

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Наранова Евгения Руслановича «Микро-мезопористые никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы для гидродеароматизации дизельных фракций», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия.

Диссертационная работа Е.Р. Наранова посвящена изучению никель-вольфрамовых сульфидных катализаторов для гидродеароматизации дизельных фракций. Тенденция повышения глубины переработки нефти и постоянное ужесточение экологических стандартов требуют поиска альтернативных подходов к получению высококачественных моторных топлив. Получение дизельного топлива из среднестиллятных фракций возможно с использованием процесса глубокой гидродеароматизации, который позволяет из фракций с высоким содержанием сернистых/ароматических соединений и низким цетановым числом получать дизельное топливо Класса 5. В своей работе Е.Р. Наранов предлагает ряд перспективных решений, позволяющих частично нивелировать недостатки имеющихся каталитических систем и, соответственно, существенно повысить качество получаемого из средних дистиллятов дизельного топлива, поэтому выбор темы работы можно признать актуальным.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка сокращений, а также списка цитируемой литературы из 119 наименований.

В литературном обзоре содержатся сведения о современных гидропроцессах, позволяющих получать дизельное топливо с низким содержанием ароматических углеводородов и сернистых соединений, сведения о составе катализаторов гидропроцессов и влиянии мезопористой структуры на активность и селективность сульфидных катализаторов. Также в обзоре приводится классификация методов синтеза микро-мезопористых материалов, их физико-

химические и каталитические свойства. В целом обзор дает адекватное представление о современном состоянии исследований в области катализаторов гидродеароматизации дизельных фракций. В качестве катализаторов данного гидропроцесса традиционно выступают сульфиды переходных металлов, нанесенные на пористый носитель с кислотными свойствами – микропористый цеолит в матрице из гамма-оксида алюминия. Однако, использование цеолитных материалов, обладающих микропористой структурой, может приводить к возникновению диффузионных ограничений, а высокое содержание сильных кислотных центров способствует протеканию реакций крекинга, снижая выход целевых фракций. В качестве альтернативы цеолитам автор диссертации предлагает использовать пористые композиции с иерархической системой пор.

В ходе выполнения работы диссертанту удалось синтезировать ряд Ni-W сульфидированных катализаторов на основе микро-мезопористых материалов различного строения. Автором были получены материалы типа ZSM-5/SBA-15, BEA/TUD, BEA/SBA-15 и ZSM-5/MCM-41. Показано, что оптимальным методом получения подобных материалов является метод двойного темплатного синтеза. Микро-мезопористые материалы, полученные таким способом, обладают высокой степенью кристалличности и демонстрируют высокую активность в гидрировании ароматических соединений, в том числе сернистых. Кроме того, применение материалов с иерархической пористой структурой позволило увеличить содержание светлых фракций в процессе гидрирования нефтешлама. При этом было отмечено, что в гидрировании тяжелых нефтяных остатков кислотность материалов играет менее значимую роль, чем размер пор и величина удельной поверхности.

Практическая ценность работы определяется полученными в ней данными о перспективах использования микро-мезопористых материалов в качестве носителей сульфидных катализаторов гидродеароматизации дизельных фракций. Синтезированные автором каталитические системы в ходе сравнительных испытаний позволили снизить остаточное содержание диароматических углеводородов в составе продуктов гидродеароматизации фракции ЛГКК,

содержащей 23,8 масс. % диароматических соединений, в 1,7 раза по сравнению с промышленным катализатором АГКД-400. Содержание диароматических углеводородов снизилось до 6,9 масс. %, а содержание сернистых соединений снизилось в 3 раза.

В ходе исследования было установлено, что высокая глубина гидродеароматизации достигается на никель-вольфрамовых сульфидных катализаторах, содержащих микро-мезопористые композиции, полученные битемплатным методом. Особенный интерес представляет использование Ni-W сульфидного катализатора на основе ZSM-5/MCM-41, обладающего сильными кислотными центрами, в гидрировании смеси нафталина и толуола. Применение данной каталитической системы позволило получить продукты гидродециклизации, обладающие более высокими цетановыми числами, при селективности по продуктам раскрытия цикла порядка 30% .

Оценивая диссертационную работу в целом, можно заключить, что она представляет собой законченное экспериментальное исследование, выполненное на современном научном уровне, а полученные в ней результаты являются достаточно оригинальными.

Несмотря на общую, безусловно, положительную оценку выполненной Е.Р. Нарановым работы, хотелось бы сделать ряд замечаний. Автор упоминает, что одна из основных проблем при использовании цеолитов – их высокая кислотность, в частности наличие сильных кислотных центров. Однако катализатор на основе ZSM-5/MCM-41 также обладает сильными кислотными центрами. Поскольку в работе не приводится сравнение кислотности цеолитов с кислотностью полученных микро-мезопористых материалов, а также не приводится сравнение показателей работы каталитических систем на их основе, сделать однозначный вывод о преимуществе последних затруднительно. Кроме того выводы о распределении кислотных центров по силе делаются только на основании данных ТПД аммиака, интерпретация которых в данном случае отличается малой надежностью. Использование спектроскопии диффузного

отражения позволяет получать более точные результаты для изучения распределения кислотных центров по силе.

Также возникает вопрос, почему автор не рассмотрел в работе в качестве альтернативы битемплатному синтезу материалов с микро-мезопористой структурой получение мезопор путем деалюминирования или десилилирования высококристаллических цеолитов. Ведь в этом случае можно получить материал с высокой стабильностью и высокой кислотностью, необходимой для осуществления процесса гидродеароматизации, а также лишенный диффузионных ограничений благодаря вторичной мезопористой структуре. Несомненным плюсом выбранных методов синтеза является возможность получения материалов со структурой пор, упорядоченной как на мезо, так и на микроуровне. Однако приведенных в работе методов физико-химической характеристики полученных материалов недостаточно для получения однозначных выводов об их структуре – площадь поверхности образцов слишком низка для типичных мезопористых носителей ( $1000 \text{ м}^2/\text{г}$  для MCM-41,  $800 \text{ м}^2/\text{г}$  для SBA-15), а специализированные методы, такие как рентгенофазовый анализ при малых углах, для подтверждения структуры не использовались. Кроме того, стабильность полученных в работе микро-мезопористых материалов вызывает вопросы. Известно, что подобные структуры склонны к деградации в процессе работы, однако автор не приводит никаких физико-химических характеристик каталитических систем после проведения реакции.

Эти недостатки носят частный характер и не снижают положительной оценки работы диссертанта. Работа представляет собой достаточно большое законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне с применением современных методов. Диссертация содержит обширную информацию, которая привлечет внимание специалистов, занимающихся проблемами гетерогенного катализа. Работа написана хорошим языком и насыщена богатым иллюстративным материалом. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Полученные результаты достаточно полно отражены в публикациях и докладах на научных конференциях. Выводы,

сформулированные автором, достаточно обоснованы. Диссертация обладает научной новизной, практической ценностью и является самостоятельной научно-квалификационной работой.

Таким образом, диссертационная работа Е.Р. Наранова по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Наранов Евгений Русланович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия; химические науки.

|                           |   |
|---------------------------|---|
| Ф.И.О. составителя:       | Михайлов Михаил Николаевич  |
| Почтовый адрес:           | 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47  |
| Телефон:                  | +7(499)137-29-35  |
| Адрес электронной почты:  | mik@ioc.ac.ru   |
| Наименование организации: | Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук |
| Должность:                | Научный сотрудник лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов ИОХ РАН,<br>к.х.н.                     |

Подпись М.Н. Михайлова заверяю,  
Ученый секретарь Института  
органической химии им Н.Д.  
Зелинского РАН,  
к.х.н.  
16 ноября 2016 г.



И.К. Коршевец

В диссертационный совет Д 501.001.97  
при федеральном государственном бюджетном  
образовательном учреждении высшего  
образования «Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова»  
от Михайлова Михаила Николаевича

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Наранова Евгения Руслановича на тему “Микро-мезопористые никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы для гидродеароматизации дизельных фракций” представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 — нефтехимия.

О себе сообщаю следующие сведения:

1. Михайлов Михаил Николаевич, гражданин РФ.
2. Кандидат химических наук (02.00.15 – катализ), научный сотрудник лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов.
3. ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
4. Адрес места работы: 119991, г. Москва, Ленинский проспект 47, тел: +7 499 137-25-45, e-mail: mik@ioc.ac.ru, <http://zioc.ru>
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации за последние 5 лет:
  - О.Н. Протасов, Н.А. Мамонов, М.Н. Михайлов, Л.М. Кустов, Оптимизация параметров процесса углекислотной конверсии метана методом минимизации энергии Гиббса, Ж. физ. химии, 86 (2012) 831-837.
  - Е.В. Фадеева, О.П. Ткаченко, А.В. Кучеров, А.П. Баркова, М.Н. Михайлов, А.М. Кули-заде, М.М. Ахмедов, Л.М. Кустов, Исследование состояния молибдена в катализаторе ароматизации метана Mo(4%)/HZSM-5, Изв. АН, Сер. хим., №12, 2012, 2211-2215.
  - Н.А. Мамонов, Л.М. Кустов, С.А. Алхимов, М.Н. Михайлов, Одномерная гетерогенная модель реактора синтеза Фишера-Тропша с неподвижным слоем катализатора в приближении изотермических гранул, Катализ в промышленности, №3, 2013, 34-42.

