителя типа ZSM-5/MCM-41(X) (X – время термостатирования MCM-41) по оригинальной методике с применением предварительной стабилизации мезопористой структуры. Полученный алюмосиликат обладает высокой степенью кристалличности и, как следствие, высокой кислотностью, при этом по результатам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота данный носитель является мезопористым. Никель-вольфрамовые катализаторы, содержащие данный материал, проявили высокую активность не только в гидрировании ароматических углеводородов и сернистых соединений, но и в реакции гидродециклизации, что говорит об их высоком потенциале в нефтеперерабатывающей промышленности. Тестирование катализатора NiW/ZSM-5/MCM-41(16)/ γ - Al_2O_3 в проточном режиме показало, что содержание диароматических углеводородов снизилось до 6,9 масс. %, а содержание сернистых соединений снизилось в 3 раза. Дополнительно были

изучены ключевые процессы приготовления катализаторов – пропитка носителя и сульфидирование оксидной формы катализатора.

В заключительной главе автор приводит основные результаты и выводы проделанной работы.

По тексту диссертации можно сделать следующие замечания:

1. В обзоре литературы следовало больше внимания уделить промышленным термогидрокаталитическим процессам и используемым в них катализаторам.
2. Следовало более подробно изучить влияние количества катализатора в замкнутых системах. В диссертации приведено три различных навески катализатора для разных субстратов (модельные смеси, метилнафталиновая фракция, нефтешламы), но не приведено влияние варьирования навески катализатора на глубину гидрирования.
3. В экспериментах по гидродеароматизации фракции легкого газойля каталитического крекинга в проточном режиме не были проведены эксперименты по установлению стабильности работы катализатора.

Приведенные замечания не оказывают влияния на общую положительную оценку работы, а указанные замечания носят рекомендательный характер и не меняют представление о результатах работы и их научной и практической значимости.

Диссертация написана ясно, хорошим русским языком, практически без опечаток в соответствии с требованиями ВАК. Автореферат диссертации и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации и достаточно полно отражают его.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком уровне. Полученные результаты вносят заметный вклад в развитие новых каталитических систем на основе микро-мезопористых материалов.

На основании вышеизложенного считаю, что по своей актуальности, степени обоснованности научных результатов, их достоверности и научной новизне диссертация Наранова Евгения Руслановича «Микро-мезопористые никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы для гидродеароматизации дизельных фракций» несомненно удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Наранов Евгений Русланович, заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия, химические науки.

Заместитель генерального директора

Хавкин Всеволод Артурович

ОАО «ВНИИ НП»,

доктор технических наук

по специальности 05.17.07 –

химическая технология топлива и

высокоэнергетических веществ,

профессор



Хавкин В. А.

10 ноября 2016 г.

Открытое Акционерное Общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»

111116, г. Москва, Авиамоторная улица, д. 6; тел. +7-495-787-48-87

info@vniinp.ru, khavkin@vniinp.ru, <http://www.vniinp.ru>

Подпись д.т.н. Хавкина В.А. заверяю

Генеральный директор ОАО «ВНИИ НП»



Овчинников К.А.

В диссертационный совет Д 501.001.97
при федеральном государственном бюджетном
образовательном учреждении высшего
образования «Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова»
от Хавкина Всеволода Артуровича

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Наранова Евгения Руслановича на тему “Микро-мезопористые никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы для гидродеароматизации дизельных фракций” представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 — нефтехимия.

О себе сообщаю следующие сведения:

1. Хавкин Всеволод Артурович, гражданин РФ.
2. Доктор технических наук (05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), профессор, академик РАЕН.
3. ОАО «Всероссийский Научно-Исследовательский Институт по Переработке Нефти»
4. Адрес места работы:
111116, г.Москва, ул. Авиамоторная, д. 6, Тел: +7 495 361-53-60
khavkinVA@vniinp.ru, <http://vniinp.ru>
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации за последние 5 лет:
 - Хавкин В.А., Гуляева Л.А. «Облагораживание тяжёлого нефтяного сырья для последующей каталитической переработки». Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2016. № 1. С. 11-17.
 - Гуляева Л.А., Хавкин В.А., Шмелькова О.И., Виноградова Н.Я. «Технологии получения синтетической нефти из тяжелого нефтяного сырья и твердых горючих ископаемых». Химия и технология топлив и масел. 2015. № 4 (590). С. 52-56.
 - Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Белоусов А.И. «Производство реактивных топлив повышенной плотности (Т-8В И Т-6)» Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2015. № 4. С. 13-16.
 - Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Винокуров Б.В. «Место гидрогенизационных процессов в модернизации нефтеперерабатывающей промышленности России». Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2014. № 7. С. 8-11.

- Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Винокуров Б.В. «Отечественные гидрогенизационные процессы на НПЗ России» Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2014. № 8. С. 4-13.
- Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Красильникова Л.А., Шмелькова О.И., Ишмурзин А.В. «О работе катализатора СГК-1 в процессе каталитической депарафинизации дизельных дистиллятов на промышленной установке». Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2012. № 5. С. 7-8.

Доктор технических наук, профессор,
Академик РАЕН



Хавкин В.А.