

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Акимова Акима Семеновича
«Гидродесульфирование сернистых соединений дизельных фракций и модельных соединений в присутствии массивных сульфидных катализаторов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия.

Условия, в которых функционирует современная нефтеперерабатывающая промышленность, с каждым годом ужесточаются. Это связано с истощением запасов легких, малосернистых нефтей и вовлечением в переработку тяжелого сырья, а также фракций вторичного происхождения, получающихся в большем количестве с увеличением глубины переработки нефти. Осложняет сложившуюся ситуацию постоянный рост экологических требований, предъявляемых к товарным нефтепродуктам. Так, требования Технического регламента для класса 5 ограничивают содержание серы в дизельном топливе до 10 ppm, а массовая доля полициклических ароматических углеводородов, не более 8 % масс. Для производства топлив и масел, отвечающих современным требованиям, в промышленности применяются различные гидрогенизационные процессы, такие как гидрооблагораживание, гидроочистка, гидрокрекинг и получившая широкое распространение за рубежом двухстадийная гидродеароматизация. Следует отметить, что проблема производства дизельных топлив, соответствующих требованиям класса 5, решается на данный момент в России в основном за счет использования на крупных нефтеперерабатывающих заводах гидрокрекинга вакуумного газойля. Данный процесс позволяет получать продукты, в том числе средние дистилляты, с низким содержанием ароматических соединений и серы. Однако гидрокрекинг протекает при давлениях водорода 100-150 атм., из-за чего строительство установок для его осуществления требует больших экономических затрат.

Основным процессом, обеспечивающим получение современных моторных топлив, является гидроочистка. Для достижения действующих и перспективных показателей качества, предъявляемых к топливам, необходимо постоянное совершенствование этого процесса. Одним из перспективных направлений повышения эффективности гидроочистки может служить улучшение применяемых и создание принципиально новых каталитических систем и процессов.

Целью диссертационной работы А.С. Акимова являлось исследование процесса гидроочистки дизельных фракций, а также реакции гидрогенолиза модельных сероароматических соединений, в присутствии новых моно- и поликомпонентных

массивных сульфидных каталитических систем. В этой связи актуальность работы А.С. Акимова не вызывает сомнений.

Соискателем предложен новый подход к приготовлению высокоактивных массивных сульфидных катализаторов гидрогенизационных процессов, обеспечивающих получение топливных фракций в соответствии с современными стандартами. Данный подход основан на твердофазном, одностадийном синтезе из крупнодисперсных порошков MoS_2 , $\text{Ni}(\text{Co})$, а также наноразмерных детонационных алмазов, электровзрывного псевдобемита и карбида молибдена.

Совокупность использованных автором физико-химических и каталитических методов позволили получить ряд результатов, имеющих несомненную научную значимость и практическую значимость. Так, основными научными результатами проведенной работы можно считать следующие:

Впервые показана высокая эффективность использования в процессах гидроочистки дизельных фракций и в модельных реакциях гидрогенолиза, новых массивных моно- и поликомпонентных сульфидных катализаторов, полученных, твердофазным способом в одну стадию, из размерных прекурсоров активных компонентов. Установлено, что относительно ароматических и гетероароматических соединений дизельных фракций, катализаторы обладают полифункциональными свойствами – гидродесульфурющей, гидродеазотирующей, гидрирующей способностями. Показано, что содержание остаточной серы в гидродесульфуризатах дизельных фракции понижается до ультранизкого уровня, содержащих крупнодисперсные порошки MoS_2 , Ni/Co , а также наноразмерные детонационные алмазы (НА), электровзрывной псевдобемит. Впервые, обнаружено, что в ходе механоактивации (МА) 3-х компонентных систем, наряду с их измельчением, протекают процессы топохимического пересульфидирования, с образованием смешанных соединений состава $\text{Ni}(\text{Co})/\text{S}/\text{MoS}_2$. Впервые получены монокомпонентные MoS_2 -катализаторы в присутствии малых количеств полярных жидкостей. Установлено, что метанол тормозит механическое измельчение молибденита и способствует локальной эксфолиации в нанокристаллитных структурах MoS_2 . Впервые выявлена способность практически полностью удалять серу в дибензотиофене (ДБТ) для MoS_2 -катализаторов, интеркалированных метанолом. Впервые установлено, что высокая дисперсность и дефектность нанокристаллитов MoS_2 не являются необходимыми признаками, определяющими активность катализатора в модельной реакции гидрогенолиза ДБТ. Показано, что модельные реакции протекают по «крекирующему» и «гидрирующему» маршрутам конверсии ДБТ и 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМТДБТ).

На основании полученных результатов разработан простой способ синтеза высокоактивных катализаторов глубокой гидроочистки дизельных фракций. Получен массив данных о гидрогенолизе S-, N-содержащих соединений и гидрировании полициклических ароматических углеводородов средних нефтяных дистиллятов на массивных сульфидных катализаторах. Определены условия получения гидродесульфуризатов дизельной фракции с ультранизким уровнем содержания серы, снижением содержания ароматических углеводородов и повышением цетанового индекса на 1-3 п.п. Показано, что технологические условия проведения процесса гидроочистки для предлагаемых катализаторов могут быть мягче используемых аналогов. Для приготовления катализаторов используются ресурсосберегающие технологии.

Новизна и практическая ценность предлагаемых научных и технологических решений подтверждены патентами РФ. Материалы диссертации достаточно полно опубликованы в журналах из перечня ВАК.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. На странице 10, Автор пишет «что, изменение намагниченности для смеси реагентов после их механоактивации происходит вследствие топохимического пересульфидирования, которое сопровождается образованием вакансий в серной подрешетке молибдена».
 - Что подразумевается под «серной подрешеткой молибдена»?
 - Как автор доказывает образование смеси сульфидов Mo и Ni/Co в трехкомпонентных катализаторах, но не фазы Ni/Co-Mo-S?
2. Откуда в катализаторах берутся оксиды Mo, если исходный молибденит содержит примеси в количествах, менее 0,03 %?
3. Зачем в составе 3-х и 4-х компонентных катализаторов использованы наноалмаз и псевдобемит?

Указанные недостатки несколько не уменьшают ценность и высокое качество проведенного диссертационного исследования, перечисленные вопросы носят дискуссионный, а замечания – рекомендательный характер для продолжения и развития работы в данном направлении. Таким образом, можно утверждать, что с поставленной задачей диссертант успешно справился.

В целом, на основании вышеизложенного, считаю, что диссертационная работа Акимова А.С. представляет законченное научно-квалификационное исследование, содержание работы соответствует требованиям п.9 «Положении о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842) предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.13 – Нефтехимия.

Заведующий Лабораторией катализа
переходными металлами и их соединениями
доктор химических наук

В.М. Коган

12 февраля 2016 г., Москва.

Подпись заведующего Лабораторией катализа переходными металлами и их соединениями ИОХ РАН д.х.н. В.М. Когана **ЗАВЕРЯЮ**

Ученый секретарь ИОХ РАН,
к.х.н.



И.К. Коршевец

Отзыв на автореферат диссертации А.С. Акимова представлен **Коганом Виктором Мироновичем**, доктором химических наук по специальности 02.00.15 – «Кинетика и катализ», заведующим Лабораторией катализа переходными металлами и их соединениями Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.47, телефон +7 (499) 137 6739; E-mail: vmk@ioc.ac.ru