

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки Институт  
химии нефти Сибирского отделения  
Российской академии наук,  
доктор химических наук, профессор

 А.В. Восмериков

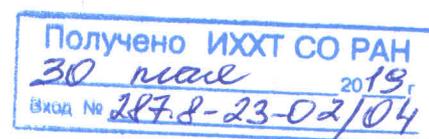
«30» мая 2019 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук  
на диссертационную работу **Бобковой Татьяны Викторовны**  
«Превращения 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

**Актуальность темы.** Диссертационная работа Бобковой Т.В.  
посвящена изучению превращений модельных углеводородов и реального  
сырья в присутствии азотистых соединений различной природы в условиях  
каталитического крекинга. На основании полученных результатов были  
разработаны подходы к созданию катализаторов крекинга, устойчивых к  
отравлению соединениями азота. Известно, что азотистые соединения  
негативно влияют на процессы каталитической переработки углеводородного  
сырья, оказывая дезактивирующее действие на кислотные центры  
катализатора. Возможный метод борьбы с присутствием азотистых  
соединений в сырье крекинга – гидроочистка – не позволяет в полной мере  
удалить данные соединения, ввиду их высокой термической стабильности.



Приоритетным решением существующей проблемы является уменьшение нежелательного влияния азотистых соединений непосредственно в процессе крекинга, т.е. путем использования специально синтезированных каталитических систем, устойчивых к действию азотистых соединений. Кроме того, в литературных источниках практически отсутствуют данные о влиянии азотистых соединений разных классов на превращение сырья с различной [Н]-донорной способностью. Таким образом, изучение крекинга углеводородов в присутствии азотистых соединений и разработка подходов к созданию катализаторов крекинга, устойчивых к отравлению соединениями азота, является актуальной задачей.

**Структура диссертации.** Диссертация включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, две главы, в которых обсуждаются полученные при выполнении работы результаты, заключение, выводы и список цитируемой литературы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и задачи, показана научная и практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту положения, указан личный вклад автора, приведены данные об апробации работы и научных публикациях.

Общий объем диссертации составляет 109 страниц, в том числе 26 рисунков и 30 таблиц. Библиографический список включает 117 источников.

**Литературный обзор** состоит из пяти разделов. В первом разделе рассмотрен процесс каталитического крекинга. Во втором разделе литературного обзора описаны катализаторы крекинга. Третья часть обзора касается сырья каталитического крекинга, четвертая часть посвящена азотистым соединениям нефти и сырья каталитического крекинга. В пятом разделе литературного обзора приведены данные о возможных методах снижения отрицательного влияния азотистых соединений на катализаторы процесса каталитического крекинга. В заключение обзора сформулированы задачи исследования и пути их решения.

**Экспериментальная часть** диссертационной работы состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен модифицированию компонентов катализатора крекинга с целью увеличения устойчивости каталитических систем к отравляющему действию азотистых соединений различных классов. Второй раздел касается исследований физико-химических свойств добавок и катализаторов, а третий раздел – исследований активности стабилизированных образцов катализаторов крекинга.

**Главы 3 и 4** соответствуют решению основных поставленных задач:

– исследование влияния содержания и природы азотистых соединений на превращения модельного и реального сырья с различной [Н]-донорной способностью на цеолитсодержащем катализаторе (разделы 3.1 – 3.4);

– изучение модифицирования катализаторов крекинга путем варьирования катионного состава цеолита типа НРЗЭУ (раздел 4.1), введением глин, активированных кислотой (раздел 4.2), и введением добавок на основе смешанных оксидов (раздел 4.3) с целью увеличения устойчивости к отравляющему действию азотистых соединений различных классов.

В **главе 3** описано исследование влияния азотистых соединений в исходном сырье на эффективность процесса каталитического крекинга. Установлено, что увеличение [Н]-донорной способности углеводородной составляющей сырья каталитического крекинга усиливает негативное влияние нейтральных азотистых соединений. Данная закономерность установлена впервые. На основании селективности образования продуктов крекинга н-ундекана (ППФ, ББФ, изобутана) в присутствии различных азотистых соединений сделано предположение, что отравление различными азотистыми соединениями происходит, главным образом, из-за блокировки (деактивации) кислотных центров катализатора.

Показано, что присутствие азотистых соединений в сырье крекинга влияет на групповой состав жидких продуктов. Наблюдается увеличение содержания парафинов нормального строения и олефинов, существенно снижается содержание ароматических углеводородов. Кроме того,

отмечается увеличение содержания сернистых соединений в продуктах крекинга реального сырья, содержащего дополнительное количество азота.

В главе 4 рассмотрено модифицирование катализаторов крекинга с целью увеличения устойчивости к отравляющему действию азотистых соединений различных классов. Установлено, что увеличение содержания оксидов РЗЭ в цеолите типа Y до 10,0 мас. % повышает кислотность образцов. Отмечается линейный рост относительной конверсии модельного углеводорода – н-ундекана – до 95,0 отн. % (отношение значений конверсии н-ундекана в присутствии и без индола) с увеличением кислотности и активности катализатора в реакциях межмолекулярного переноса водорода. Использование в качестве добавок в композицию катализатора крекинга глин – монтмориллонита и палыгорскита, активированных серной кислотой, позволяет увеличить устойчивость каталитической системы к действию азотистых соединений при крекинге н-ундекана. Модифицированный катализатор крекинга в меньшей степени отравляется соединениями азота и его активность остается относительно высокой (значение относительной конверсии равно 91,3 и 92,4 для образцов с кислотно-активированными монтмориллонитом и палыгорскитом, соответственно). Введение в состав катализатора крекинга смешанных магний-алюминиевых оксидов с низким мольным соотношения  $Me^{2+} : Me^{3+}$ , а также модифицирование смешанными оксидами кобальта или цинка позволяет повысить активность катализаторов и их устойчивость к действию азотистых соединений. Результаты исследования модифицированных катализаторов в условиях крекинга модельного сырья получили подтверждение при изучении катализаторов в условиях крекинга реального сырья.

На основании проделанной работы установлено, что наиболее эффективными в крекинге углеводородного сырья с высоким содержанием азотистых соединений являются каталитические системы, имеющие в своем составе либо природные глины (монтмориллонит, палыгорскит),

активированные 5,0 % серной кислотой, либо Zn, Mg, Al – или Co, Mg, Al – смешанные оксиды.

Результаты работы являются оригинальными, носят как фундаментальный, так и прикладной характер.

**Научная новизна.** На основании проведенных исследований автором впервые:

– установлена зависимость между [H]-донорной способностью углеводородной составляющей сырья каталитического крекинга и его конверсией в присутствии азотистых соединений различных классов;

– показано, что увеличение содержания редкоземельных элементов в цеолите типа Y приводит к повышению устойчивости катализатора крекинга к действию азотистых соединений сырья;

– предложено использовать глины, активированные серной кислотой, и смешанные магний-алюминиевые оксиды (в том числе модифицированные металлами) в качестве добавок к катализатору крекинга для снижения дезактивирующего действия азотистых соединений сырья.

**Практическая значимость.** Разработаны подходы к созданию катализаторов крекинга, устойчивых к отравляющему действию различных типов азотистых соединений, которые могут составить основу для коммерческого использования. Введение в состав каталитической системы добавок, способствующих снижению негативного влияния азотистых соединений, позволит повысить выход ценных продуктов крекинга и степень превращения используемого сырья на 3-4 мас. %. Результаты исследований по превращению углеводородов с различной [H]-донорной способностью в присутствии азотистых соединений позволяют оценить их отравляющее действие при крекинге сырья различного состава.

**Достоверность результатов** обеспечивается использованным в работе комплексом современных физико-химических и каталитических методов исследования, а так же публикацией полученных результатов в ведущих

российских и зарубежных научных журналах и участием в научных форумах различного уровня.

По изложенному материалу имеется ряд замечаний в форме вопросов и пожеланий.

1. Чем обоснован выбор в качестве модельных азотистых соединений – пиррола, пиридина, индола, хинолина и н-бутиламина? При описании крекинга модельного и реального сырья на стр. 41 автор не указывает, как в сырьё дополнительно вводился азотсодержащий компонент?
2. Стр. 43, описана методика определения коксовых отложений на катализаторе в лабораторных условиях. Учитывалось ли присутствие воды в закоксованных катализаторах? Какова точность определения такого метода?
3. Стр. 46, из текста диссертации не понятно, что подразумевается под указанной величиной селективности. Ясность вносит автореферат, в котором поясняется, что речь идет о сумме селективностей образования на катализаторе газов  $C_1$ - $C_4$  и кокса.
4. На стр. 50 автор утверждает, что «азотистые соединения в процессе крекинга превращаются в большое количество других соединений», однако приведенные в таблице 3.4 (стр. 49) группы углеводородов составляют 100 мас. %. О каких продуктах превращения азотистых соединений идет речь?
5. В таблице 3.6 приведены усредненные показатели качества используемого сырья. Что означают прочерки – отсутствие этих компонентов или следовые количества, которые лежат за пределами их определения? Как можно объяснить наличие содержания основного азота при отсутствии содержания азота общего?
6. В некоторых экспериментах, описанных в главе 3, материальный баланс не равен 100 %.
7. С чем связано резкое снижение кислотности катализатора крекинга при увеличении содержания оксидов PЗЭ в цеолите выше 10,0 мас. %? Есть ли

экспериментальное доказательство образования РЗЭ – О – РЗЭ связей, обладающих слабыми кислотными свойствами, или это только предположение?

8. Несомненно, украсили бы работу данные по углеводородному составу бензинов, определенные методом хромато-масс-спектрометрии.
9. Хотя работа написана хорошим научным языком, встречаются, к сожалению, некоторые опечатки и присутствует путаница в цитируемой литературе.

Отмеченные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы, в которой поставленные задачи решены в полном объеме, а сформулированные выводы надежны и достоверны.

Автореферат диссертации и публикации автора полностью отражают ее содержание.

Полученные Бобковой Т.В. результаты представляют интерес для научно-исследовательских организаций (Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук, Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти) и учебных заведений (Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Национальный исследовательский Томский политехнический университет), где проводятся работы в области создания и изучения физико-химических свойств каталитических систем, в том числе катализаторов крекинга.

Выполненное исследование соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября

2013 года (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 года № 335).

Диссертация «Превращения углеводов в присутствии азотистых соединений различных классов в процессе каталитического крекинга» является законченной научно-квалификационной работой, в которой изучено влияние различных типов азотистых соединений на превращения индивидуальных углеводов и реальных углеводородных систем в условиях каталитического крекинга, и на основании анализа полученных результатов предложены новые подходы к созданию катализаторов процесса, устойчивых к отравлению соединениями азота. Полученные результаты имеют значение для развития научного направления «Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья».

Автор диссертационной работы, Бобкова Татьяна Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Диссертационная работа Бобковой Т.В. и отзыв на неё рассмотрены, обсуждены и одобрены на научном семинаре ИХН СО РАН (протокол № 29 от «28» мая 2019 г.).

Отзыв подготовил:

ст. науч. сотр. ИХН СО РАН,

канд. хим. наук



Елена Юрьевна Коваленко

Тел. (3822) 492-144; факс: (3822) 491-457

E-mail: kovalenko@ipc.tsc.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Почтовый адрес: 634055, г. Томск, пр. Академический, 4