

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Засыпалова Глеба Олеговича на тему: «Бифункциональные катализаторы на основе природных алюмосиликатов для гидрооблагораживания бионефти» по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Актуальность темы

Высокие темпы индустриального роста развивающихся стран определяют рост мирового энергопотребления и, вместе с тем, обуславливают повышенный спрос на энергоносители и нефтехимическую продукцию. В то же время, для обеспечения целей и задач концепции устойчивого развития по сбережению природных ресурсов при сохранении баланса «спрос-потребление», возникает необходимость диверсификации сырьевой базы – частичной замены традиционных энергоносителей (нефть и природный газ) на возобновляемое углеродсодержащее сырье. При этом особое внимание уделяется лигноцеллюлозной биомассе – непищевому сырью органического происхождения, представляющему собой отходы сельского хозяйства, деревообрабатывающей промышленности, целлюлозно-бумажных производств. Низкая стоимость такого сырья определяет интерес к нему как к источнику углеводородов – компонентов топлив и молекул-платформ для нефтехимических производств. Кроме того, переработку лигноцеллюлозной биомассы можно рассматривать как способ снижения углеродного следа. Жидкие продукты термической или термокаталитической деструкции биомассы – бионефть – представляют собой смесь углеводородов, воды и кокса. С одной стороны, сверхнизкое содержание серы и азота в лигноцеллюлозной бионефти выгодно отличает её ископаемых углеводородов. Однако высокое содержание кислорода (до 40 % мас.) негативно сказывается на характеристиках бионефти (вязкость, кислотность, теплотворная способность) и не позволяет использовать ее в качестве компонентов топлив. С целью повышения качества бионефти проводят ее каталитическое облагораживание, направленное на удаление кислородсодержащих компонентов. Традиционные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций проявляют низкую активность и стабильность в условиях

гидрооблагораживания бионефти. В связи с этим, диссертационное исследование Засыпалова Г.О., посвященное разработке научных основ применения бифункциональных катализаторов на основе природных алюмосиликатов в гидродеоксигенации лигноцеллюлозной бионефти, несомненно, **является важным и актуальным.**

В диссертационной работе Засыпалова Г.О. в качестве компонентов бифункциональных катализаторов предлагается использовать природные алюмосиликатные нанотрубки галлуазита, а **научная задача** заключается в исследовании влияния структуры носителя на физико-химические и каталитические характеристики систем на их основе в превращении модельных компонентов лигноцеллюлозной бионефти. Предлагаемые автором решения по созданию эффективных катализаторов гидрооблагораживания сырья обоснованы с научной точки зрения, поскольку предполагают использование в качестве носителя алюмосиликатных нанотрубок галлуазита с подходящими текстурными характеристиками, настраиваемой кислотностью и физико-химическими свойствами, позволяющими направленно модифицировать их внутреннюю полость и внешнюю поверхность.

Научная новизна исследования и значимость полученных результатов

В диссертационной работе проведено комплексное исследование влияния условий синтеза катализаторов различного состава на их физико-химические и каталитические свойства в превращении модельных компонентов бионефти и реального сырья, учитывающие условия процесса. Впервые предложено использовать природные алюмосиликатные нанотрубки в качестве функционального компонента катализаторов гидрооблагораживания лигноцеллюлозной бионефти. Впервые показано влияние условий нанесения и восстановления наночастиц рутения, никеля и платины на характеристики частиц активной фазы, предложены методы закрепления металлов на внешней или во внутренней полости нанотрубок галлуазита. Впервые изучено влияние кислотного травления на текстурные и кислотные свойства алюмосиликатных нанотрубок, продемонстрирована эффективность использования

деалюминированного галлуазита в качестве носителя катализаторов гидрооблагораживания бионефти. Впервые показана возможность селективной загрузки наночастиц металла во внутреннюю полость путем предварительной модификации внешней поверхности алюмосиликатных нанотрубок октил- и гексадецилтриэтоксисиланами. Доказано, что такие бифункциональные катализаторы обладают повышенной стабильностью в условиях гидродеоксигенации бионефти. Впервые показана возможность использования катализаторов на основе галлуазита для получения продуктов гидрооблагораживания реального возобновляемого лигноцеллюлозного сырья, которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив по параметрам плотности, фракционного состава, содержания ароматических соединений, в том числе бензола, в соответствии с ГОСТ 32513–2013.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы в научно-исследовательских и образовательных организациях, где проводится разработка бифункциональных катализаторов гидрооблагораживания лигноцеллюлозного сырья: МГУ им. М.В. Ломоносова, ИНХС РАН, ИОХ РАН, ИХХТ СО РАН, МИРЭА, РХТУ им. Д.И. Менделеева, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, ФИЦ ИК СО РАН, СамГТУ, АО «ВНИИ НП», ПАО «Газпром нефть», ООО «Газпромнефть - Промышленные инновации».

Структура диссертационной работы

Диссертационная работа Засыпалова Г.О. изложена на 180 страницах, включает в себя 53 рисунка, 32 таблицы и список литературы, содержащий 256 источников.

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа построена по классической схеме и включает в себя введение, обзор современной литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение и выводы, список использованных источников. Во введении сформулирована проблема, цель и задачи диссертационного исследования, обоснована актуальность и научная новизна, описаны методология и методы исследования, представлена теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава представляет собой обзор научной литературы по теме исследования, в котором подробно рассмотрены существующие подходы к переработке растительного сырья, технологии пиролиза лигноцеллюлозной биомассы. В отдельном разделе систематизированы сведения и приведена классификация существующих катализаторов гидрооблагораживания лигноцеллюлозной бионефти, рассмотрены их преимущества и недостатки. Для бифункциональных систем проведена систематизация и анализ влияния свойств носителя на каталитические свойства в гидродеоксигенации бионефти. Отдельный раздел посвящен анализу имеющихся в литературе сведений о применении алюмосиликатных нанотрубок галлуазита в качестве носителя катализаторов гидропроцессов.

Во второй главе (экспериментальная часть) приводится список реактивов и материалов, использованных в работе, подробно описаны методики подготовки носителя, синтеза катализаторов. Описаны приборы и методы, которые использовались для исследования свойств синтезированных функциональных материалов и катализаторов гидрооблагораживания на их основе, приведены авторские методики оценки каталитических свойств систем. Подробно описаны методики анализа сырья и продуктов, в том числе при оценке параметров на соответствие требованиям ГОСТ.

Третья глава (обсуждение полученных результатов) является основной и содержит результаты исследования физико-химических свойств носителей и катализаторов на их основе, результаты исследования активности и стабильности синтезированных катализаторов в гидродеоксигенации модельных соединений бионефти и гидрооблагораживания реального лигноцеллюлозного сырья.

Установлено влияние способа нанесения (пропитка по влагеомкости, вакуумная пропитка, ультразвуковое и СВЧ-воздействие) и восстановления (р-р NaBH_4 , в токе H_2) наночастиц металлов (Ru, Pt и Ni) на локализацию и свойства активной фазы катализаторов. Был сделан вывод, что применение ультразвукового воздействия и СВЧ-излучения позволяет локализовать наночастицы металлов преимущественно во внутренней полости нанотрубок галлуазита. Синтезированные таким способом катализаторы отличаются

бОльшей дисперсностью активной фазы (ср. размер частиц Ru – 1,5-2,0 нм, Pt – 4,7-5,2 нм, Ni – 3,5-4,5 нм) по сравнению с образцами, полученными методами пропитки по влагоемкости при атмосферном и пониженном давлении.

Активность синтезированных катализаторов была исследована в гидродеоксигенации модельных соединений лигноцеллюлозной бионефти (фенол, анизол, гваякол). Установлено, что Ru-содержащий катализатор на основе немодифицированного галлуазита (Ru/ГНТ) проявляет наибольшую активность ($\text{TOF}=502 \text{ ч}^{-1}$ в системе фенол-вода) в гидродеоксигенации модельных соединений бионефти в присутствии воды (10 мас. % p-p субстрата в воде) по сравнению с Pt- и Ni-содержащими аналогами ($\text{TOF}=111 \text{ ч}^{-1}$ и $0,3 \text{ ч}^{-1}$ соответственно в системе фенол-вода) при $P(\text{H}_2) = 3 \text{ МПа}$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, соотношение субстрат/металл = 200/1, время - 3 ч. Установлено, что гидродеоксигенация модельных кислородсодержащих субстратов протекает по маршрутам гидрирования ароматического кольца и деметоксилирования.

С целью повышения селективности Ru-содержащего катализатора по продуктам полной гидродеоксигенации соискателем был предложен способ модификации поверхности носителя путем кислотного деалюминирования. Кислотное деалюминирование (травление) является перспективным методом, позволяющий существенно оптимизировать текстурные характеристики (диаметр внутренней полости нанотрубок, удельная площадь поверхности, объем пор) и кислотные свойства носителя. На основании представленных физико-химических данных соискателем был сделан вывод, что кислотное деалюминирование нанотрубок галлуазита приводит к увеличению диаметра его внутренней полости (с 13,0 до 24,3 нм), удельной площади поверхности (с 67 до $154 \text{ м}^2/\text{г}$), кислотности (с 0,131 до 0,343 ммоль/г). Катализатор на основе деалюминированного галлуазита (Ru/ГНТ-t (3)) проявляет повышенную селективность по продуктам полной гидродеоксигенации гваякола по сравнению с аналогом на основе немодифицированного галлуазита (селективность по циклогексану увеличилась в 2 раза при количественной конверсии гваякола) при $P(\text{H}_2) = 3 \text{ МПа}$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, соотношение субстрат/металл = 200/1, время - 3 ч. На основании распределения продуктов реакции определены наиболее вероятные

маршруты превращений модельного сырья (гваякола), а также предложен механизм гидродеоксигенации в присутствии Ru-содержащих катализаторов.

С целью повышения активности и стабильности Pt- и Ni-содержащих катализаторов в условиях гидродеоксигенации/гидрооблагораживания обводненного кислородсодержащего сырья соискателем был предложен способ гидрофобизации внешней поверхности нанотрубок галлуазита органическими силанами. С помощью физико-химических методов анализа носителей и катализаторов установлено, что гидрофобизация внешней поверхности галлуазита органическими силанами (октилтриэтоксисилан и гексадецилтриэтоксисилан) позволяет локализовать активную металлическую фазу во внутренней полости нанотрубок. На основании каталитических испытаний был сделан вывод, что полученный на основе гидрофобизированного галлуазита катализатор Pt/ГНТ-S16 проявляет высокую активность в гидродеоксигенации анизола ($\text{TOF}=1182 \text{ ч}^{-1}$) с повышенной стабильностью при облагораживании обводненного сырья ($\text{TON}=522$ моль продукта/моль активного металла) в сравнении с аналогом на основе немодифицированного галлуазита ($\text{TOF} = 80 \text{ ч}^{-1}$, $\text{TON}=44$) в аналогичных условиях ($P(\text{H}_2) = 3 \text{ МПа}$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, соотношение субстрат/металл = 200/1, время - 3 ч).

Так же соискателем были представлены результаты по гидрооблагораживанию реального лигноцеллюлозного сырья (бензиновая фракция, полученная совместным коксованием гудрона и бионефти). На основании результатов каталитических испытаний и данных по исследованию свойств сырья и продуктов гидрооблагораживания был сделан вывод, что использование Ru-содержащих катализаторов на основе нанотрубок галлуазита (немодифицированных и деалюминированных) способствует улучшению качества лигноцеллюлозного сырья по параметрам плотности, фракционного состава, содержания ароматических соединений, в том числе бензола, в соответствии с требованиями ГОСТ 32513–2013.

Заключение представляет собой перечень основных результатов и выводов по работе, рекомендаций по использованию результатов и направлению дальнейших исследований в данной области.

Достоверность и надежность результатов, представленных в диссертационной работе Засыпалова Глеба Олеговича обусловлена применением современного научного исследовательского оборудования – инструментальных физико-химических методов: низкотемпературная адсорбция/десорбция азота для определения текстурных характеристик; термопрограммируемая десорбция аммиака для определения концентрации и силы кислотных центров; термопрограммируемое восстановление водородом для оценки особенностей взаимодействия активной фазы с носителем; энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия для определения элементного состава; просвечивающая электронная микроскопия для изучения морфологии поверхности носителей и размерных характеристик частиц активного компонента катализаторов; инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье для изучения химии поверхности носителей; инфракрасная спектроскопия адсорбированного пиридина для исследования природы и силы кислотных центров; измерение краевого угла смачивания для определения степени гидрофобизации поверхности носителей; термогравиметрический анализ для исследования термической стабильности образцов носителей.

Обоснованность научных положений, результатов и выводов диссертационного исследования определяется достаточным объемом экспериментального материала, анализом полученных результатов с опорой на литературные данные, проведением оценки корректности полученных выводов и зависимостей.

По теме диссертационного исследования опубликовано 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, в том числе, 2 – в высокорейтинговых изданиях, индексируемых базами данных Web of Science/Scopus, 4 тезиса докладов на российских и международных конференциях, 1 патент на изобретение РФ. Публикации автора отражают содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы.

Диссертация «Бифункциональные катализаторы на основе природных алюмосиликатов для гидрооблагораживания бионефти» соответствует специальности 1.4.12. Нефтехимия, а именно следующим ее направлениям:

разработка катализаторов, получение полупродуктов нефтехимии из возобновляемого и альтернативного сырья. Изложение и оформление материалов диссертационного исследования соответствует действующим стандартам и нормативной документации. Автореферат по структуре и содержанию дает полное представление о результатах, полученных в диссертационной работе.

Замечания и рекомендации по работе:

1. При гидродеоксигенации модельного сырья (фенол, анизол, гваякол) в присутствии катализатора Pt/ГНТ-S16 при $P(H_2) = 3$ МПа, $T = 180$ °С, соотношении субстрат/металл = 200/1, времени реакции - 3 ч, реакция останавливается с образованием бензола. Почему не происходит дальнейшее гидрирование ароматического кольца?
2. Для улучшения наглядности в Таблицу 32 рекомендуется добавить информацию о свойствах сырья.
3. Чем объясняется S-образный характер кривых зависимостей конверсии от времени реакции для Pt- и Ni-содержащих систем (Рисунки 23, 42, 46)?
4. При ГДО фенола, анизола и гваякола с использованием платиносодержащих катализаторов для образца Pt/HNT-S16 отчетливо наблюдается существенное снижение мольного соотношения О/С в отличие от образцов Pt/HNT-S8 и Pt/HNT, с чем это связано?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация Засыпалова Глеба Олеговича является полноценной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с проблемой отсутствия активных и стабильных бифункциональных катализаторов гидрооблагораживания лигноцеллюлозной бионефти, которые были решены в ходе проводимого исследования, несомненно, имеют важное значение для развития нефтехимической отрасли.

Диссертация «Бифункциональные катализаторы на основе природных алюмосиликатов для гидрооблагораживания бионефти» Засыпалова Глеба Олеговича отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание

диссертации соответствует специальности 1.4.12. Нефтехимия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, и оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Засыпалов Глеб Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, доцент

заведующий кафедрой разработки и эксплуатации месторождений трудноизвлекаемых углеводородов Института геологии и нефтегазовых технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Варфоломеев Михаил Алексеевич

подпись

26.11.2024

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7 (843) 233-79-77, рабочий e-mail: mikhail.varfolomeev@kpfu.ru.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.04 – Физическая химия (химические науки)

Адрес места работы: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5, Институт геологии нефтегазовых технологий ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет». Тел. +7 (843) 233-71-61, e-mail: geofak@kpfu.ru

Подпись сотрудника Института геологии нефтегазовых технологий ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Варфоломеева М.А. удостоверяю:

ПРОРЕКТОР *печать, подпись* Нургалиев Д.К.