

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Бобковой Татьяны Викторовны** «Преобразования углеводородов в присутствии азотистых соединений различных классов в процессе каталитического крекинга», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

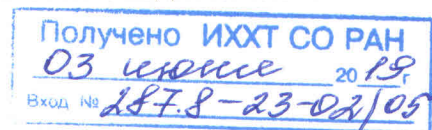
1. Актуальность темы диссертации

Одним из основных направлений развития современной нефтеперерабатывающей промышленности, исходя из наблюдаемого потребления нефтепродуктов и необходимости снабжения сырьем нефтехимических производств, должно стать дальнейшее углубление переработки нефти. Перспективным, с практической точки зрения, является процесс каталитического крекинга, который позволяет перерабатывать тяжелые виды сырья, тем самым увеличивая показатели по глубине переработки нефти. Однако даже для гидроочищенного сырья каталитического крекинга наблюдается высокое содержание в нем гетероатомных соединений. Азотистые соединения отравляют кислотные центры катализатора крекинга, что ухудшает выход целевых продуктов и их качество. Перспективным способом снижения азотистых соединений в сырье является использование устойчивых к их отравляющему действию катализаторов крекинга.

Поэтому на сегодняшний день остро стоит проблема разработки и создания отечественных высокоэффективных катализаторов крекинга и добавок к ним, позволяющих с минимальными потерями по активности перерабатывать тяжелое сырье с высоким содержанием азотистых соединений. В связи с этим, диссертационная работа Бобковой Татьяны Викторовны, посвященная изучению отравляющего влияния соединений азота на катализаторы крекинга, а также модификации этих катализаторов для увеличения их стойкости к действию азотистых соединений, является актуальной и имеет важное практическое значение.

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

Впервые установлено, что рост [H]-донорной способности углеводородной составляющей сырья каталитического крекинга приводит к усилению отравляющей способности нейтральных азотистых соединений в



результате их гидрирования в азотистые основания. Установлено, что отравление различными азотистыми соединениями происходит из-за частичной блокировки кислотных центров катализатора. Установлены зависимости относительной конверсии модельного сырья *n*-ундекана от кислотности и активности катализатора в реакциях межмолекулярного переноса водорода. Показано, что использование в качестве добавок к катализатору глин, активированных раствором 5 % серной кислоты, а также металл-магний-алюминиевых оксидов, где в качестве металла выступает кобальт или цинк, с низким мольным соотношением двухвалентного к трехвалентному металлу, позволяет достичь устойчивости катализатора к отравляющему действию азотистых соединений сырья.

Достоверность экспериментальных результатов определяется тем, что они получены с использованием комплекса современных высокочувствительных взаимодополняющих физико-химических методов анализа (атомно-адсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ, температурно-программируемая десорбция аммиака, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрический анализ, исследование каталитической активности и стабильности). Приведенные результаты хорошо воспроизводимы и согласуются с литературными данными.

Основные результаты исследований обсуждались на 7 всероссийских и международных конференциях различного уровня. Результаты были опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ.

3. Ценность диссертационной работы для науки и практики

Научная ценность работы заключается в установлении зависимости между [H]-донорной способностью углеводородной составляющей сырья каталитического крекинга и его конверсией в присутствии азотистых соединений различных классов. Установлено, что повышение содержания редкоземельных элементов в активном компоненте катализатора крекинга цеолите Y способствует устойчивости катализатора к отравляющему действию азотистых соединений сырья.

Значимость результатов диссертации для практики заключается в разработке подходов к созданию катализаторов крекинга, стойких к дезактивации азотистыми соединениями, и возможности переработки утяжеленного сырья. В качестве добавок рассмотрены глины, активированные раствором серной кислоты, и смешанные оксиды. Они являются доступными материалами, а низкая стоимость всегда является

одним из ключевых факторов промышленного катализатора, а также добавок.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы как в производстве промышленных катализаторов, так и в процессе крекинга тяжелого сырья с высоким содержанием азотистых соединений.

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

Диссертационная работа состоит из введения, содержания, четырех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 117 источников. Работа изложена на 109 страницах машинописного текста, включает 26 рисунков и 30 таблиц.

Во введении дано обоснование актуальности, новизны и практической значимости диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор, в котором рассматриваются современный уровень и требования к процессу каталитического крекинга и применяемым катализаторам. Особое внимание уделяется азотистым соединениям сырья процесса и их воздействию на кислотные катализаторы. Подробно освещаются методы снижения отравляющего действия азотистых соединений на процесс каталитического крекинга.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой описаны методики приготовления добавок и катализаторов, проведения их каталитических испытаний в процессе крекинга модельной смеси углеводородов и реального промышленного сырья, а также анализа образующихся продуктов реакции. Здесь же приведены физико-химические методы исследования, позволяющие детально изучить свойства получаемых образцов катализаторов и добавок к ним.

В третьей главе представлены результаты исследований по влиянию присутствия азотистых соединений в сырье на процесс каталитического крекинга. Углеводороды кумол, н-ундекан и декалин выбраны как модельные. Установлено, что увеличение [Н]-донорной способности данных углеводородов усиливает отравляющее действие нейтральных азотистых соединений. Показано, что селективности образования газообразных продуктов крекинга н-ундекана в присутствии азотистых соединений различных классов практически не меняются, что обусловлено дезактивацией кислотных центров катализатора. Об этом также свидетельствует повышение содержания серы в бензине крекинга

негидроочищенного вакуумного газойля с введением дополнительного количества азота.

Четвертая глава посвящена изучению модифицирования катализаторов и их испытаниям в условиях крекинга модельного и реального промышленного сырья с повышенным содержанием азота. В разделе 4.1 введено понятие относительной конверсии сырья, как показателя устойчивости катализатора к действию азотистых соединений. Установлены зависимости относительной конверсии модельных углеводородов *n*-ундекана и кумола от содержания оксидов редкоземельных элементов в активном компоненте катализатора цеолите Y, а также от кислотности катализаторов и их активности в реакциях переноса водорода. При содержании данных оксидов в цеолите Y от 6 до 10 мас. % наблюдается наименьшее снижение активности катализаторов в присутствии азотистых соединений. Далее в разделе 4.2 показано, что применение кислотно-активированной глины, как компонента катализатора, способствует повышению его устойчивости в условиях крекинга сырья с высоким содержанием азота. В разделе 4.3 показано, что введение в каталитическую композицию гидротальцитов – предшественников смешанных оксидов – также способствует сохранению активности катализаторов крекинга в присутствии азотистых соединений.

В целом, диссертационная работа представляет качественное исследование с хорошей перспективой практической реализации ее результатов. Автором изучено влияние присутствия азотистых соединений на превращение сырья, различающегося групповым составом, а также модифицирование катализаторов с целью увеличения его устойчивости к действию азотистых соединений.

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

1. В литобзоре (стр. 13) указывается, что цеолит типа Y является кислотостойким и термостабильным, что в целом не соответствует действительности. Термостабильной является P3Э форма.

2. Многообразие различных формулировок, часто относящихся к одному и тому же соединению «азотистые основания», «нейтральные азотистые соединения», «сильные азотистые соединения» (стр. 43), «соединения нейтрального характера» (стр. 45). К какому классу относится *n*-бутиламин? В табл. 1.3 (стр. 19) он отсутствует.

3. Насколько обосновано тестирование катализаторов, эксплуатируемых в условиях кипящего слоя, в лабораторной установке со стационарным слоем катализатора?

4. На стр. 51 констатируется, что увеличение [H]-донорной способности углеводородов приводит к повышению степени превращения ароматических гетероорганических соединений (в том числе деазотирование). Там же указано, что [H] донорная способность декалина выше, чем у кумола. Можно сделать вывод, что деазотирование выше у декалина и следовательно отравляющее действие азотсодержащих соединений ниже. Если посмотреть табл. 3.5 (стр. 52), то при добавлении индола в декалин конверсия снижается на 22 % отн., а при добавлении в кумол только на 12 % отн. Как это объяснить? Это же подтверждается в тексте на стр. 53.

Образование аммиака при крекинге смесей с декалином лучше было бы количественно подтвердить методом хромато-масс или ИК-спектроскопии, который был использован для анализа жидких продуктов, а не изменением окраски раствора фенолфталеина (стр. 53), так как это достаточно важный вопрос материального баланса по азоту.

5. Относительно раздела 4.2 также ряд вопросов:

- какова была мотивация замены монтмориллонита на палыгорскит?
- вывод по разделу 4.2 не столь однозначен учитывая данные табл. 4.7 (стр. 73). Если сравнить кат 9 и кат 12, то при большем выходе бензина (+ 2 %) и тяжелого газойля (+ 0,6 %) у образца кат-9 значительно меньше (- 2,4 %) кокса, который представляет собой безвозвратные потери, а модифицирование кислотой увеличивает его содержание до 15,3-15,5 % масс.

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 хорошем экспериментальном и теоретическом уровне. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием ряда современных физико-химических методов анализа и каталитического оборудования.

Диссертационная работа Бобковой Т.В. является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержатся новые фундаментальные подходы к получению катализаторов для процесса крекинга тяжелого сырья. По объему и по качеству выполненных исследований, актуальности поставленной задачи, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов представленная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых

степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Считаю, что Бобкова Татьяна Викторовна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ».

Официальный оппонент:

Заместитель директора по связям с промышленностью и коммерциализации

Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», профессор, доктор технических наук (05.17.04 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ)

Ламберов Александр Адольфович

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Химический институт им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,

Тел.: +7(843) 233-73-46

Эл. почта: lamberov@list.ru

