

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Бобковой Татьяны Викторовны «**Превращения углеводов 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

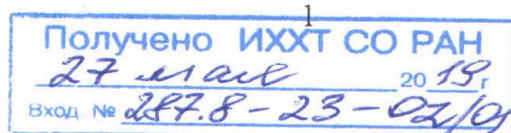
**Актуальность темы** исследования не вызывает сомнений в связи с наблюдаемыми тенденциями утяжеления сырья в мировой нефтепереработке, в частности, в процессе каталитического крекинга. Тяжелые фракции нефти отличаются высоким содержанием гетероатомных соединений, которые не всегда в полном объеме можно извлечь с помощью гидрогенизационных процессов. Наличие азотистых соединений в сырье каталитического крекинга приводит к снижению активности цеолитсодержащего катализатора, что сказывается на уменьшении выхода целевых продуктов и увеличении коксообразования.

Одним из перспективных способов уменьшения негативного влияния азотистых соединений на процесс каталитического крекинга является использование специальных добавок к цеолитсодержащему катализатору. Известно большое количество публикаций, посвященных изучению каталитического крекинга углеводов в присутствии азотистых соединений. Однако в литературе не встречается детального рассмотрения и сравнения превращений сырья с различной [Н]-донорной способностью при наличии в нем азотсодержащих соединений различных классов.

В этой связи, диссертационная работа Т.В. Бобковой, посвященная изучению превращений модельных углеводов и реального сырья, различающегося [Н]-донорной способностью, в присутствии азотистых соединений различной природы в условиях каталитического крекинга, а также разработке катализаторов крекинга, устойчивых к дезактивирующему действию азотистых соединений, является очень **актуальной**.

### **Оценка структуры и содержания работы.**

Диссертация Бобковой Т.В. изложена на 109 страницах, состоит из введения, содержания, 4 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 117 источников. В работе содержится 26 рисунков и 30 таблиц.





Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** диссертации рассматриваются теоретические аспекты процесса каталитического крекинга, представлены и обобщены данные по содержанию азотистых соединений в нефтях и непосредственно в сырье крекинга, указывается их негативное влияние на активность катализаторов. Проведен анализ методов снижения отравляющего действия азотистых соединений. Особое внимание уделено обзору возможных добавок к катализаторам крекинга, позволяющие сохранить их активность в присутствии азотистых соединений.

**Вторая глава** отражает предлагаемые диссертантом методики модифицирования компонентов катализатора крекинга, а также методы и условия физико-химических и каталитических исследований.

В **третьей главе** изложены результаты исследования влияния присутствия азотистых соединений в сырье на процесс каталитического крекинга. Авторами введено понятие [Н]-донорной способности углеводородов, которое отражает их свойство отдавать гидрид-ионы в процессе превращения на цеолитсодержащих катализаторах крекинга. В качестве модельного сырья рассмотрены углеводороды кумол, н-ундекан и декалин. Показано, что рост [Н]-донорной способности углеводородов сырья каталитического крекинга интенсифицирует отравляющую активность нейтральных азотистых соединений в отношении кислотных центров катализаторов. Данное утверждение в литературе ранее не встречается. Сделано предположение, что отравление основными и нейтральными азотистыми соединениями происходит из-за блокировки кислотных центров катализатора, о чем свидетельствуют прямолинейные зависимости выхода продуктов крекинга н-ундекана (ППФ, ББФ, изобутана) от конверсии н-ундекана в присутствии различных азотистых соединений. Результаты исследования крекинга модельных углеводородов при наличии в них дополнительного количества азота получили подтверждение при исследовании реального сырья различного группового состава. Также, показано, что в присутствии азотистых соединений при крекинге негидроочищенного вакуумного газойля происходит увеличение содержания серы в бензине (на 28,4 и 16,7 отн. % с добавкой хинолина и индола, соответственно), что обусловлено дезактивацией кислотных центров катализатора и уменьшением вклада реакций переноса водорода.

В **четвертой главе** исследовано три способа увеличения устойчивости катализаторов крекинга к отравляющему действию азотистых соединений:



модифицирование цеолитного компонента, кислотная активация глины и введение смешанных оксидов. Показано, что с ростом содержания оксидов РЗЭ в цеолите (активном компоненте катализатора крекинга) до 10,0 мас. % увеличивается кислотность лабораторных 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 как при крекинге модельного сырья – н-ундекана (относительная конверсия составляет более 90,0 отн. %), так и при крекинге негидроочищенного вакуумного газойля (относительная конверсия составляет более 96,0 отн. %). Введение в состав катализатора крекинга смешанных магний-алюминиевых оксидов с низким мольным соотношения  $Me^{2+} : Me^{3+}$ , а также модифицирование смешанных оксидов кобальтом или цинком позволяет увеличить устойчивость катализаторов к действию азотистых соединений при крекинге модельного и реального сырья (относительная конверсия составляет более 90,0 отн. %).

В целом диссертация Бобковой Т.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, содержание которой полностью отражено в автореферате и опубликованных автором печатных научных трудах.

**Научная новизна** работы состоит в установлении зависимости между [H]-донорной способностью углеводородной составляющей сырья каталитического крекинга и его конверсией в присутствии азотистых соединений различных классов. Установлено, что увеличение содержания редкоземельных элементов в цеолите 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.**

Материал диссертационной работы Т.В. Бобковой представляет интерес для специалистов, работающих в области химической технологии, нефтепереработки и катализа, особенно катализаторов крекинга, в следующих научно-исследовательских организациях: Федеральном исследовательском центре «Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН», Институте химии и химической технологии КНЦ СО РАН,



Российском государственном университете нефти и газа имени И.М. Губкина, Институте химии нефти СО РАН, Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова, ВНИИ НП, ООО «Газпром нефтехим Салават», Химическом институте им. А.М. Бутлерова, Институте нефтехимии и катализа РАН.

**По работе возникли некоторые вопросы и замечания:**

- 1) Чем обоснован выбор именно серной кислоты для активации глины?
- 2) Автором приняты два типа добавок для повышения устойчивости катализаторов крекинга к азотсодержащим соединениям, один из которых представляет собой активированную кислотой глину, а другой - модифицированный металлом Mg-Al-оксид. Тогда, какой из них лучше? Могут ли авторы дать некоторое сравнение и замечания.
- 3) Регенерация лабораторных образцов катализаторов и сохранение их активности после регенерации. Сколько циклов выдерживает катализатор?

Тем не менее, сделанные замечания носят уточняющий характер и не влияют на общую **положительную** оценку работы Т.В. Бобковой.

**Заключение**

Диссертационная работа Т.В. Бобковой представляет законченное научное исследование на актуальную тему, содержащее большой экспериментальный материал, полученный с применением современного аналитического и каталитического оборудования.

Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям, работа изложена последовательно и логично, аккуратно оформлена.

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в периодических изданиях, входящих в перечень ВАК РФ. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 7 тезисах докладов.

Диссертационная работа содержит новые аргументированные результаты, сформулированные в защищаемых положениях и выводах.

Вышеизложенное позволяет заключить, что по актуальности, научной новизне и практической значимости основных результатов и положений диссертационная работа «Превращения углеводов в присутствии азотистых соединений различных классов в процессе каталитического крекинга» 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, а ее автор, Бобкова Татьяна Викторовна, **заслуживает** присвоения искомой ученой степени кандидата химических

наук по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент:

Заместитель начальника научно-технического центра по научной части ООО «Газпром нефтехим Салават» доктор химических наук (02.00.15 – кинетика и катализ), профессор



Павлов Михаил Леонардович

Почтовый адрес: 453256, г. Салават, ул. Молодогвардейцев, д. 30  
Тел.: +7(3476) 39-12-58  
Эл. почта: [28pml@snos.ru](mailto:28pml@snos.ru)

Дата составления отзыва « 26 » апреля 2019 г.

«Подпись М.Л. Павлова заверяю»

*Верующий специалист Мель Миленко О.А.*