

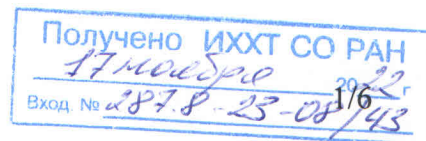
ОТЗЫВ

официального оппонента, д.х.н., профессора Кутепова Бориса Ивановича 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. Жиры, содержащиеся в биомассе, являются перспективным возобновляемым сырьем для производства компонентов дизельных топлив. Реализованные в промышленном масштабе технологии каталитической переработки биомассы предполагают использование модифицированных схем гидроочистки с применением традиционных алюмоникельмолибденовых катализаторов. В этом случае образуются смеси нормальных алканов, которые характеризуются высокими температурами замерзания, и требуется дополнительная стадия их изомеризации с использованием катализаторов на основе благородных металлов, нанесенных на цеолитсодержащие носители. Появление дополнительной стадии существенно удорожает процесс, а также приводит к снижению выхода жидких продуктов. В диссертации Непомнящего А.А. предлагается вариант одностадийного процесса переработки масложирового сырья в компоненты дизельных топлив с высоким содержанием изопарафинов. В качестве носителей для катализаторов данного процесса рассматривается оксид алюминия, модифицированный оксидами бора, вольфрама, фосфора и молибдена. Синтез таких материалов относительно прост, а их кислотность можно регулировать в широких пределах.

В связи с изложенным не вызывает сомнения **актуальность** диссертационной работы Непомнящего А.А., посвященной выяснению влияния анионного модифицирования алюмооксидного носителя на активность, селективность и стабильность нанесенных платиновых и никельмолибденсульфидных катализаторов в процессе гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот подсолнечного масла.

Степень обоснованности научных положений. Основные положения диссертационной работы изложены на 135 страницах текста, включая 29 рисунков и 8 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списка условных обозначений и сокращений и списка цитируемой литературы, включающих 223 наименования.



По материалам диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных (Web of Science и Scopus) и рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций, а также получен 1 патент РФ. Результаты работы неоднократно докладывались на российских и международных научных конференциях.

Сформулированные в работе задачи решены и цель исследования достигнута полностью. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных теоретических представлений и экспериментальных подходов, широким набором инструментальных методов исследования свойств и структуры веществ, а также подтверждается публикациями в высокорейтинговых научных изданиях. Все научные положения и выводы, сделанные в работе, убедительно обоснованы полученными экспериментальными данными и их интерпретацией на основе теоретических концепций и представлений, отражённых в современной научной литературе. Все научные положения и выводы в полной мере отражают наиболее важные результаты диссертационного исследования.

Во введении обоснованы актуальность, новизна и практическая значимость диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследования.

Первая глава посвящена обзору зарубежной и отечественной литературы по теме диссертационной работы. На основании проведенного анализа автор делает заключение о перспективности разработки бифункциональных катализаторов для процессов гидропереработки возобновляемого растительного сырья с использованием анион-модифицированных алюмооксидных носителей, позволяющих получать экологически чистые компоненты моторных топлив с улучшенными низкотемпературными характеристиками.

Во второй главе представлена экспериментальная часть диссертационной работы. Подробно описаны основные стадии приготовления анион-модифицированных алюмооксидных носителей и катализаторов, условия и методика испытаний катализаторов в процессе гидродеоксигенации масложирового сырья, а также применяемые физико-химические методы исследования структуры и свойств катализаторов (АЭС-ИСП, РФА, ТПД NH_3 , спектроскопии ЭПР, ТПВ H_2 , импульсной хемосорбции, ПЭМ, и т.д.).

В третьей главе приведены результаты изучения кислотных, текстурных и структурных свойств носителей и катализаторов, отличающихся природой и содержанием модификатора, а также активного компонента.

Установлено, что модифицирование алюмооксидного носителя приводит к увеличению, главным образом, Бренстедовских кислотных центров слабой и средней силы. При этом с ростом содержания оксидов бора и вольфрама доля упомянутых центров монотонно увеличивается. Похожая тенденция сохраняется и для катализаторов, однако, при нанесении никеля и молибдена абсолютное значение концентрации кислотных центров снижается в 3-9 раз в результате их блокировки.

Обнаружено, что в платиносодержащих катализаторах дисперсность металла более 70 % сохраняется вплоть до содержания оксида вольфрама в носителе, равного 15 мас.%, и во всём исследуемом интервале содержаний оксида бора. Для сульфидных никельмолибденовых катализаторов наблюдается снижение среднего размера частиц нанесенного сульфида молибдена и числа слоев в упаковке при модифицировании алюмооксидного носителя 20 мас.% оксида бора.

Из результатов изучения текстурных характеристик носителей следует, что они все являются мезопористыми материалами со средним размером пор 5,5-13,1 нм и объемом пор 0,21-0,59 см³/г. Значения удельной поверхности и объема пор проходят через максимум при содержании модификатора от 5 до 10 мас.%.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния природы гидрирующего компонента и химического состава носителя на активность, селективность и стабильность NiMoO_x-, NiMoS_x- и Pt-катализаторов в реакции гидродеоксигенации подсолнечного масла. Проведенные ресурсные испытания образцов катализаторов, отличающихся предшественником активного компонента, показали более высокую гидрирующую активность NiMoS_x-компонента, полученного из биметаллических цитратных комплексов. В исследованных условиях на модифицированных никельмолибденсульфидных катализаторах из подсолнечного масла образуются свободные жирные кислоты и пропан. Превращение последних в углеводороды происходит преимущественно в результате реакций декарбонилирования. В отличие от сульфидных систем на платиносодержащих образцах разложение триглицеридов жирных кислот сопровождается образованием метана и этана и свободных жирных кислот, и определяется дисперсностью нанесенной платины. Преимущественным направлением превращения жирных кислот является прямая гидродеоксигенация с образованием углеводородов с четным числом атомов углерода в углеводородной цепи, доля которого увеличивается с ростом содержания модификатора. При этом образование углеводородов с нечетным числом атомов углерода происходит по реакции декарбонилирования. Содержание изоалканов в составе жидких продуктов переработки подсолнечного масла также зависит от содержания модификатора

и дисперсности нанесенного металла и может достигать 86% для боратсодержащих и 74,2% для вольфраматсодержащих образцов.

В пятой главе приведены результаты исследования исходных и дезактивированных NiMoCitS_x - и Pt катализаторов, нанесенных на борат- и вольфраматмодифицированные носители, методами ЭПР-спектроскопии и термогравиметрического анализа.

Научная новизна результатов исследования. Для борат- и вольфраматсодержащих платиновых катализаторов установлена зависимость дисперсности нанесенной платины от содержания модификатора. Показано, что с ростом содержания модификатора в носителе происходит снижение дисперсности нанесенной платины. Впервые 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 компонентов дизельного топлива, обладающих улучшенными низкотемпературными свойствами. Наибольшее содержание изоалканов в продуктах, равное 86 и 74 %, получено при использовании платиновых катализаторов с 20 мас.% оксида бора и 15 мас.% оксида вольфрама в носителях, соответственно. Установлено, что наблюдаемая при увеличении продолжительности каталитического эксперимента дезактивация катализаторов на основе анион-модифицированного оксида алюминия обусловлена преимущественно накоплением углеродных отложений, блокирующих кислотные центры поверхности.

Практическое значение полученных в диссертационной работе результатов заключается в том, что предложены рецептуры перспективных платиновых и никель-молибден-сульфидных катализаторов для одностадийной переработки масложирового сырья в экологически чистые компоненты моторных топлив.

При знакомстве с содержанием диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. Даст ли одностадийная схема переработки с использованием предлагаемого в работе катализатора какие-либо преимущества перед существующими вариантами процесса существующей двухстадийной схемы процесса переработки масложирового сырья в углеводородные компоненты дизельных топлив.?
2. Определяли ли эксплуатационные характеристики получаемых жидких продуктов как компонентов моторных топлив характеристики и проводили ли сравнение с другими типами дизельных топлив?

3. Чем обусловлен выбор содержания платины 0,5 мас.% во всех исследуемых катализаторах и можно ли оценить нижний предел содержания платины в катализаторах без ухудшения параметров процесса?
4. Спасибо Непомнящему А.А. за информативный литературный обзор, который представляет самостоятельный труд и достоин, на мой взгляд, отдельной публикации. В то же время его можно было сократить, так как вместе со списком литературы он составляет половину диссертации.
5. В практической значимости говорится, что определены оптимальные составы катализаторов. Желательно указать критерий оптимизации, а лучше вообще этот термин не использовать.
6. То, что катализатор и способ его получения защищены патентом РФ скорее свидетельствует о их научной новизне, чем о практической значимости.

Эти вопросы и уточнения не умаляют достоинств работы, выполненной на высоком экспериментальном уровне.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации. Автореферат в полном объеме отражает основное содержание диссертационной работы.

Заключение. В целом, диссертация Непомнящего А.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой установлено влияние анионного модифицирования алюмооксидного носителя на активность, селективность и стабильность нанесенных платиновых и никельмолибденсульфидных катализаторов в процессе гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот подсолнечного масла.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.12 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ по следующим пунктам:

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.

По актуальности, научной новизне, достоверности результатов и выводов диссертационная работа полностью отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 в редакции от 20.03.2021 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Непомнящий Александр Андреевич – заслуживает

присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12
Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (02.00.15. (1.4.14.) Кинетика и катализ), профессор
Заведующий лабораторией приготовления катализаторов

« 16 » ноября 2022 г.



Кутепов Борис Иванович

450075, Российская Федерация, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141,
Институт нефтехимии и катализа обособленное структурное подразделение Федерального
государственного бюджетного научного учреждения Уфимский федеральный
исследовательский центр Российской академии наук

Телефон: 89033515631

Адрес электронной почты: kutepoff@inbox.ru

Подписи Кутепова Б.И. заверяю,

Ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН К.Х.Н.



Кинзябаева З.С.