

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР



«ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА

СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
(ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН)

Россия, 630090, г. Новосибирск
просп. Академика Лаврентьева, д.5
Тел.: (383) 330-67-71; факс: (383) 330-83-56
E-mail: bic@catalysis.ru; http://catalysis.ru
ОКПО 03533913; ОГРН 1025403659126;
ИНН 5408100177; КПП 540801001

Директору
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Институт органической химии им.
Н.Д. Зелинского РАН»

Академику РАН М.П. Егорову

23.05.2022. № 15324/01-04/23.00-1/662

На № _____ от _____

Уважаемый Михаил Петрович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертационной работе Анашкина Юрия Викторовича «Селективное гидрирование диенов и гидрообессеривание модельного бензина каталитического крекинга на нанесенных $KCo(Ni)Mo(W)S$ катализаторах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.12 – Нефтехимия, 1.4.14 – Кинетика и Катализ в диссертационный совет 24.1.092.02 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН и представить официальный отзыв.

Приложение: сведения о ведущей организации – 2 экз.

Директор, академик РАН

В.И. Бухтияров

Сведения о ведущей организации

по кандидатской диссертации Анашкина Юрия Викторовича «Селективное гидрирование диенов и гидрообессеривание модельного бензина каталитического крекинга на нанесенных KCo(Ni)Mo(W)S катализаторах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.12 – Нефтехимия и 1.4.14 – Кинетика и катализ

1. Полное и сокращенное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН)

2. Ведомственная принадлежность: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

3. Место нахождения: г. Новосибирск, Пр-т Академика Лаврентьева 5

4. Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, Пр-т Академика Лаврентьева 5

5. Список публикаций сотрудников организации по теме диссертации за последние 5 лет:

5.1. Romanova T.S., Nadeina K.A., Danilova I.G., Danilevich V.V., Pakharukova V.P., Gabrienko A.A., Glazneva T.S., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Vatutina Y.V., Kazakov M.O., Klimov O.V., Noskov A.S. Modification of HDT Catalysts of FCC Feedstock by Adding Silica to the Kneading Paste of Alumina Support: Advantages and Disadvantages // *Fuel*. 2022. V.324. NPart A. 124555:1-11. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124555

5.2. Vatutina Y.V., Nadeina K.A., Klimov O.V., Kazakov M.O., Danilova I.G., Cherepanova S.V., Khabibulin D.F., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Dik P.P., Noskov A.S. Peptization of Alumina by Ammonia to Adjust Catalytic Properties of NiMo/B-Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts // *Catalysis Today*. 2021. V.375. P.377-392. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.03.046

5.3. Kazakova M.A., Vatutina Y.V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Shuvaev A.V., Klimov O.V., Noskov A.S., Kazakov M.O. Boosting Hydrodesulfurization Activity of CoMo/Al₂O₃ Catalyst via Selective Graphitization of Alumina Surface // *Microporous*

and Mesoporous Materials. 2021. V.317. 111008:1-9. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111008

5.4. Nadeina K.A., Potapenko O.V., Kazakov M.O., Doronin V.P., Saiko A.V., Sorokina T.P., Kleimenov A.V., Klimov O.V., Noskov A.S. Influence of Hydrotreatment Depth on Product Composition of Fluid Catalytic Cracking Process for Light Olefins Production // Catalysis Today. 2021. V.378. P.2-9. DOI: 10.1016/j.cattod.2021.04.014

5.5. Klimov O.V., Nadeina K.A., Vatutina Y.V., Stolyarova E.A., Danilova I.G., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Noskov A.S. CoMo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts of Diesel Fuel with Improved Hydrodenitrogenation Activity // Catalysis Today. 2018. V.307. P.73-83. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.02.032

5.6. Plekhova K.S., Yurtaeva A.S., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Doronin V.P. Coconversion of n-Dodecane and 2-Methylthiophene in the Presence of Dual-Zeolite Cracking Catalysts Containing Different Amounts of Rare-Earth Elements // Petroleum Chemistry. 2020. V.60. N8. P.923-928. DOI: 10.1134/S0965544120080113

6. Телефон: +7 (383) 330-67-71

7. Адрес электронной почты: bic@catalysis.ru

8. Сайт организации: <https://catalysis.ru/>

Директор ИК СО РАН
академик РАН



В.И. Бухтияров

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный
исследовательский центр «Институт
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук»

В.И. Бухтияров

«30» 05 2022 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» на диссертационную работу Анашкина Юрия Викторовича «Селективное гидрирование диенов и гидрообессеривание модельного бензина каталитического крекинга на нанесенных $KCo(Ni)Mo(W)S$ катализаторах», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.12 – Нефтехимия и 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Диссертационная работа Анашкина Юрия Викторовича посвящена исследованию катализаторов для одновременного осуществления реакций селективного гидрирования диенов и гидрообессеривания модельного бензина каталитического крекинга на нанесённых $KCo(Ni)Mo(W)S$ системах. В качестве модельных соединений рассмотрены *n*-гексен-1, *n*-гексадиен-1,5 и тиофен.

В связи с ужесточением требований к моторным топливам по содержанию в них диеновых и сернистых соединений получаемый в процессе каталитического крекинга бензин нельзя использовать в качестве компонента

товарного топлива без предварительной обработки. Предварительная гидроочистка бензина каталитического крекинга позволяет существенно снизить содержание диеновых и сернистых соединений в нём. При этом актуальной задачей является селективное гидрирование диеновых соединений до алкенов, не допуская их дальнейшее насыщение, что позволяет сохранять высокое октановое число бензина-продукта. Создание отечественных катализаторов гидроочистки бензинов каталитического крекинга, обеспечивающих эффективное удаление сернистых и диеновых соединений при минимальном снижении детонационной стойкости бензина каталитического крекинга, является актуальной и стратегической задачей для нефтеперерабатывающей промышленности Российской Федерации. В связи с этим **актуальность** диссертационной работы Анашкина Юрия Викторовича не вызывает сомнений.

Научная новизна проведённого исследования значительна.

Впервые исследовано влияние способа синтеза, применения $H_3PW_{12}O_{40}$ и K_2MoS_4 в качестве прекурсоров сульфидной активной фазы и типа используемого носителя (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) на свойства частиц активной фазы $KCo(Ni)Mo(W)S$ катализаторов и их каталитическую активность в совместно-протекающих реакциях гидродесульфуризации тиофена и гидрирования *n*-гексена-1; селективного гидрирования *n*-гексадиена-1,5 и гидрирования *n*-гептена-1. Впервые обнаружено, что природа используемого носителя оказывает значительное влияние на селективность как в гидрировании диенов, так и в гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 для триметаллических $KCoMoS$ катализаторов. Показано, что $KCoMoS$ катализатор, нанесенный на SiO_2 , обладает наибольшим отношением селективностей реакций гидродесульфуризации и гидрирования олефинов, а катализатор, синтезированный на основе TiO_2 , проявляет наибольшую селективность в неполном гидрировании диенов. Впервые установлено, что катализаторы, синтезированные на основе K_2MoS_4 и ацетилацетоната кобальта $Co(acac)_2$, показывают более высокую активность в селективном

гидрировании диенов, чем калийсодержащие катализаторы на основе $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ и цитрата Co .

Все выдвинутые на защиту положения научно обоснованы.

Диссертационная работа имеет **практическую значимость**. Установленные в работе зависимости каталитических свойств наноразмерных сульфидов переходных металлов от их состава и морфологии могут быть использованы при разработке промышленной технологии производства катализаторов селективного гидрирования диенов и селективной гидроочистки БКК. Предложены состав и способ синтеза высокоактивного и селективного катализатора гидроочистки высокосернистого бензина каталитического крекинга. Предложены состав и способ синтеза селективного катализатора гидроочистки низкосернистого сырья с высокой концентрацией олефинов. Предложены состав и способ синтеза катализатора для селективного гидрирования диенов, входящих в бензин каталитического крекинга.

Личный вклад соискателя. Диссертант лично выполнял описанные в работе синтезы катализаторов; определял каталитические свойства и обрабатывал полученные результаты; принимал участие в интерпретации и обработке данных физико-химических методов анализа. Совместно с научным руководителем и научным консультантом проводил анализ полученных данных, их обобщение и подготовку публикаций.

Текст диссертации изложен на 175 страницах, включает 31 таблицу и 67 рисунков. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Список литературы содержит 204 наименования работ отечественных и зарубежных авторов.

В **первой главе** представлен анализ литературы, в котором подробно рассмотрены особенности гидрооблагораживания бензина каталитического крекинга. Проанализированы кинетические и термодинамические особенности гидрогенолиза серосодержащих соединений и гидрирования олефинов и диенов, входящих в состав бензина каталитического крекинга, на

Co(Ni)Mo(W) сульфидных катализаторах. Рассмотрены структура и свойства активной фазы и активных центров сульфидных катализаторов, а также способы направленного формирования частиц активной фазы KCo(Ni)Mo(W) катализаторов. На основании проведенного литературного обзора сформулирована цель работы.

Во второй главе приведены сведения об объектах и методах исследования. Рассмотрены этапы приготовления катализаторов, определения их физико-химических свойств и исследования каталитических свойств.

В третьей главе рассматривается влияние модифицирования активной фазы калием на характеристики и каталитические свойства (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃ катализаторов, синтезированных с использованием H₃PW₁₂O₄₀, в гидроочистке модельного бензина каталитического крекинга, содержащего тиофен и *n*-гексен-1. Модифицирование синтезированных катализаторов щелочным металлом привело к сильному снижению количества активных CoWS и NiWS фаз при увеличении содержания CoS_x и NiS_x частиц. При этом наблюдается снижение активности всех модифицированных катализаторов по сравнению с немодифицированными аналогами и увеличение отношения селективности реакций гидродесульфуризации и гидрирования олефинов для непромотированного K-W/Al₂O₃ образца по сравнению с W/Al₂O₃.

В четвертой главе рассматривается влияние природы носителя (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂) на каталитические свойства нанесенных KCoMoS катализаторов в совместной гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 и селективном гидрировании смеси *n*-гексадиена-1,5 и *n*-гептена-1. С целью минимизации влияния значительно различавшейся удельной площади поверхности носителей на дисперсность частиц нанесенной активной фазы количество наносимых металлов рассчитывалось таким образом, чтобы на 1 нм² поверхности носителя приходилось 4 атома Mo. Наиболее активным в конверсии диена был образец KCoMo/TiO₂. Максимальное значение отношения селективностей реакций гидрирования диеновых соединений до

алкена и до алкана наблюдалось при использовании $\text{KCoMo/Al}_2\text{O}_3$ и KCoMo/TiO_2 катализаторов.

В пятой главе рассматриваются физико-химические и каталитические свойства в гидроочистке модельного бензина каталитического крекинга и селективном гидрировании диенов триметаллических $(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{MoS}_4/\text{SiO}_2$ катализаторов, синтезированных с использованием прекурсоров различной природы. Использование в качестве предшественника активной фазы сульфидного K_2MoS_4 (тетратиомолибдата калия) по сравнению с традиционными прекурсорами ($\text{PMo}_{12}\text{ГПК}$, цитрат кобальта и KOH) оказывало влияние не только на характеристики частиц активной фазы катализатора, но и на каталитические свойства образцов $(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{Mo/SiO}_2$ катализаторов, а именно: более высокая (в 1,7 раза) дисперсность, более высокая активность и селективность.

Достоверность результатов диссертации Анашкина Юрия Викторовича обеспечивается большим объёмом экспериментальных данных, хорошо согласующихся с теоретическими предпосылками, воспроизводимостью полученных результатов для схожих объектов исследования, использованием современных методов экспериментальных исследований. По материалам работ опубликовано 4 статьи (в журналах из перечня ВАК) и 15 тезисов и материалов докладов конференций, получено 2 патента РФ на изобретения.

Полученные автором результаты могут быть использованы в организациях, занимающихся разработкой и исследованием катализаторов и процесса гидроочистки бензина каталитического крекинга, в том числе: Институт катализа СО РАН, Институт химии нефти СО РАН, Институт нефтехимического синтеза РАН.

Текст диссертации и автореферата изложены грамотным научным языком и стилем. Автореферат в полной мере отражает цели, задачи, основные положения диссертации, полностью соответствует ей по содержанию и выводам.

К замечаниям по диссертационной работе можно отнести следующее.

В качестве модельного диенового соединения использован *n*-гександиен-1,5 с изолированными двойными связями. В бензине крекинга присутствует большое количество диеновых соединений с сопряжённой двойной связью, которые в большей степени оказывают влияние на стабильные свойства бензина. Остается неясным оказывает ли влияние тип диенового соединения на эффективность разработанных катализаторов.

В разделе 2.3 при описании каталитических испытаний не указано, что использовано в качестве основного компонента модельных смесей бензина каталитического крекинга, указано только содержание олефинов в смеси.

По всей работе прослеживается значительное снижение активности катализаторов при модифицировании их калием, сопровождаемое ростом отношения селективностей реакций гидродесульфуризации и гидрирования непредельных соединений. При этом не отмечено насколько критично указанное снижения в перспективе разработки промышленных катализаторов.

В работе отмечено, что зависимость значений селективности $S_{ГДСИДО}$ и селективного фактора $SF_{C6=IC6}$ для сульфидных катализаторов, модифицированных калием и приготовленных с использованием различных носителей, носит обратно пропорциональный характер. Таким образом, невозможно создание катализатора гидроочистки бензина каталитического крекинга обладающего одновременно высокой активностью в реакциях гидрогенолиза тиофеновых соединений, гидрирования диеновых углеводородов и минимальной активностью в реакциях гидрирования олефиновых углеводородов. При этом автором не отмечено какие комбинации систем предпочтительны для реализации указанной задачи с учётом не только селективности, но и активности исследуемых в работе катализаторов.

В литературном обзоре отмечено существование промышленных катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга, обеспечивающих высокую активность в реакциях десульфуризации и гидрирования диеновых соединений до олефинов, при этом данных о

каталитических свойствах указанных катализаторов не представлено. Сопоставление синтезированных в работе прототипов катализаторов с существующими аналогами позволило бы дополнительно подтвердить высокую значимость представленной работы.

Существенных замечаний, способных повлиять на общую положительную оценку диссертационной работы, не обнаружено.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.12 – Нефтехимия в п.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» и паспорту специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ в п.3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности.» и п.5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физикохимические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах».

Диссертационная работа Анашкина Ю.В. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую обширный экспериментальный материал с применением современных физико-химических методов, в которой успешно решены поставленные перед соискателем задачи по исследованию гидрокаталитических превращений серосодержащих, диеновых и олефиновых углеводородов в присутствии нанесённых $KCo(Ni)Mo(W)$ сульфидов для создания катализатора или пакета катализаторов гидропереработки бензина каталитического крекинга, обеспечивающих получение низкосернистого компонента товарного бензина с минимальной потерей октанового числа.

Таким образом, диссертационная работа Анашкина Юрия Викторовича по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и практической значимости полученных результатов является завершённым научным исследованием и соответствует требованиям пп.9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 «О порядке присуждения учёных степеней» (с изменениями, внесёнными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. №335), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор – Анашкин Юрий Викторович – заслуживает присуждения искомой учёной степени по специальностям 1.4.12 – Нефтехимия и 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Отзыв обсуждён и утверждён на семинаре отдела каталитических процессов Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (протокол №6 от 24.05.2022 г.).

Отзыв подготовил:

старший научный сотрудник ОКП ЦНХТ ИК СО РАН

кандидат химических наук  Олег Валерьевич Потапенко

Почтовый адрес: Россия, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54

25.05.2022 г.