

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Глотова Александра Павловича «ОБЕССЕРИВАЮЩИЕ ДОБАВКИ К КАТАЛИЗАТОРАМ КРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия в диссертационный совет Д 501.001.97 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова.

Диссертационная работа Глотова А.П. посвящена решению важной и актуальной научно-практической задачи – поиску методов снижения содержания серы в жидких продуктах крекинга. Необходимость такого снижения проистекает из непрерывного ужесточения требований к экологическим характеристикам бензинов; так, с 1 июля 2016 года запрещено производить автомобильный бензин с содержанием серы более 10 ppm. Вместе с тем, бензин каталитического крекинга является одним из базовых бензинов при компаундировании товарной продукции, соответственно, он привносит в товарный бензин основную часть серы. Традиционные способы уменьшения содержания серы в бензине крекинга (гидроочистка сырья, гидроочистка бензина крекинга), хотя и обладают высокой эффективностью, но требуют высоких капитальных и эксплуатационных затрат. В условиях существенного удорожания импортных технологий и оборудования вследствие международных санкций и изменения курса доллара требуется новое дешевое решение проблемы серы в бензине крекинга. Использование эффективных серопонижающих добавок к катализатору крекинга может стать таким решением, в чем с автором трудно спорить. Это и обуславливает актуальность задачи, решению которой посвящена диссертация.

Диссертационная работа изложена на 150 страницах и включает введение, литературный обзор, описание экспериментальной части, обсуждение полученных результатов, выводы, список литературы, состоящий из 220 наименований. В работе содержится 44 таблицы и 38 рисунков.

Во введении автором обоснована актуальность работы, сформулированы цель работы, решаемые задачи, степень новизны, теоретическая и практическая значимость. Новизна работы определяется изучением новых, ранее не изученных в контексте темы настоящей диссертации, каталитических контактов – мезопористых силикатов. Практическая значимость определяется возможностью использования каталитических добавок на основе разработанных контактов в промышленном процессе каталитического крекинга для существенного снижения содержания серы в жидких продуктах.

В обзоре литературы, который содержится в работе, кратко описана номенклатура добавок к катализатору крекинга, изменяющих функционал катализатора, описаны существующие технологии снижения содержания серы в продуктах крекинга, приведено современное состояние взглядов на химизм и механизм превращения сернистых соединений в процессе каталитического крекинга. Выбор направления исследования для настоящей работы – изучение мезопористых силикатов как основы для приготовления каталитических контактов – обусловлен высокой эффективностью данных материалов в процессе адсорбционной десульфуризации дистиллятов. Автором особо отмечена роль развитой мезопористой поверхности в процессе адсорбции сернистых соединений и высказано предположение о перспективности использования мезопористых силикатов как основы для синтеза активных обессеривающих добавок для процесса крекинга нефтяного сырья.

В экспериментальной части кратко описаны материалы, применяемые в работе, приведены методики приготовления каталитических добавок, их характеристики, подробно изложены методики проведения экспериментов и анализа продуктов реакции. Выбор автором методов исследования каталитических добавок - температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака, адсорбции/десорбции азота, рентгенофазового анализа (РФА), твердотельной ЯМР-спектроскопии, а также ИК-Фурье-

спектроскопии является традиционным для исследования катализаторов крекинга; таким образом, обеспечена полнота изучения синтезированных контактов.

В разделе «Обсуждение результатов» приведены экспериментальные данные по синтезу добавок, их гидротермальной стабильности и обессеривающей активности в процессе каталитического крекинга вакуумного дистиллята. На основе этих данных автор анализирует влияние ряда факторов на обессеривающую активность добавки:

- соотношение мезопористый силикат/носитель;
- тип мезопористого силиката;
- вид металла, вводимого в состав добавки;
- тип сырья.

Показано, что удельная площадь поверхности добавки является определяющей характеристикой для обессеривающей активности контакта. Другим немаловажным фактором является кислотность. Рассуждения автора логичны, выводы обоснованы.

Выводы содержат наиболее важные результаты, полученные в работе, к которым можно отнести следующие:

1. Впервые изучена активность контактов на основе мезопористых силикатов в обессеривании жидких продуктов каталитического крекинга. Показано, что активность таких контактов обусловлена в том числе их большой удельной поверхностью.
2. Подробно исследовано влияние состава добавки на ее обессеривающую и крекирующую активность. Наилучшими свойствами обладала добавка состава 5%La/MCM-41/ γ -Al₂O₃ (60/40).
3. С применением синтезированных каталитических добавок достигнута значительная степень обессеривания продуктов крекинга – до 36%. Более того, введение в крекинг добавок оптимального состава не только не приводит к снижению конверсии вакуумного

дистиллята, но даже способствует увеличению выхода бензиновой фракции.

4. Подробно изучено изменение структуры добавки в результате термопаровой стабилизации при 600 °С; показано сохранение обессеривающей активности добавок при длительности стабилизации вплоть до 8 ч.

По содержанию диссертационной работы и автореферат можно высказать ряд замечаний:

1. При обсуждении каталитической активности добавок типа La/HMS с различным соотношением силикат/носитель автор связывает снижение активности при росте данного соотношения в том числе со снижением кислотности добавки. Однако в диссертации отсутствуют какие-либо сведения по кислотности образцов на основе силиката HMS.
2. Гидротермальная стабильность синтезированных контактов изучалась при температуре 600 °С. Вместе с тем, для катализаторов крекинга существует стандарт проведения стабилизации (ASTM D 4463), который регламентирует температурный диапазон режима обработки катализатора: 780-810 °С. Выбор автором гораздо более низкой температуре неочевиден.
3. Подтверждение деалюминирования цеолита HY после термопаровой стабилизации осуществлялось с помощью твердотельной ЯМР-спектроскопии на ядре ^{29}Si . Между тем, стандартом здесь является ЯМР на ядре ^{27}Al , поскольку при появлении внедрешеточного алюминия на ЯМР-спектре сразу же появляется отдельностоящий различимый пик. ЯМР-спектры на ядрах ^{29}Si в этом плане дают значительно меньше информации.

Тем не менее, даже с учетом замечаний, следует отметить, что рассматриваемая диссертация по своему теоретическому и практическому уровню, достоверности, новизне и практической важности полученных

результатов соответствует п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней. Ее можно охарактеризовать как научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи, имеющей важное значение для нефтехимии. Автор работы, Глов А.П., несомненно, заслуживает присвоения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия. Автореферат и опубликованные работы отражают содержание диссертации.

Заведующий сектором №6
«Химии и технологии каталитического
Крекинга» лаборатории №2 «Химии нефти и
нефтехимического синтеза»
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук
кандидат химических наук

Дементьев
Константин Игоревич

Тел.: 8 (495) 6475927 (доб. 124).

E-mail: kdementev@ips.ac.ru

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

24 октября 2016 г.

Подпись Дементьева Константи
Игоревича удостоверяю.
Ученый секретарь С.Ф. К.Х.Н.



Калашникова
Ирина Сергеевна

В диссертационный совет Д 501.001.97
при федеральном государственном бюджетном
образовательном учреждении высшего
образования «Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова»
от Дементьева Константина Игоревича

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Глотова Александра Павловича на тему «Обессеривающие добавки к катализаторам крекинга нефтяного сырья» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 — нефтехимия.

О себе сообщаю следующие сведения:

1. Дементьев Константин Игоревич, гражданин РФ.
2. Кандидат химических наук (02.00.13 – нефтехимия), заведующий сектором химии и технологии каталитического крекинга лаборатории №2 ИНХС РАН.
3. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН» ФГБУН ИНХС РАН.
4. Адрес места работы:
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, дом 29. Тел: +7-495- 647-5927*124
kdementev@ips.ac.ru
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:
 - Дементьев К.И. Каталитический крекинг в составе современных комплексов глубокой переработки нефти / Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Кадиев Х.М., Дементьев К.И., Пахманова О.А. // Нефтехимия. — 2011. — Т.51, №1. — С.1-8
 - Дементьев К.И. Каталитический крекинг альтернативных видов сырья и их смесей с нефтяными фракциями на микросферических цеолитсодержащих катализаторах. Сообщение 1 (обзор) / Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Дементьев К.И. // Нефтехимия. 2013. Т.53, №6. С.403 - 407.
 - Хаджиев С. Н., Антонов С. В., Пахманова О. А., Герзелиев И. М., Дементьев К. И. Совместная переработка полимерных материалов и высококипящих нефтей в процессе каталитического крекинга // Нефтехимия, 2012, № 6, Т. 52, С. 1.

- Герзелиев И. М., Дементьев К. И., Хаджиев С. Н. Catalytic cracking of alternative raw materials and their mixtures with petroleum fractions over microspherical zeolite-containing catalysts // PETROLEUM CHEMISTRY, 2014, № 1, Т. 54, С. 1-9.
- Герзелиев И. М., Дементьев К. И., Хаджиев С. Н. Effect of catalyst and feedstock modification with ultrafine molybdenum disulfide particles on the performance characteristics of catalytic cracking // PETROLEUM CHEMISTRY, 2015, № 6, Т. 55, С. 481-486.

Кандидат химических наук
02.00.13 – нефтехимия,
заведующий сектором химии
и технологии каталитического крекинга
лаборатории №2 ИНХС РАН



Дементьев К. И.

Подпись к.х.н. К.И. Дементьева заверен

Ученый секретарь ИИХС РАН
к.х.н. И.С. Колпакин

