ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 003.012.01 НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело №\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 29.03.2017 №2

О присуждении Дику Павлу Петровичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «NiMo катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, обеспечивающие высокий выход дизельной фракции» по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ», принята к защите 21.12.2016, протокол № 22 диссертационным советом Д 003.012.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета от 02.11.2012 №714/нк.

 Соискатель Дик Павел Петрович, 1989 года рождения, в 2011 году окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет» (НГУ). В 2014 году соискатель окончил очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России. Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории нестационарных каталитических методов очистки газов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России.

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Климов Олег Владимирович, старший научный сотрудник лаборатории нестационарных каталитических методов очистки газов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Восмериков Александр Владимирович, доктор химических наук, профессор, заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук;

2. Коган Виктор Миронович, доктор химических наук, заведующий лабораторией катализа переходными металлами Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва, в своем положительном заключении, подписанном Поповым Андреем Геннадиевичем, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории кинетики и катализа Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Ивановой Ириной Игоревной, доктором химических наук, профессором, ведущим сотрудником лаборатории кинетики и катализа Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Валерием Васильевичем Луниным, доктором химических наук, профессором, академиком РАН, заведующим кафедрой физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Засурской Ларисой Александровной, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником, ученым секретарем кафедры физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Калмыковым Степаном Николаевичем, доктором химических наук, профессором, членом-корреспондентом РАН, заместителем декана Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по научной работе, указала, что диссертация «NiMo катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, обеспечивающие высокий выход дизельной фракции» полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Дик Павел Петрович, заслуживает присвоения искомой степени.

Соискатель имеет 55 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 8 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях - 4. Общий объём публикаций соискателя по теме диссертации составляет приблизительно 4 печатных листа. Авторский вклад в опубликованных работах по теме диссертации составил 70%.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1) Dik P.P., Klimov O.V., Koryakina G.I., Leonova K.A., Pereima V.Yu., Budukva S.V., Gerasimov E.Yu., Noskov A.S. Composition of Stacked Bed for VGO Hydrocracking with Maximum Diesel Yield // Catalysis Today. 2014. V. 220-222. P. 124–132.

2) Дик П.П., Климов О.В., Будуква С.В., Леонова К.А., Перейма В.Ю., Герасимов Е.Ю., Данилова И.Г., Носков А.С. Никель-молибденовые алюмосиликатные катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, ориентированные на повышенный выход дизельной фракции // Катализ в промышленности. 2014. № 3. С. 49-58.

3) Дик П.П., Перейма В.Ю., Климов О.В., Корякина Г.И., Будуква С.В., Леонова К.А., Герасимов Е.Ю., Данилова И.Г., Носков А.С. Гидрокрекинг вакуумного газойля на трехслойных пакетах, состоящих их нанесенных сульфидных Ni-Mo и Ni-W катализаторов // Катализ в промышленности. 2014. № 5. С. 65-73.

4) Перейма В.Ю., Дик П.П., Климов О.В., Будуква С.В., Леонова К.А., Носков А.С. Гидрокрекинг вакуумного газойля в присутствии катализаторов NiMo/Al2O3–аморфные алюмосиликаты и NiW/Al2O3–аморфные алюмосиликаты // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 12. С. 1722-1728.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Акционерного общества «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» от д.х.н. Никульшина П.А., содержит следующие замечания:

1. Несмотря на значительный объем физико-химических методов исследования, детализированное состояние сульфидных частиц активной фазы катализаторов осталось неопределенным. Так, из автореферата не понятно, как менялась степень сульфирования Мо и Ni при нанесении на носитель, содержащий аморфный алюмосиликат или цеолит Y, какова степень промотирования частиц MoS2 или WS2 и как она изменялась и т.д. Было бы полезным сравнить характеристики сульфидных частиц в свежем сульфидированном и дезактивированном состоянии.
2. При сравнении с промышленным катализатором (рис. 3), кроме выхода дизельной фракции было бы интересно сравнить их характеристики. Общим недостатком является то, что не определялись основные характеристики выделенной бензиновой и дизельной фракции в объеме требований соответствующих ГОСТов. Для оценки гидродеазотирующей активности катализаторов и определения оптимальной пакетной загрузки следовало бы также контролировать содержание азота в продуктах.
3. Стр. 11, делается вывод «что на активность в гидрокрекинге влияет, прежде всего, сила БКЦ и уже во вторую очередь концентрация БКЦ». По-видимому, вывод преждевременный, т.к. автором не учитывается разная доступность кислотных центров в условиях реального катализа для молекул тяжелого вакуумного газойля и молекул СО в условиях выбранного метода определения кислотности.
4. Для катализаторов гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья стабильность является очень важным показателем работы катализатора/пакета катализаторов. В материалах работы этот параметр не оценивался.

2. Из Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» от д.ф.-м.н. Курзиной И.А., содержит следующие замечания:

1. Автором с целью установления взаимосвязи между выходом дизельной фракции и физико-химическими свойствами были рассчитаны коэффициенты корреляции и сделан вывод о том, что выход дизельной фракции коррелирует с удельной поверхностью, объемом пор, концентрацией БКЦ, суммой концентраций БКЦ и сильных ЛКЦ. Однако в тексте автореферата значения коэффициентов не представлены, в тоже время разброс точек на представленных на рис.2 графиках сложно интерпретировать линейной зависимостью.
2. На странице 11 автореферата со ссылкой на рис.4б делается вывод о существенно меньшей крекирующей активности катализатора NiMo/γ-Al2O3-ААС-0.9-П по сравнению с пакетами 1-3. Однако в таблице 3, при температуре 390°С выход целевой дизельной фракции для этого катализатора - 47,5%; а для пакета 1 всего 43,4; для пакета 2 - 49,8; для пакета 3 - 48,8. Кроме того, в работе отмечено, что селективность к дизельной фракции для пакетов 1-3 ниже, чем для этого катализатора. Необходимо более точное сравнение каталитических систем.

3. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» от д.х.н. Пимерзина А.А. и д.х.н. Томиной Н.Н., содержит следующие замечания:

1. На с. 5 обсуждаются данные ТПВ, в результате обсуждений делается предположение об образовании фазы II типа. Но в выводе № 4 прямо указывается, что методом ПЭМ показано образование фазы II типа. Логично было бы на с. 5 и привести данные ПЭМ, если не в виде снимков, то в виде зависимости содержания частиц определенной длины и пакетов частиц (1-, 2-, 3-слойных и т.д.).
2. На с.6 приводятся сведения о добавке анилина для предотвращения коксования цеолита. Интересный прием, но тут надо бы привести или свои собственные данные, подтверждающие это, или ссылку на литературный источник.
3. Почему содержание серы определяли только в остатке? А бензиновая и дизельная фракции? Разве содержание серы в них не представляет интереса?
4. При изложении результатов в автореферате наблюдается некоторая путаница: на рис. 3 изображена зависимость выхода дизельной фракции от температуры в реакторе, а в подрисуночной подписи утверждается, что это зависимость конверсии от температуры.
5. Непонятно, что имеется в виду под термином «селективность к дизельной фракции». Процентный выход дизельной фракции на исходное сырье или на сумму продуктов? Очевидно, это разные величины.
6. В таблице 1 приведена характеристика кислотности катализаторов, однако не указано для какой формы катализаторов она исследована - оксидной или сульфидной.
7. На с. 12 при обсуждении низкой ГДС активности NiMo/Al2O3 катализатора высказывается предположение, что этот факт объясняется его «низкой удельной поверхностью». Это нужно объяснить, т.к. напрямую низкая удельная поверхность при прочих равных параметрах не приводит к низкой каталитической активности. Там же делается альтернативное объяснение - его низкой кислотностью. Это объяснение может быть принято в том случае, если в табл.1 приведена характеристика кислотности для катализаторов в сульфидной форме.
8. Заголовок табл. 5: неверная терминология. Правильно: «моно-, би- и
трициклических ароматических соединений».
9. С. 17 «Низкая активность в гидрокрекинге связана с низкой гидродеазотирующей активностью»? В автореферате нет никаких указаний на то, что гидродеазотирующая активность вообще определялась в этой работе, и тем более на то, что она каким-то образом связана с гидрокрекингом.
10. Как проводилось сульфидирование W-содержащих катализаторов? Известно, что температура их сульфидирования должна быть выше, чем для Мо-содержащих.
11. С. 19, вывод 6. «Дизельная фракция, содержащая менее 10 ppm серы, с выходом более 70 % масс» - таких цифр в таблицах нет.

4. Из ООО Научно-производственная фирма «ОЛКАТ» от к.х.н. Сальникова В.А., содержит следующие замечания:

1. Открытым остаётся вопрос о возможности регенерации разработанного катализатора? В работе недостаточно описана стабильность катализаторов. Известно, при реактивации на стадии выжига кокса сгорают все компоненты комплексообразователя, таким образом, перед стадией сульфидирования необходима дополнительная пропитка лимонной кислотой?
2. Каким образом обнаружено, что частицы сульфида молибдена находятся, преимущественно, на поверхности γ-Al2O3, а не на других компонентах катализатора гидрокрекинга: аморфных алюмосиликатах или цеолитах типа Y?
3. Из автореферата непонятно, как изменяются текстурные характеристики ААС и цеолита Y после синтеза катализатора гидрокрекинга ВГО (после нанесения активных компонентов)?
4. Одним из выводов работы является утверждение, что выход дизельной фракции на катализаторах из предварительно прокалённых ААС выше, чем для серии катализаторов на основе непрокалённых ААС. Как можно объяснить влияние предварительной прокалки алюмосиликата на селективность относительно дизельной фракции?
5. В тексте автореферата допущены пунктуационные ошибки: На странице 6, в конце 1 абзаца: «В работе приводятся данные, полученные после достижения...»; На странице 16 в заголовке таблицы 5: «...дизельной фракции, полученной гидрокрекингом ВГО».
6. Из автореферата неясно, из-за чего NiMo катализаторы проявляют более высокую гидродесульфуризующую активность в сравнении с NiW катализаторами (сила и концентрация ЛКЦ и БКЦ близки, отличие лишь в длинах слоев сульфидов молибдена и вольфрама).
7. В автореферате сказано, что содержание сернистых соединений в дизельной фракции, полученной гидрокрекингом ВГО для NiMo катализаторов ниже, чем для NiW. Однако в таблице 5 на странице 16 при Т = 390 и 400 °С обратная зависимость. Чем может быть объяснено столь низкое значение S-содержащих соединений (0,2 ppm) при Т = 400°С? Чем можно объяснить столь резкий скачок по содержанию серы в дизельной фракции на NiW катализаторе при Т = 410 и 420°С? Видно, что при более низких температурах содержание серы было меньшим для NiW катализатора, что противоречит выводу в автореферате.
8. Не указаны погрешности расчёта конверсии, выхода дизельной фракции и определения содержания S-содержащих соединений.

5. Из Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук от к.х.н. Лавренова А.В. и к.х.н. Карповой Т.Р., содержит следующие замечания:

1. В тексте автореферата не представлены значения текстурных характеристик полученных катализаторов, хотя автором установлено, что выход дизельной фракции и гидрообессеривающая активность катализаторов зависят от их удельной поверхности и объема пор, но в автореферате не приведены значения текстурных характеристик катализаторов, что делает восприятие материала несколько затруднительным.
2. Как меняются кислотные свойства катализаторов при использовании непрокаленного и прокаленного ААС? Почему выход дизельной фракции для серии катализаторов, приготовленных на основе предварительно прокаленных АСС, выше, чем для серии катализаторов, приготовленных без предварительного прокаливания АСС?
3. Из текста автореферата не ясно, проводился ли анализ гидродеазотирующей активности всех исследованных катализаторов.

6. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» от д.т.н. Рябова В.Г., содержит следующие замечания:

1. Давая характеристику вакуумного газойля, автор не указывает содержание в нем тяжелых металлов и асфальтенов, также не приведены данные по коксуемости сырья.
2. Автор не указывает, было ли оценено количественно снижение активности катализатора во времени; не указано, есть ли возможность регенерации катализатора и его повторного использования.
3. Из текста автореферата не ясно, какими физико-химическими методами анализа и инструментами пользовался автор для определения количества и состава продуктов гидрокрекинга, образующихся при испытании указанных катализаторов.
4. Согласно данным табл. 5 с увеличением температуры процесса гидрокрекинга наблюдается значительное увеличение содержания серы в дизельном топливе при испытании NiW катализатора: 0,2 ppm при 400°С, 24 ppm при 420°С. Автор эти данные в тексте автореферата не комментирует.

7. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук от к.х.н. Сизовой И.А. и д.х.н. Максимова А.Л., содержит следующие замечания:

1. В автореферате (стр. 15) указано, что содержание серы в получаемой дизельной фракции для молибденсодержащего катализатора существенно ниже, чем для вольфрамсодержащего, и автором делается вывод, что при гидрокрекинге ВГО гидрообессеривающая активность NiMo катализатора существенно выше, чем NiW катализатора. При этом, в табл. 5 указано, что при температурах проведения процесса 390-400°С, содержание серы в дизельной фракции, полученной при использовании NiW катализатора значительно ниже.
2. При сравнении пакетов катализаторов (стр. 17), содержащих Мо или W катализатор (пакеты № 2 и 4), наблюдаемые различия в их активности автор объясняет различной гидрирующей и гидродеазотирующей активностью катализаторов NiMo/γ-Al2O3-ААС-0.9-П и NiW/γ-Al2O3-ААС-0.9-П, хотя в автореферате отсутствуют какие-либо данные по содержанию азота в полученных продуктах.
3. В работе не приведены данные по стабильности работы катализаторов

8. Из Узбекского научно-исследовательского химико-фармацевтического института им. А.Султанова от д.х.н. Юнусова М.П., содержит следующие замечания:

1. Сила, концентрация и тип поверхностных центров катализаторов сильно зависят от содержания оксида алюминия и количества примесных ионов в алюмосиликатном носителе. Закономерно уделяя внимание установлению корреляции кислотных свойств с выходом дизельной фракции, автор не приводит сведения о влиянии химического состава прекурсоров синтеза аморфных алюмосиликатов на силу и концентрацию бренстедовских и льюисовских центров в готовых катализаторах.
2. С точки зрения промышленного внедрения разработанного соискателем оптимального катализатора гидрокрекинга ВГО было бы целесообразно оценить стабильность каталитической активности в реакциях гидрокрекинга. Эти данные позволили бы прогнозировать вероятный срок эксплуатации и возможность восстановления каталитических свойств при регенерации катализатора.

Все отзывы положительные.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- предложен метод приготовления катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля, обеспечивающих высокий выход дизельной фракции. Метод основан на использовании композитного носителя, содержащего в качестве кислотного компонента аморфный алюмосиликат (ААС) с атомным отношением Si/Al=0.9 и в качестве связующего - гамма оксид алюминия;

- предложен метод нанесения активных металлов из водного раствора биметаллического комплексного соединения [Ni(H2O)2]2[Mo4O11(C6H5O7)2], минимизирующий блокирование кислотных центров носителя;

- доказано, что высокая активность и селективность катализатора по дизельной фракции обеспечивается сочетанием высокой концентрации сильных бренстедовских кислотных центров и преобладанием пор диаметром 4-10 нм, доступных для всех подлежащих превращениям исходных углеродсодержащих молекул;

- установлено, что при использовании цеолит Y содержащих катализаторов наибольший выход дизельной фракции достигается на трехслойных пакетах катализаторов, где в качестве верхнего слоя применяется катализатор NiMo/Al2O3, среднего слоя - катализатор NiW/AAС-Al2O3, а в качестве нижнего слоя - катализатор NiMo/Al2O3-цеолит Y.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- предложено объяснение причин различной активности и селективности катализаторов и их комбинаций при гидрокрекинге вакуумного газойля;

- выявлены закономерности между текстурными и кислотными характеристиками катализаторов и исходных аморфных алюмосиликатов и выходом дизельной фракции при гидрокрекинге вакуумного газойля;

- применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс физико-химических методов исследования катализаторов, включая низкотемпературную адсорбцию азота, рентгенофазовый анализ, просвечивающую электронную микроскопию, инфракрасную спектроскопию адсорбированного CO, термопрограммируемое восстановление, и определения их каталитических свойств при гидрокрекинге вакуумного газойля.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- разработаны сульфидные никель-молибденовые катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, обладающие высокой активностью и селективностью в отношении дизельной фракции;

- предложены способы однопроходного гидрокрекинга с использованием комбинаций катализаторов гидрокрекинга для увеличения выхода дизельной фракции;

- доказана перспективность подхода к приготовлению катализаторов гидрокрекинга, заключающегося в синтезе аморфного алюмосиликата оптимального состава, его термообработке, формовке носителя и нанесении биметаллического комплексного соединения [Ni(H2O)2]2[Mo4O11(C6H5O7)2].

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- результаты получены с использованием эффективного и надежного метода тестирования катализаторов гидрокрекинга на проточной установке высокого давления с использованием в качестве сырья промышленного вакуумного газойля, корректно определены условия проведения экспериментов и обоснованно выбраны объекты исследования;

- теория, на базе которой делаются основные выводы и заключения диссертации, построена на предложенных ранее гипотезах относительно механизмов действия катализаторов гидрокрекинга, и подтверждается полученными экспериментальными данными;

- использованы данные и выводы, полученные ранее другими авторами по данной тематике, и имеющиеся в литературе;

- установлена согласованность полученных автором экспериментальных данных с результатами, представленными в литературе;

- использованы современные методики проведения экспериментов и обработки полученных исходных данных;

Личный вклад соискателя состоит в: участии в постановке задач, анализе имеющихся литературных данных, непосредственном проведении экспериментов, обработке, интерпретации и обобщении полученных данных, а также в апробации результатов и подготовке публикаций по выполненной работе.

Диссертация Дика П.П. полностью соответствует требованиям к диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

 На заседании 29.03.2017 диссертационный совет принял решение присудить Дику П.П. ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ».

 При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 10 докторов наук по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ» рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 16, против - 1, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

д.х.н., академик РАН Пармон В.Н.

Ученый секретарь диссертационного совета,

д.х.н., проф. РАН О.Н. Мартьянов

29.03.2017