

## ОТЗЫВ

официального оппонента 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

### 1. Актуальность темы диссертации

Мировые запасы ископаемого органического сырья, представленного нефтью, природным газом и углем, огромны, но рано или поздно они будут исчерпаны. В связи с этим, в последние годы направление развития современной топливной энергетики постепенно претерпевает явное смещение в область технологий переработки возобновляемых источников сырья, важнейшим из которых является растительное сырье. В настоящее время биомасса рассматривается, как альтернатива нефтяному сырью и главным её достоинством является быстрая возобновляемость и возможность снижения содержания углекислого газа в атмосфере за счет его поглощения продуцентами, используемыми в производственном цикле получения биотоплив. Компонентами биомассы являются жиры, содержащие в своем составе жирнокислотные остатки с числом атомов углерода от 8 до 22 и являющиеся перспективным сырьем для производства дизельных топлив и авиационных керосинов. В то же время получение путем переэтерификации триглицеридов биодизельных топлив, содержащих эфиры жирных кислот, ограничивает их применение по ряду причин, и не позволяет использовать более 7 % в качестве добавки к нефтяным дизельным топливам. Поэтому более привлекательным методом получения биотоплив, свободных от кислорода, представляется каталитическая гидропереработка возобновляемого растительного сырья. Для эффективного проведения процесса гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот требуется бифункциональный катализатор, который проявляет кислотные свойства при изомеризации н-алканов и гидрирующие свойства для гидрирования сырья. В настоящее время в качестве катализаторов гидродеоксигенации масложирового сырья рассматриваются анион-модифицированные оксиды металлов, для которых характерна возможность широкого варьирования их кислотных свойств, а также высокая стабильность в восстановительной и гидротермальной средах. Однако, несмотря на простоту их получения, на сегодняшний день остро стоит проблема разработки и создания отечественных высокоэффективных катализаторов для производства в одну стадию компонентов дизельного топлива из возобновляемого сырья с высоким выходом и необходимыми эксплуатационными свойствами. В связи с этим, диссертационная работа Непомнящего А.А., посвященная установлению основных закономерностей превращения триглицеридов жирных кислот в присутствии платиносодержащих и никель-молибден-сульфидных катализаторов, нанесенных на оксид

Получено ИХХТ СО РАН  
22 ноября 2024  
Выход № 2878-23-08/45

алюминия, модифицированный борат-, вольфрамат-, молибдат- и фосфат-анионами, является актуальной и имеет важное практическое значение.

## **2. Новизна и достоверность основных выводов и результатов, полученных и сформулированных в диссертационной работе**

Впервые установлена зависимость дисперсности нанесенной платины от содержания модификатора в носителях  $B_2O_3-Al_2O_3$  и  $WO_3-Al_2O_3$ . Показано, что с ростом содержания модификатора от 0 до 20 мас. % дисперсность падает на 20 % (отн.) при использовании оксида бора, и на 55 % – при использовании оксида вольфрама. Изучено влияние химического состава и поверхностной кислотности анион-модифицированных алюмооксидных носителей Pt- и Ni-Mo-S-катализаторов 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. Показана возможность получения в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла углеводородов дизельной фракции с высоким содержанием алканов разветвленного строения. Наилучшие результаты достигнуты при использовании платиновых катализаторов, содержащих 20 мас.% оксида бора и 15 мас.% оксида вольфрама в качестве носителей (содержание изоалканов в продуктах достигает 86 и 74 % соответственно). Показано, что основной причиной дезактивации катализаторов гидродеоксигенации на основе анион-модифицированного оксида алюминия является накопление углеродных отложений, блокирующих кислотные центры на их поверхности.

Достоверность экспериментальных результатов определяется тем, что они получены с использованием комплекса современных высокочувствительных взаимодополняющих физико-химических методов анализа (атомно-эмиссионная спектроскопия с индукционно-связанной плазмой, РФА, ПЭМ ВР, ЭПР-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, ТПД- $NH_3$ , ТПВ, ДТА–ДТГ, импульсная хемосорбция CO, газожидкостная хроматография, исследование каталитической активности и стабильности с использованием стендовой установки проточного типа со стационарным слоем катализатора). Все приведенные результаты хорошо воспроизводимы и согласуются с литературными данными.

Основные результаты исследований обсуждались на 14 всероссийских и международных конференциях различного уровня. Результаты были опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ.

## **3. Ценность диссертационной работы для науки и практики**

Научная ценность работы заключается в установлении характера влияния химического состава анион-модифицированных алюмооксидных носителей на их физико-химические свойства и закономерности формирования нанесенных гидри-

рующих компонентов. Изучены каталитические свойства платиносодержащих и никель-молибден-сульфидных катализаторов на основе носителей  $B_2O_3-Al_2O_3$ ,  $P_2O_5-Al_2O_3$ ,  $MoO_3-Al_2O_3$ ,  $WO_3-Al_2O_3$  в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла и определен оптимальный состав носителей. Установлены основные причины дезактивации катализаторов гидродеоксигенации, заключающиеся в образовании и накоплении кокса на их кислотных центрах, при этом гидрирующая активность катализаторов сохраняется как для нанесённой платины, так и для никель-молибден-сульфидного компонента.

Значимость результатов диссертации для практики состоит в разработке способа и оптимизации химического состава бифункциональных анион-модифицированных алюмооксидных платиновых и никель-молибден-сульфидных катализаторов для процесса гидродеоксигенации масложирового сырья. Катализаторы обеспечивают полную гидродеоксигенацию подсолнечного масла с образованием смесей углеводородов нормального и изомерного строения, при этом содержание изопарафинов в продуктах достигает более 80 мас.%. Результаты диссертационной работы могут быть использованы как в производстве промышленных катализаторов, так и в процессе гидропереработки масложирового сырья. Практическая значимость диссертации подтверждается зарегистрированным патентом РФ.

При оценке уровня представленной диссертации следует отметить комплексный характер исследования – сочетание современных физико-химических методов изучения состава и состояния поверхности получаемых сложных многокомпонентных оксидных систем и применение всестороннего анализа их каталитических свойств.

#### **4. Оценка содержания диссертации в целом и замечания к оформлению диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, содержания, пяти глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 223 источника. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, включает 29 рисунков и 8 таблиц.

**Во введении** дано обоснование актуальности, научной новизны и практической значимости диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** диссертации представлен литературный обзор, который содержит шесть разделов. Автором рассматриваются современные представления о процессе переработки масложирового сырья в компоненты моторных топлив. Особое внимание уделяется механизмам реакций, протекающих с участием активных центров катализаторов, и влиянию условий проведения процесса и состава катализатора на основные направления превращения в реакциях гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот. Подробно освещаются предлагаемые на сегодняшний день катализаторы гидропереработки возобновляемой биомассы и промыш-

ленные процессы гидроочистки и гидрокрекинга для получения биотоплив. Представлены общие сведения о свойствах и применении анион-содержащих оксидов алюминия.

**Вторая глава** представляет собой экспериментальную часть, в которой описаны методики приготовления носителей и анион-модифицированных катализаторов, проведения их каталитических испытаний в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла, а также анализа состава исходного сырья и образующихся продуктов реакции. Здесь же приведены физико-химические методы исследования, позволяющие детально изучить свойства получаемых образцов.

**В третьей главе** представлены результаты исследований по влиянию содержания и природы модификатора на текстурные характеристики и кислотность носителей, а также на дисперсность нанесенных гидрирующих компонентов анион-модифицированных носителей и NiMoS- и Pt-катализаторов на их основе. Показано, что зависимость текстурных характеристик от содержания модификатора носит экстремальный характер с максимумом при 5-10 мас.% добавки. Снижение удельной поверхности и удельного объема пор при содержании 15-30 мас.% модификатора обусловлено взаимодействием с оксидом алюминия и образованием отдельных фаз оксидов-модификаторов при температурной обработке носителей. Установлено, что для модифицированных носителей общее содержание кислотных центров выше по сравнению с исходным оксидом алюминия. Максимум общего количества кислотных центров приходится на образцы с содержанием 5-10 мас.% добавки. Показано, что модифицирование алюмооксидного носителя оксидами бора и вольфрама приводит к увеличению дисперсности сульфида молибдена для NiMoS-катализаторов, при этом дисперсность платины снижается с ростом содержания модификатора, и в наибольшей степени это проявляется для вольфраматсодержащих образцов.

**Четвертая глава** посвящена каталитическим испытаниям платино- и никель-молибденсульфидных анион-модифицированных алюмооксидных катализаторов в процессе гидродеоксигенации масложирового сырья. Показано, что метод нанесения активного компонента NiMoS<sub>x</sub>-катализаторов из биметаллических цитратных комплексов обеспечивает высокую активность и стабильность катализатора в процессе гидродеоксигенации масложирового сырья по сравнению с катализатором, полученным последовательной пропиткой растворами индивидуальных солей молибдена и никеля, и оксидной формой катализатора. Период стабильной работы образца в режиме полной гидродеоксигенации сырья составляет не менее 500 часов. Выход жидких углеводородных продуктов на поданное масло практически не зависит от природы и содержания модификатора в катализаторе и составляет 82,2-83,5 %. Установлены наиболее активные и селективные в отношении образования изопарафинов образцы – это катализаторы на основе борат- и вольфраматсодержащего оксида алюминия, приготовленные из биметаллических цитратных комплек-

сов. Концентрация изоалканов, получаемых на них в начале реакции, может достигать 67-71 % и 35-36 %, соответственно.

Показано, что для Pt-катализаторов состав образующихся при переработке подсолнечного масла продуктов зависит от содержания модификатора и дисперсности нанесенной платины. Для высокодисперсных платиновых алюмооборотных катализаторов значительная часть сырья превращается по маршруту разрыва С–С-связи в глицерольных остатках. При этом, для вольфраматмодифицированных Pt-катализаторов соотношение выхода пропана и жидких углеводородов составляет 0,29-0,33 и не отличается от такового для NiMoCitrSx-катализаторов. Установлено, что при введении обоих типов модификаторов происходит повышением вклада реакций прямой гидродеоксигенации в общую схему деоксигенации сырья, которой способствует рост кислотности носителя.

**В пятой главе** приведены результаты исследования исходных и дезактивированных NiMoCitrSx-и Pt катализаторов, нанесенных на борат- и вольфраматмодифицированные носители. Показано, что при сохранении высокой активности в реакциях удаления кислорода и гидрировании непредельных углеводородов на протяжении не менее 150 часов для NiMoCitrSx- и 24 ч для Pt-катализаторов, со временем наблюдается постепенная дезактивация преимущественно кислотных центров образцов, что приводит к снижению доли изомеров в составе получаемых продуктов. Установлена связь между кислотностью катализаторов и количеством углеродных отложений на их поверхности. Увеличение содержания модификатора независимо от типа гидрирующего компонента приводит к росту количества высокотемпературного графитоподобного кокса, образующегося на катализаторе, что потребует более высоких температур окисления в случае его регенерации. При этом в ходе дезактивации гидрирующая активность катализаторов сохраняется как для нанесённой платины, так и для никель-молибден-сульфидного активного компонента.

В целом, диссертационная работа представляет качественное фундаментальное исследование с хорошей перспективой практической реализации ее результатов. Автором детально изучено влияние метода, условий приготовления и химического состава рассматриваемых катализаторов на их физико-химические характеристики, кислотные свойства и активность, селективность и стабильность в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла.

При ознакомлении с результатами исследований, изложенными в диссертации, возникли некоторые вопросы и замечания.

1. Чем обусловлен выбор фиксированных условий проведения процесса гидродеоксигенации подсолнечного масла – температура 380 °С, давление 4,0 МПа, массовая скорость подачи сырья  $1 \text{ ч}^{-1}$ , соотношение  $\text{H}_2:\text{сырье} = 2500 \text{ Нм}^3 : \text{м}^3$ , а также выбор содержания платины 0,5 мас.% во всех исследуемых катализаторах?

2. Почему в случае катализаторов Pt/WA-х не исследовался образец с добавкой 25 мас.% модификатора как для катализаторов Pt/WA-х?

3. В диссертации, к сожалению, не приводятся сравнительные результаты по активности полученных автором наиболее эффективных систем с уже известными катализаторами гидропереработки масложирового сырья. Проводилась ли такая оценка?

4. В диссертации отмечается в качестве преимуществ созданных катализаторов гидродеоксигенации простота их получения, высокая активность, селективность и стабильность. Однако в работе нет данных о возможности многоциклового использования разработанных катализаторов в изучаемом процессе за счет проведения периодической регенерации. Проводились ли работы по изучению возможности восстановления активности дезактивированных катализаторов окислительной регенерацией?

5. Исходя из выявленных автором зависимостей между физико-химическими свойствами и каталитической активностью исследуемых систем, какие близкие по химическому составу катализаторы могут быть также эффективны в рассматриваемом в работе процессе?

6. Несколько не корректна формулировка третьего положения, выносимого на защиту. По-видимому, на содержание и природу углеродных отложений оказывает влияние, в первую очередь, компонентный состав самого катализатора и состав исходного сырья, а также условия проведения и продолжительность процесса гидродеоксигенации подсолнечного масла, а «кислотные свойства» – это уже следствие состава самого катализатора.

Высказанные замечания не снижают ценности диссертационной работы, представляющей собой законченное научное исследование. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы, опубликованные работы достаточно полно отражают её основное содержание.

Материал, представленный в диссертации, изложен в доступной и ясной форме, структура работы выдержана по всему тексту. Исследование выполнено на очень хорошем экспериментальном и теоретическом уровне. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием ряда современных физико-химических методов анализа.

Диссертационная работа Непомнящего А.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача, связанная с установлением основных закономерностей превращения триглицеридов жирных кислот в присутствии бифункциональных гетерогенных катализаторов на основе анион-модифицированного оксида алюминия, имеющая существенное значение для химической технологии топлива и высокоэнергетических веществ, а также катализа.

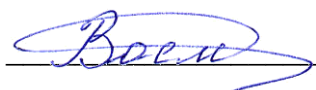
По объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленных задач, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов представленная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 (в действующей

редакции от 11.09.2021 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Считаю, что Непомнящий Александр Андреевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (специальность 02.00.13 – Нефтехимия), профессор (специальность 02.00.13 – Нефтехимия)

Исполняющий обязанности директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН),



Восмериков Александр Владимирович

Почтовый адрес: 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4;  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук  
Тел.: +7 (3822) 491-021, Факс: +7 (3822) 491-457  
E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Дата составления отзыва « 22 » ноября 2022 г.

«Подпись А.В. Восмерикова заверяю»

Ученый секретарь ИХН СО РАН,  
кандидат химических наук



Степанов Андрей Александрович

