

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Нагиева Рамина Сохбатовича «Катализаторы на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ для процесса гидрообессеривания средних дистиллятов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

1. Актуальность темы диссертации

Каталитическое гидрообессеривание нефтяных фракций по объемам перерабатываемого сырья занимает одно из первых мест. Истощение старых месторождений углеводородного сырья приводит к росту содержания серосодержащих соединений и усложнению их молекулярного строения, что повышает требования к современным катализаторам гидрообессеривания.

Низкая активность каталитических систем гидрообессеривания, приготовленных традиционным способом за счет использования солей никеля, солей кобальта и гепатамолибдата аммония, задает новые направления поиска эффективных исходных компонентов для приготовления каталитических систем гидрообессеривания, проявляющих высокую активность в целевых процессах.

Перспективными эффективными исходными компонентами для приготовления активных катализаторов гидрообессеривания являются гетерополисоединения структуры Оллмана-Во, в частности гетерополисоединение $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$.

Таким образом, работы, направленные на приготовление эффективных катализаторов гидрообессеривания при использовании гетерополисоединений структуры Оллмана-Во, характеризуются высокой степенью актуальности.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения и выводы, представленные в диссертации Нагиева Р.С., являются обоснованными и достоверными.

В диссертации обоснованы свойства катализаторов гидрообессеривания, приготовленных с использованием гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ на основе следующих экспериментов:

- приготовление нанесенных катализаторов гидрообессеривания на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ и исследование их свойств;
- исследование активности приготовленных катализаторов в гидрообессеривании дибензотиофена (1100 ppm) в растворе н-гептана при варьировании объемной скорости подачи сырья (ОСПС = 3-7, 10 и 15 ч⁻¹);
- апробация приготовленных катализаторов в гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции.

3. Новизна и достоверность результатов диссертации

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

- предложен способ приготовления мезопористых катализаторов гидрообессеривания нефтяных фракций при использовании гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$;
- исследованы кислотные свойства поверхности приготовленных катализаторов, определены типы кислотных свойств и рассчитана их концентрация;
- показана активность приготовленных катализаторов в гидрообессеривании модельного сырья – дибензотиофена (1100 ppm) в растворе н-гептане;
- показана активность приготовленных катализаторов в гидрообессеривании реального сырья – прямогонной дизельной фракции.

Достоверность результатов диссертации подтверждена комплексом современных методов исследования. Результаты работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ и апробированы на всероссийских и международных конференциях. Также результаты работы запатентованы и отражены в монографии.

4. Практическая значимость результатов диссертации

Обширный объем экспериментальных данных, представленных в диссертации Нагиева Р.С., в том числе результаты каталитических экспериментов на модельном сырье и прямогонной дизельной фракции, может быть весьма полезным в деятельности предприятий, специализирующихся на приготовлении и модификации

нанесенных катализаторов гидрообессеривания. Результаты диссертации могут быть также полезны для нефтеперерабатывающих заводов, эксплуатирующих подобные катализаторы.

Практическая значимость диссертации также подтверждается наличием патента РФ.

Результаты диссертации могут быть полезны при чтении лекционного материала в высших учебных заведениях по направлениям научных основ приготовления гетерогенных катализаторов, изучения свойств гетерогенных катализаторов и применения гетерогенных катализаторов в промышленности.

5. Вопросы и замечания по диссертации

1) Сульфидирование катализаторов в экспериментальной части описано как «поэтапный процесс», однако в тексте приведены лишь конечные условия (температура, длительность). Отсутствует описание промежуточных стадий: скорость нагрева, температурные ступени, режим подачи сульфидирующего агента и т.п.

2) В таблице 2, содержащей характеристики дизельной фракции ачимовской нефти, не указано содержание азота. Содержится ли азот в дизельной фракции ачимовской нефти?

3) В экспериментальной части (с. 47-48) указано, что метод t -plot применялся для анализа микропор, а метод ВЖН – для определения «объёма и размера пор», без уточнения, что ВЖН предназначена исключительно для мезопор. В разделе результатов (таблица 6) приводятся только общий объём пор и средний диаметр, без разбивки по типам пор. Кроме того, способ определения общего объёма пор в экспериментальной части не описан. В совокупности это создаёт впечатление несогласованности или технических неточностей в описании методики, что затрудняет интерпретацию полученных данных.

4) В диссертации делается вывод о типе пористости материалов на основании среднего диаметра пор. Однако, согласно рекомендациям ИЮПАК, классификация пористых материалов (микро-, мезо-, макропористых) должна основываться на распределении пор по размерам, а не на среднем

арифметическом значении. Таким образом, материал с «средним» диаметром, попадающим в диапазон мезопор, может одновременно содержать как микропоры, так и макропоры, и требует более детального анализа.

5) Изотермы адсорбции-десорбции азота (рисунок 22) не сопровождаются в тексте какими-либо комментариями, хотя именно по их форме (типу и петле гистерезиса) можно судить о характере пористости. В частности, представленные изотермы позволяют отнести исследованные образцы к преимущественно мезопористым материалам.

6) В обсуждении результатов ТПД аммиака (таблица 9) автором проводится разделение пиков на связанные с брёнстедовскими и люисовскими кислотными центрами. Однако метод температурно-программируемой десорбции аммиака не позволяет однозначно идентифицировать природу кислотных центров – он даёт лишь суммарную оценку кислотности. Для разделения типов центров требуется применение дополнительных методов (например, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина).

7) В тексте (с. 78) утверждается, что содержание серы в сульфидированных образцах (4,68-5,34 мас. %) является «высоким», однако не указано, по сравнению с чем сделан такой вывод. Аналогичное замечание касается заявлений о «высоком» содержании никеля и молибдена. Кроме того, упоминается «эффективная методика глубокого сульфидирования» – но критерии оценки эффективности сульфидирования (например, степень превращения оксидной фазы в сульфидную, доля активной NiMoS-фазы и др.) не представлены.

8) Как можно объяснить смещение максимумов пиков поглощения водорода в сторону низких температур на кривых температурно-программированного восстановления сульфидированных катализаторов в сравнении с оксидными катализаторами?

9) По данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО (рисунок 26, таблица 16) наблюдается снижение соотношения промотированной (NiMoS) и непромотированной (MoS₂) фаз при переходе от катализаторов, полученных пропиткой нитратом никеля и молибдатом аммония, к образцам на основе NiMo-

гетерополисоединения. В диссертации отсутствует обсуждение того, как это влияет на эффективность промотирования и каталитическую активность. Также не объяснено, почему изменяется соотношение интенсивностей полос при 2055-2075 см^{-1} и 2105-2130 см^{-1} , которые автор связывает с разными типами активных центров.

10) В разделе, посвящённом коксообразованию, приводится абсолютное содержание кокса на отработанных катализаторах, но не указано время проведения каталитических испытаний, в течение которого накапливался кокс. Также не сообщается, наблюдалась ли дезактивация катализаторов в ходе реакции. Если дезактивация имела место, необходимо уточнить её кинетику и продолжительность стабильного периода работы катализатора.

11) Для образцов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 отмечается повышенная устойчивость к коксообразованию, однако автор не объясняет, с чем это связано: с особенностями пористой структуры, распределением активной фазы, природой активной фазы или другими факторами.

12) Рассматривая в п.2 главы 4 перспективы оптимизации процесса гидроочистки, автор делает обоснованный и детальный акцент на десульфурации, что полностью соответствует поставленным в работе задачам. В рамках данной диссертации такой фокус является оправданным. Вместе с тем, хотелось бы обратить внимание на то, что современные вызовы нефтепереработки требуют комплексного подхода к гидроочистке, включающего также контроль за содержанием азотсодержащих и ароматических соединений, а также за такими критически важными для потребителя свойствами, как цетановое число и низкотемпературные характеристики. Включение анализа этих аспектов в дальнейшие исследования автора, безусловно, станет ценным вкладом в развитие темы и усилит прикладную значимость полученных результатов.

Высказанные замечания не снижают ценности работы. Диссертационная работа представляет собой завершённое научное исследование. Материал диссертационного исследования изложен достаточно хорошо. Диссертационное исследование выполнено на хорошем уровне.

6. Заключение

Диссертационная работа Нагиева Рамина Сохбатовича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой предложен новый способ приготовления эффективных катализаторов гидрообессеривания при использовании гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, а также подтверждены их каталитические свойства на модельном и реальном объектах исследования. По объему проведенных исследований, актуальности, степени обоснованности научных положений и выводов, научной новизне и достоверности, практической значимости диссертация соответствует всем критериям «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335)).

Считаю, что Нагиев Рамин Сохбатович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент

ведущий научный сотрудник лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук», кандидат химических наук (1.4.12 – Нефтехимия)

Серебренников Дмитрий Вениаминович

Почтовый адрес: 420075, г. Уфа, просп. Октября, 141

Тел.: +7(347)284-27-50; +7(917)4055080

E-mail: d25c25@yandex.ru

Подпись Серебренникова Д.В. заверяю.

Ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН
кандидат химических наук



Павлова Ирина Николаевна

Дата составления отзыва: 20.11.2025 г.