

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор - проректор по научной деятельности ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», д.ф-м.н., профессор

(подпись) Д. А. Таюрский

21 ноября 2022 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Непомнящего Александра Андреевича «Влияние анионного модифицирования алюмооксидного носителя металлических и сульфидных катализаторов на процесс гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12

Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Актуальность темы диссертационной работы.

В диссертационной работе рассматривается процесс гидродеоксигенации масложирового сырья с получением углеводородных компонентов экологически чистых дизельных топлив. Использование биомассы для получения топлив существенно снижает воздействие парниковых газов, образующихся при сгорании топлива, на климатические изменения. Используемые в настоящее время промышленные процессы получения углеводородных биодизельных топлив являются двухстадийными, в них используется два типа катализаторов различной природы (катализатор гидродеоксигенации и катализатор изомеризации), которые эксплуатируются в различных условиях. Это усложняет процесс переработки, а также приводит к снижению выхода целевого продукта.

В диссертационной работе Непомнящего А.А. сделана попытка осуществления стадий гидродеоксигенации триглицеридов и изомеризации образующихся при этом н-алканов на одном бифункциональном катализаторе. С этой целью исследованы платиносодержащие и никель-молибден-сульфидные катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, модифицированный борат-, вольфрамат-, молибдат- и фосфат-анионами. Подход, основанный на изменении кислотных свойств алюмооксидных носителей путем анионного модифицирования, является традиционным, однако в данной работе он впервые использован для приготовления катализаторов гидродеоксигенации масложирового сырья. Таким образом, диссертационная работа Непомнящего А.А.

Получено ИХХТ СО РАН
24 ноября 2022 г.
Вход № 287.8-23-09/51

"Влияние анионного модифицирования алюмооксидного носителя металлических и сульфидных катализаторов на процесс гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот", в которой рассматриваются основные закономерности превращения триглицеридов жирных кислот в присутствии бифункциональных платиносодержащих и никель-молибден-сульфидных катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, модифицированный борат-, вольфрамат-, молибдат- и фосфат-анионами, несомненно является актуальной.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 135 страницах текста, содержит 29 рисунков и 8 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списка условных обозначений и сокращений и списка используемой литературы из 223 наименований.

Основные результаты работы. Во введении диссертации обоснована актуальность исследования и необходимость его проведения, сформулирована цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость.

Целью работы Непомнящего А.А. являлось установление основных закономерностей превращения триглицеридов жирных кислот в присутствии платиносодержащих и никель-молибден-сульфидных катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, модифицированный борат-, вольфрамат-, молибдат- и фосфат-анионами.

В первой главе проведена систематизация имеющихся в зарубежной и отечественной литературе данных о закономерностях протекания каталитических превращений триглицеридов масложирового сырья, а также модельных соединений, подробно описано влияние основных параметров процесса (температура, давление, растворитель и т.д.) на активность и селективность катализаторов в процессе гидродеоксигенации. Также показано современное состояние и реализация промышленных технологий переработки возобновляемого растительного сырья и животных жиров в компоненты моторного топлива. Отдельно в обзоре литературы уделено внимание рассмотрению свойств анион-модифицированных носителей и их применению в кислотно-контролируемых реакциях. Информация, приведенная в обзоре, достаточна для понимания всех аспектов обозначенной проблемы, необходимости проводимого диссертационного исследования и его научной новизны.

Во второй главе приведены методики синтеза анион-модифицированных носителей и платиносодержащих и никель-молибден-сульфидных катализаторов на их основе, описаны процедура проведения каталитических испытаний и анализа продуктов в

процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла, а также представлены методики инструментальных методов исследования носителей и катализаторов (АЭС-ИСП, РФА, ТПД NH₃, спектроскопии ЭПР, ТПВ H₂, импульсной хемосорбции, ПЭМ).

Третья глава посвящена изучению текстурных, структурных и кислотных свойств носителей и катализаторов, отличающихся природой и содержанием модификатора и активного компонента катализатора. В работе исследованы кислотные свойства носителей и их влияние на формирование активного компонента платиносодержащих и никель-молибден-сульфидных катализаторов. Образцы никель-молибден-сульфидных катализаторов, приготовленные методом пропитки из биметаллических цитратных комплексов, изучались методом ПЭМ, что позволило установить снижение средней длины слоя и среднего количества слоёв в упаковке для образцов, модифицированных добавками оксида бора. Также методами ТПВ H₂ и импульсной хемосорбции CO для платиносодержащих образцов было показано полное восстановление активного компонента в условиях предварительной обработки. При этом установлено, что дисперсность платины, нанесенной на оксид алюминия, модифицированный оксидами бора и вольфрама, зависит от содержания модификатора. Дисперсность более 70 %, при которой обеспечивается полное гидрирование сырья, сохраняется вплоть до содержания оксида вольфрама в носителе 15 мас.% и во всём исследуемом интервале содержаний оксида бора.

В четвертой главе представлены и обсуждены результаты исследования природы гидрирующего компонента и химического состава носителя на активность, селективность и стабильность NiMoO_x--, NiMoS_x- и Pt-катализаторов в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла. Показано, что стабильную гидрирующую активность катализатора обеспечивает метод нанесения NiMoS_x-компонентов из биметаллических цитратных комплексов с последующей обработкой диметилдисульфидом. Впервые установлено, что нанесенные платиновые и никель-молибден-сульфидные катализаторы на основе оксида алюминия, модифицированного оксидами бора и вольфрама, обеспечивают полную гидродеоксигенацию подсолнечного масла с образованием смесей углеводородов нормального и изомерного строения. При этом наибольшей активностью в реакциях изомеризации обладают платиносодержащие катализаторы на носителях, содержащих 20 мас.% оксида бора и 15 мас.% оксида вольфрама, и обеспечивающих содержание изопарафинов в продуктах 86 и 74 мас. % соответственно. Опираясь на данные изучения катализаторов комплексом физико-химических методов, автор объясняет влияние модификации алюмооксидного носителя оксидами бора и вольфрама на направления превращений масложирового сырья. Для NiMoS_x-катализаторов с ростом кислотности

растёт выход продуктов декарбоксилирования/декарбонилирования за счёт снижения размеров слоёв сульфида молибдена, тогда как для катализаторов на основе нанесённой платины увеличивается выход продуктов прямой гидродеоксигенации, обусловленный ростом скорости кислотно-катализируемых реакций дегидратации интермедиатов – жирных спиртов.

Пятая глава посвящена изучению причин дезактивации платиновых и никель-молибден-сульфидных катализаторов, нанесенных на борат- и вольфраматмодифицированные носители. Образцы катализаторов исследовались методами термогравиметрического анализа и спектроскопии ЭПР, с помощью которых было установлено, что углеродные отложения локализованы преимущественно на поверхности носителя и практически не блокируют гидрирующий компонент, обеспечивая сохранение активности образцов в гидрогенизационных процессах на протяжении всего цикла испытаний. Полученные данные о концентрации ПЦ в отмытых катализаторах далее были сопоставлены с количеством углеродных отложений, определенных методом ТГА. По характеру связи между концентрацией ПЦ в сериях дезактивированных катализаторов с концентрацией катион-радикалов перилена, определенной для этих же серий исходных катализаторов методом ЭПР-спектроскопии молекул-зондов было установлено, что дезактивация катализаторов в процессе ГДО происходит за счет накопления кокса, образующегося на кислотных центрах катализатора.

Важно отметить, что в работе грамотно применен набор физико-химических методов, позволяющий решить поставленные задачи по определению влияния поверхностной кислотности носителей на формирование гидрирующего компонента. Диссертант проводит глубокий анализ полученных данных, достаточно полно описывает и сопоставляет результаты исследования образцов разными методами, проводит корреляции между данными о кислотных свойствах и состоянии гидрирующего компонента образцов и их каталитическими свойствами в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла.

Научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

Полученные автором данные, несомненно, являются новыми, поскольку в работе впервые установлена зависимость дисперсности нанесенной платины от содержания модификатора в носителях $B_2O_3-Al_2O_3$ и $WO_3-Al_2O_3$. Для анион-модифицированных алюмооксидных носителей Pt- и Ni-Mo-S-катализаторов впервые изучено влияние химического состава и поверхностной кислотности на направления превращения триглицеридов жирных кислот в процессе гидродеоксигенации и установлено, что для платиносодержащих

катализаторов рост кислотности способствует протеканию реакций прямой гидродеоксигенации, а для сульфидных катализаторов – реакций декарбоксилирования/декарбонилирования. Кроме того, определены оптимальные составы для анион-модифицированных алюмооксидных носителей для получения в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла углеводородов дизельной фракции с высоким содержанием алканов разветвленного строения.

Полученные результаты имеют важное практическое значение, что подтверждается наличием патента Российской Федерации на катализатор, способ его получения и способ получения компонентов моторных топлив. Данные, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы для создания новых эффективных катализаторов для переработки сырья в экологически чистые компоненты моторных топлив с улучшенными низкотемпературными характеристиками.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Основные результаты диссертационной работы представляют научный и практический интерес для организаций, которые занимаются исследованием и разработкой бифункциональных катализаторов для переработки возобновляемого растительного сырья и животных жиров, в том числе Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институт химии и химической технологии РАН, Московский государственный университет, а также промышленные компании, область деятельности которых связана с производством катализаторов и каталитическими процессами получения моторных топлив – ПАО Газпромнефть, ПАО Роснефть и др. Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы в специальных учебных дисциплинах по катализу и технологиям переработки возобновляемого сырья при подготовке бакалавров, специалистов, магистров и аспирантов по химическим направлениям.

Обоснованность и достоверность научных положений и результатов работы.

Научные положения и выводы диссертации Непомнящего А.А. являются достоверными и подкрепляются большим объемом экспериментального материала. Достоверность полученных данных подтверждается дополняющими друг друга экспериментальными данными, полученными автором с применением современных подходов и методик для исследования катализаторов на высокоточном оборудовании, а также воспроизводимостью результатов для одинаковых объектов исследования с сохранением выявленных закономерностей и тенденций для разных серий катализаторов. При

описании подобных экспериментов полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.

Публикации и аprobация результатов. Результаты диссертационного исследования достаточно полно опубликованы в 21 печатной работе, среди которых 6 статей в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus). По результатам работы получен 1 патент РФ, что показывает практическую значимость работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на 14-ти конференциях всероссийского и международного уровней.

Автореферат диссертации и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание работы. В целом работа выполнена на высоком научном уровне. Диссертация написана хорошим языком, рисунки и таблицы хорошо иллюстрируют текст.

Замечания по диссертационной работе.

По работе имеются некоторые замечания и вопросы:

1. В работе не уделено достаточного внимания вопросам исследования исходного гидроксида алюминия, используемого для синтеза носителей. Помимо псевдобемита он может содержать аморфную фазу, а также фазу байерита.

2. В работе не приведено подробного обоснования выбора методик синтеза носителей. В частности, непонятен выбор разного времени и температуры прокаливания (стр.53), а это существенным образом влияет на текстуру и кислотность. Например, при сравнении образцов серий WA и ВА (табл. 4 стр. 70), немодифицированный WA-0 имеет большее содержание сильных центров, чем ВА-5 (табл. 5 стр. 72).

3. Известно, что при введении анионов сильных кислот может происходить аморфизация гидроксида алюминия с формированием основных (кислых) солей. Образцы носителей не исследованы традиционным для таких случаев методом дифференциальной сканирующей калориметрии, приведено недостаточно данных рентгенофазового анализа.

4. Реакции дегидрирования кокса на носителе, о которых идет речь на стр. 107 маловероятны, поскольку оксид алюминия не является катализатором дегидрирования. В выводе № 4 (стр. 114) констатируется, что кокс образуется на кислотных центрах катализатора, а на стр. 107 он «образуется» на поверхности металла.

5. На стр.73, 78, 79, 105. имеются грамматические ошибки. В списке сокращений отсутствует ПЦ (парамагнитные центры).

Заключение.

Диссертационная работа Непомнящего Александра Андреевича «Влияние анионного модифицирования алюмооксидного носителя металлических и сульфидных катализаторов на процесс гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по установлению взаимосвязи между составом анион-модифицированных платиносодержащих и никель-молибден-сульфидных катализаторов с их каталитическими свойствами в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла, имеющей значение для развития работ в области гидропереработки возобновляемого растительного сырья. Выводы, сформулированные соискателем, соответствуют поставленным задачам. Работа, безусловно, актуальна, содержит новые и интересные результаты, связанные с разработкой бифункциональных катализаторов на основе анион-модифицированных алюмооксидных носителей. В целом, результаты диссертационного исследования отличаются оригинальностью и представляют интерес, как для науки, так и для практики.

Диссертационная работа Непомнящего А.А. соответствует п. 3 «Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья», п. 13 «Экологические аспекты переработки топлив. Разработка технических и технологических средств и способов защиты окружающей среды от вредных выбросов производств по переработке топлив, товарных нефтепродуктов и высокоэнергетических веществ» паспорта специальности 2.6.12 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Диссертационная работа Непомнящего Александра Андреевича «Влияние анионного модифицирования алюмооксидного носителя металлических и сульфидных катализаторов на процесс гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот» по своей актуальности, научной новизне, обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, практической значимости результатов отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года (в редакции от 11.09.2021 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор – Непомнящий Александр Андреевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден на заседании кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, протокол заседания № 5 от 2 ноября 2022 года.

Отзыв подготовлен заместителем директора по связям с промышленностью и коммерциализации Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» доктором технических наук, профессором Ламберовым Александром Адольдовичем.

«10» ноября 2022 г.

Ламберов Александр Адольдович

Заместитель директора по связям с промышленностью и коммерциализации Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Адрес электронной почты: Alexander.Lamberov@kpfu.ru

Телефон: +7 (843) 72 03 24

Наименование организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Почтовый адрес: 420008, Республика Татарстан, Казань, ул. Кремлевская, 18

Тел.: +7 (843) 939-29-03

Адрес электронной почты: public.mail@kpfu.ru



С уважением,
Заместитель директора по связям
с промышленностью и коммерциализации
Химического института им. А.М. Бутлерова,
д.т.н., профессор

А.А. Ламберов