

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

к.х.н., Куликов А.Б.
«18» мая 2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук на диссертацию Кузюбердиной Елены Олеговны на тему: «Получение смешанных оксидов и модифицированных цеолитов и их применение для восстановления оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Диссертационная работа Кузюбердиной Е.О. посвящена решению важной научно-технической задачи – разработке эффективных каталитических добавок для снижения выбросов токсичных оксидов азота в процессе окислительной регенерации катализаторов крекинга. Работа включает в себя исследование закономерностей образования оксидов азота из азотсодержащих соединений сырья крекинга и разработку научно обоснованных подходов к созданию эффективных каталитических добавок на основе смешанных оксидов и модифицированных цеолитов.

Актуальность представленной автором работы обусловлена современными тенденциями развития нефтеперерабатывающей отрасли. В условиях ужесточения экологических требований и повсеместного вовлечения в переработку тяжелого сырья проблема выбросов оксидов азота (NO_x) с установок каталитического крекинга стоит особенно остро. Азотсодержащие соединения сырья, концентрируясь в коксовых отложениях на катализаторе, при окислительной регенерации превращаются в оксиды азота, выбросы которых могут многократно превышать допустимые нормы. Использование в промышленности добавок дожигания монооксида углерода, необходимых для обеспечения полноты регенерации, приводит к еще более значительному росту концентрации оксидов азота. Существующие разработки добавок типа deNO_x характеризуются сложным многокомпонентным составом, высокой стоимостью и недостаточной эффективностью. В связи с этим разработка новых высокоэффективных и масштабируемых в производстве добавок на основе доступных компонентов (смешанные оксиды, цеолиты), способных функционировать непосредственно в условиях промышленной регенерации без изменения конструкции установки и в отсутствие внешних восстановителей, является важной практически востребованной задачей.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка использованных источников, включающего 142 ссылки. Диссертация изложена на 115 страницах печатного текста и включает 53 рисунка и 18 таблиц.

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, которые необходимо решить для ее достижения, изложена научная новизна, показана практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, указана апробация работы и отмечен личный вклад соискателя в ее выполнение.

Глава 1 (Литературный обзор) включает четыре основных раздела. Первый раздел посвящен детальному рассмотрению процесса каталитического крекинга, включая анализ состава сырья, характеристику азотсодержащих соединений и их превращений в условиях крекинга, а также механизмов образования коксовых отложений. Особое внимание уделено роли азота в составе кокса и его влиянию на дезактивацию катализатора. Второй раздел содержит описание процесса окислительной регенерации катализатора, термодинамики и кинетики образования монооксида углерода и оксидов азота, а также анализ факторов, влияющих на состав газов регенерации. Третий раздел представляет собой критический обзор существующих способов снижения выбросов оксидов азота, включая некаталитические и каталитические методы. Основное внимание уделено анализу каталитических добавок $deNO_x$. В четвертом разделе подробно рассмотрены два перспективных класса материалов для создания таких добавок: системы на основе смешанных оксидов и системы на основе модифицированных цеолитов. На основании проведенного анализа литературных данных сформулирована цель и задачи исследования.

В **Главе 2** (Экспериментальная часть) подробно описаны использованные в работе материалы и реактивы, методики синтеза добавок к катализатору крекинга. Приведено описание физико-химических методов исследования полученных систем (АЭС-ИСП, РФА, низкотемпературная адсорбция N_2 , ПЭМ, СЭМ, ЭСДО, ТПВ). Отдельный раздел посвящен описанию методик каталитического крекинга модельного и реального азотсодержащего сырья на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора, и окислительной регенерации закоксованного катализатора на установке с псевдоожиженным слоем катализатора и непрерывным анализом отходящих газов (CO , NO_x). Описаны методы расчета конверсии, выхода продуктов и эффективности действия добавок.

Глава 3 посвящена установлению фундаментальных закономерностей влияния состава сырья крекинга (включая модельное и реальное азотсодержащее сырье) на концентрацию оксидов азота в газах регенерации катализатора.

Глава 4 посвящена исследованию физико-химических свойств полученных систем на основе смешанных оксидов и модифицированных цеолитов и их влиянию на каталитическую активность в процессе регенерации катализатора крекинга. В первой части главы описаны добавки на основе смешанных оксидов, исследовано влияние метода их синтеза, природы и содержания металла-модификатора на эффективность их действия. Во второй части главы исследованы цеолитсодержащие добавки, модифицированные железом. Подробно исследовано влияние типа и формы цеолита, содержания железа и метода модифицирования на эффективность действия добавок. С помощью комбинаторных методов выполнен анализ пространственного расположения катионообменных циклов в каркасе цеолита, а также произведена оценка стабильности добавок.

В выводах резюмированы основные результаты работы, подчеркнуты перспективность и практическая значимость полученных результатов.

Научная новизна представленного диссертационного исследования заключается в следующем. В работе впервые установлена корреляция между молекулярной массой и основностью азотсодержащих соединений в сырье крекинга и концентрацией оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга. Показано, что присутствие в сырье основных азотсодержащих гетероциклических соединений приводит к многократному увеличению содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора. Разработаны добавки к катализатору крекинга на основе Cu, Mg, Al -смешанных оксидов, синтезированные методом карбонатно-щелочного осаждения, которые обеспечивают снижение выбросов оксидов азота более чем на 50 % в условиях, моделирующих промышленный процесс регенерации. Показана ключевая роль дисперсности меди в достижении высокой эффективности добавки. С использованием комплекса расчетных и спектральных методов впервые обосновано, что высокая эффективность железосодержащих цеолитов типа MFI в реакции восстановления оксидов азота обусловлена формированием и стабилизацией в

шестичленных циклах каркаса специфических катионных кластеров $[\text{FeO}]^+$, $[\text{Fe}_2\text{O}_2]^{2+}$ и $[\text{Fe}_2\text{O}]^{2+}$, доступность и стабильность которых определяются топологией каркаса цеолита.

Практическая значимость результатов, представленных в диссертации, не вызывает сомнений. Разработанные составы добавок к катализатору крекинга на основе Cu, Mg, Al-оксидов и модифицированного цеолита Fe/MFI обладают эффективностью снижения выбросов оксидов азота в газах регенерации более чем на 50 %, что находится на уровне известных мировых аналогов. Представленные технологии получения данных систем имеют перспективу промышленного масштабирования, что открывает возможности для их быстрого внедрения. Результаты работы защищены патентом РФ № 2848620.

Достоверность результатов обеспечена применением широкого спектра современных физико-химических методов анализа (АЭС-ИСП, РФА, ПЭМ, СЭМ, низкотемпературная адсорбция N_2 , ЭСДО, ТПВ), корректной интерпретацией полученных результатов, их воспроизводимостью, а также сопоставлением с современными литературными данными.

Автореферат диссертации и список опубликованных работ в полной мере и правильно отражают основные результаты, положения и выводы диссертационной работы.

Основные научные положения диссертации прошли апробацию на российских и международных конференциях. По результатам исследований диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, 5 тезисов докладов, получен 1 патент РФ.

Стиль и форма изложения не вызывают нареканий.

При общей положительной оценке диссертационной работы по ней имеется ряд следующих вопросов и замечаний:

1. На рис.4 в схеме приведены псевдокомпоненты «растворимый кокс» и «нерастворимый кокс». Что понимается под этими понятиями?
2. Стр.17: «предположительно рассматриваются два пути образования NO: окисление азота коксовых отложений сначала в летучие промежуточные соединения (HCN и NH_3)...». Степень окисления азота в синильной кислоте и аммиаке равна -3, это наиболее восстановленная его форма и окислить в нее никакое соединение нельзя.
3. С чем связан выбор температуры крекинга для модельного и реального сырья? Почему температура для различного сырья отличается?
4. Н-гексадекан и азотсодержащие модельные соединения существенно отличаются по температуре кипения; таким образом, при неполном испарении сырья возможно обогащение реакционной среды азотом. Каким образом подтверждали полноту испарения сырья перед контактом с катализатором?
5. Каким образом определяли групповой состав реального сырья? Каково содержание смол и асфальтенов? Металлов? Эти данные в диссертации не приведены.
6. В какой форме (в составе какой фазы) находится алюминий в образцах добавок на основе смешанных оксидов после прокаливания?
7. Какова эффективность разработанных добавок по сравнению с промышленными образцами?

Указанные замечания носят дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы, ее научной и практической значимости. Поставленные задачи решены в полном объеме с использованием современных экспериментальных методов исследования, а сформулированные выводы надежны и достоверны.

Результаты, полученные в диссертационной работе Кузюбердиной Е.О., решают важную задачу снижения выбросов оксидов азота в процессах регенерации катализаторов крекинга и могут быть рекомендованы к использованию при разработке и производстве каталитических добавок на предприятиях катализаторной отрасли, а также для внедрения на установках каталитического крекинга нефтеперерабатывающих заводов.

Диссертационная работа Кузюбердиной Е.О. на тему «Получение смешанных оксидов и модифицированных цеолитов и их применение для восстановления оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, соответствующую пункту 13 «Экологические аспекты переработки топлив. Разработка технических и технологических средств и способов защиты окружающей среды от вредных выбросов производств по переработке топлив, товарных нефтепродуктов и высокоэнергетических веществ» паспорта специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ (химические науки) и требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 (в действующей редакции). Таким образом, соискатель Кузюбердина Елена Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Отзыв на диссертационную работу Кузюбердиной Е.О. рассмотрен и одобрен на заседании секции Ученого совета ИНХС РАН «Нефтехимия, кинетика и катализ», протокол №2 от «8» мая 2026 г.

Заместитель директора, заведующий лабораторией №2 «Химии нефти и нефтехимического синтеза», заведующий сектором №6 «Химии и технологии каталитического крекинга» лаборатории №2 ИНХС РАН
Кандидат химических наук (02.00.13 – Нефтехимия)

Дементьев Константин Игоревич
kdementev@ips.ac.ru, 8 (495) 6475927, доб.219

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, дом 29
Электронная почта: tips@ips.ac.ru; director@ips.ac.ru
Web-страница: <http://www.ips.ac.ru/>

Подпись

Заместителя директора ИНХС РАН, к.х.н. К.И. Дементьева заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН, д.х.н., доцент



Ю.В. Костина