

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Кузюбердиной Елены Олеговны

«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

Актуальность темы диссертационной работы. Актуальность темы диссертационной работы Кузюбердиной Елены Олеговны обусловлена необходимостью снижения выбросов оксидов азота в газах регенерации с установок каталитического крекинга, что продиктовано как текущими локальными нормативами, так и задачей формирования вектора последовательного приближения к показателям, отвечающим мировым экологическим стандартам (до 10 ppm).

Более того актуальность темы диссертационного исследования приобретает особую значимость, учитывая стратегический вектор развития отрасли, а именно стабильную тенденцию к расширению ресурсов сырья путем вовлечения в переработку на установки каталитического крекинга утяжеленных потоков с пределами выкипания 350–580+ °С с высоким содержанием гетероатомных компонентов в частности основных и нейтральных азотистых соединений, что способствует увеличению содержания азотистых соединений, как в продуктах крекинга, так и в газах регенерации.

Поэтому, при переработке тяжелого высокоазотистого сырья требуется разработка эффективных и доступных методов снижения оксидов азота в газах регенерации технологии каталитического крекинга, среди которых внедрение новых каталитических решений, способных обеспечить глубокую очистку газов регенерации для соответствия действующим национальным стандартам.

В связи с этим, работа Кузюбердиной Елены Олеговны, направленная на установление влияния содержания основных и нейтральных азотистых соединений в сырье на образование оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга, а также разработку добавок к катализатору крекинга на основе оксидных и цеолитных материалов, обеспечивающих снижение содержания оксидов азота в газах регенерации является актуальной и имеет опережающий научно-практический характер.



Таким образом, диссертационная работа Кузюбердиной Елены Олеговны является актуальным и значимым исследованием, которое сочетает в себе как научную новизну, связанную с установлением закономерностей образования оксидов азота в газах регенерации от содержания основных и нейтральных азотистых соединений в сырье крекинга, так и высокую практическую ценность, заключающуюся в разработке добавок на основе оксидных и цеолитных носителей, обеспечивающих снижение содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав с заключениями, выводов и списка цитированной литературы. Работа изложена на 115 страницах текста, включает 53 рисунка и 18 таблиц. Список литературы состоит из 142 наименований.

Содержание диссертации.

Во введении убедительно обоснована проблематика и актуальность выбранной темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, перечислены положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы, представлены личный вклад автора, степень достоверности и апробация полученных результатов, освещены публикации, структура и объем диссертационной работы.

В первой главе обсуждены технологические основы промышленного процесса каталитического крекинга, проанализировано содержание и предельно допустимые концентрации оксидов серы и азота в газах регенерации. Рассмотрены типовые соединения азота, содержащиеся в сырье крекинга, схемы их превращений и распределение по продуктам конверсии, включая коксовые структуры. Подробно обсуждены вопросы дезактивации кислотных центров катализатора и механизмы формирования оксидов азота из азотсодержащих коксовых отложений. Особое внимание уделено современным способам снижения выбросов оксидов азота, включая механизмы некаталитических методов и каталитических добавок на основе смешанных оксидов и цеолитов, модифицированных металлами.

Во второй главе подробно изложена методология экспериментальных исследований синтезированных добавок к катализатору крекинга на основе цеолитов, смешанных оксидов и оксида алюминия для снижения оксидов азота в газах регенерации. Описан комплекс аналитических методов, приборная база и технические характеристики экспериментальных установок, используемых в работе. Особое внимание уделено получению серии отработанных катализаторов при каталитическом крекинге модельного и реального сырья, содержащих азотистые соединения различного состава, а

также способу оценки эффективности добавок при регенерации катализаторов крекинга.

В третьей главе систематизирован значительный объем экспериментальных каталитических исследований с лабораторных установок каталитического крекинга и регенерации катализаторов. Установлены закономерности влияния типа сырья и природы азотистых соединений в составе модельного сырья (бикомпонентные смеси, содержащие н-гексадекан в смеси с пирролом, индолом, хинолином, пиридином, н-бутиламином) и реального сырья (остаток гидрокрекинга, гидроочищенный и негидроочищенный вакуумный газойль и бикомпонентная смесь мазута и негидроочищенного вакуумного газойля в соотношении 20:80, и их смесей с индолом и хинолином) на показатели крекинга (распределение продуктов в % мас., включая выход кокса и показатель конверсии) и состав газов регенерации при вовлечении добавок дожига CO.

В четвертой главе синтезированы добавки к катализатору на основе оксида алюминия с содержанием MeO_x 13.1-15.7 % мас., смешанных оксидов (Me,Mg,Al) с содержанием MeO_x 14.6-14.9 % мас. и модифицированных железом цеолитов для снижения содержания оксидов азота в газах регенерации, исследованы их физико-химические и каталитические свойства, где (Me=Cu,Co,Ce,Fe,Mn,Cr). Установлены закономерности влияния состава (Me=Cu,Co,Ce,Fe,Mn,Cr) и метода получения (условия осаждения) добавок на основе смешанных оксидов на эффективность их действия в снижении выбросов оксида азота, установлены закономерности влияния содержания CuO (5–20 % мас.) в составе образцов добавок на основе смешанных оксидов на показатель эффективности действия добавки. Установлены закономерности влияния типа цеолита (Fe/MFI, Fe/FAU, Fe/FER) и метода модифицирования (ионный обмен и пропитка) на эффективность действия добавок к катализатору крекинга по NO_x на основе цеолита MFI с модулями 23-300 с содержанием Fe от 0 до 2.5 % мас. в составе $FeNH_4MFI(23)$ с оценкой стабильности в течение 5 циклов «крекинг-регенерация», предложен механизм восстановления оксидов азота в присутствии монооксида углерода с участием $[Fe_2O_2]^{2+}$.

Выводы включают формулировку основных результатов диссертационной работы.

Научная новизна диссертационной работы не вызывает сомнения и состоит в том, что

– на основе выявленных закономерностей «состав сырья крекинга – состав газов регенерации» впервые установлено, что содержание в сырье основных азотистых соединений с высокой молекулярной массой приводит к

образованию большого количества оксидов азота в процессе регенерации катализатора крекинга;

– впервые получены добавки к катализатору крекинга, снижающие выбросы оксидов азота в газах его регенерации более чем на 50 %. Установлено, что в структуре цеолита MFI при его модифицировании методом ионного обмена образуются стабильные формы железа $[\text{FeO}]^+$, $[\text{Fe}_2\text{O}_2]^{2+}$ и $[\text{Fe}_2\text{O}]^{2+}$, ответственные за снижение концентрации оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга.

Теоретическая значимость диссертационной работы состоит в расширении теоретических представлений о закономерностях влияния состава и метода синтеза добавок дожигания оксидов азота на основе оксида алюминия, смешанных оксидов и цеолитов модифицированных железом на их эффективность, состав газов регенерации и физико-химические показатели получаемых каталитических систем, а также о закономерностях влияния типа сырья, нейтральных и основных соединений азота на показатели процесса каталитического крекинга, распределение продуктов и состав газов регенерации в присутствии широкого спектра разработанных добавок на основе оксида алюминия, смешанных оксидов и цеолитов, модифицированных железом.

Практическая значимость. Практическая значимость исследования не вызывает сомнений и подтверждается комплексным подходом к решению актуальной экологической задачи нефтепереработки. Автором синтезированы новые модифицированные добавки, обеспечивающие существенное снижение содержания оксидов азота в газах регенерации. Установлено, что наибольшая эффективность достигается при использовании систем на основе Cu, Mg, Al смешанных оксидов (снижение выбросов оксидов азота более чем на 50%) и цеолитов структуры MFI, модифицированных железом (более чем на 45% мас.).

Систематически исследовано влияние условий синтеза и состава каталитической системы в широком диапазоне их изменения на эксплуатационные характеристики полученных образцов в процессе регенерации. Определены составы добавок и условия их синтеза, обеспечивающие наибольшую эффективность в снижении оксидов азота.

Результаты данной работы могут послужить базой для разработки технологии получения добавок на основе смешанных оксидов и модифицированных железом цеолитов для восстановления оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга, что подчеркивает практическую значимость выполненного исследования. Высокая прикладная ценность

исследования подтверждена патентом РФ, что указывает на новизну и промышленную применимость предложенных решений.

Достоверность и степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций подтверждаются применением научно обоснованного методологического подхода, сочетающего в себе экспериментальное исследование процессов крекинга и регенерации как на модельных бикомпонентных смесях, так и на реальных технологических потоках. Применение лабораторных реакторов различных типов и привлечение широкого комплекса современных физико-химических методов исследования (глава 2) и широкого перечня современных методов контроля (газовой хроматографии, рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, и комплекса расчетных методов), обеспечивают высокую воспроизводимость и надежность экспериментальных данных. Выводы диссертации логически сформулированы на основе полученных экспериментальных данных и не противоречат известным положениям физической химии. Основные положения диссертации прошли широкую апробацию на международных и всероссийских конференциях, а также опубликованы в рецензируемых научных изданиях.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования, самостоятельном приготовлении и исследовании свойств добавок; участии в получении, интерпретации и обсуждении полученных экспериментальных данных, а также активном участии в подготовке материалов для публикации в научных журналах, освещении полученных результатов на конференциях.

Полнота опубликования результатов работы и соответствие автореферата содержанию диссертации. Основные результаты работы апробированы на 3 российских и международных конференциях. Перечень публикаций автора включает 10 работ, из них 5 статей в рецензируемых журналах перечня ВАК РФ и индексируемых в базах Scopus и Web of Science, что свидетельствует о высоком научном уровне выполненных исследований. По результатам работы получен 1 патент, что подтверждает высокую практическую значимость работы.

Тема диссертации Кузюбердиной Е.О. «Получение смешанных оксидов и модифицированных цеолитов и их применение для восстановления оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга» **соответствует следующим направлениям исследований из паспорта специальности 2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ:**

п. 3. Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья, связанному с изучением синтезированных

каталитических образцов и процессов переработки модельного и реального сырья, модифицированного азотистыми соединениями;

п. 11. Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов, что касается установления научных основ синтеза специальных функциональных продуктов – каталитических добавок на основе цеолитов, смешанных оксидов и оксида алюминия и модифицированных цеолитов как специальных продуктов для нефтепереработки;

п. 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, в части разработки технологических способов снижения выбросов оксидов азота в атмосферу в рамках которого предложены эффективные технологические способы снижения выбросов оксидов азота.

Замечания по диссертационной работе и автореферату диссертации

При ознакомлении с результатами исследований, изложенными в диссертации, возникли следующие вопросы и замечания:

1. В таблице 1 главы 1 приведены значения констант диссоциации оснований (pK_b) для ряда азотсодержащих соединений сырья крекинга, однако не указаны условия измерения (среда) и источник литературных данных, что затрудняет интерпретацию приведённых величин. Судя по значениям для пиррола, индола и карбазола, они существенно ниже известных справочных данных для водных сред. Кроме того, в работе имеет место утверждение о том, что с увеличением pK_b сила основания возрастает, что нуждается в пояснении, так как традиционно более сильным основаниям соответствуют меньшие значения pK_b . Вероятно, в таблице приведены значения $pK_a(BH^+)$, определённые в неводной среде, где действительно наблюдается прямая зависимость между pK_a и основностью. Требуется уточнить условия определения констант (среда) и проверить корректность использованных обозначений (pK_a/pK_b).

2. Из описания методик синтеза не вполне ясны причины существенных различий в содержании металла-модификатора в пересчете на оксид металла при синтезе добавок на основе цеолитов (п.2.1.1) и смешанных оксидов (п.2.1.2), следовало бы привести обоснование таких различий.

3. При описании результатов моделирования активных центров железа в структуре цеолита (главы 2, 4) автором не указаны использованные

функционал и базисные наборы, применявшиеся при проведении геометрической оптимизации структур. Это позволило бы более детально сопоставить полученные результаты с имеющимися в литературе данными квантово-химических расчетов аналогичных систем.

4. В главе 2 при описании методики проведения каталитического крекинга модельного и реального сырья указано, что компонентный состав жидких продуктов определялся методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Однако результаты остались за рамками основного обсуждения. Приведение данных о компонентном составе позволило бы провести более детальную интерпретацию влияния природы сырья на качественные характеристики получаемых продуктов.

5. Чем обусловлен выбор модельных азотсодержащих компонентов для оценки влияния природы азотсодержащего соединения, так, например, основной алифатический амин (н-бутиламин) не является типовым представителем азотсодержащего соединения в сырье крекинга?

6. Из текста работы (Глава 2) не вполне ясно, чем обусловлен выбор различных температурных режимов для проведения каталитических испытаний: в случае модельного сырья температура процесса составляла 507 °С, тогда как для реального сырья — 527 °С.

7. При анализе данных таблицы 4 выявлены определенные несоответствия в результатах каталитического крекинга н-гексадекана (выход продуктов или конверсия), что, вероятно, является следствием опечатки, но затрудняет интерпретацию результатов. По представленным данным не ясно, с чем связано указанное изменение конверсии, выхода газов и бензина и при добавлении 2000 ppm сильного основания н-бутиламина и слабого основания индола по сравнению с результатами, полученными при переработке н-гексадекана в отсутствие добавок. Кроме того, интерес вызывает эффект более выраженного снижения конверсии при вовлечении в процесс пиррола по сравнению с индолом, несмотря на наблюдаемое снижение выхода кокса в данном ряду, желательнее пояснить каков механизм их влияния на катализатор.

8. Дополнительного комментария заслуживает утверждение (стр. 53), о прямой зависимости между ростом молекулярной массы азотистых соединений, усилением их отравляющего действия и повышением концентрации NO_x в газах регенерации. Безусловно, по данным таблицы 5 наблюдается рост концентрации оксидов азота в газах регенерации с увеличением молекулярной массы вовлекаемого азотистого соединения (индол и хинолин). Однако, если рассматривать «отравляющее действие» как степень снижения конверсии (таблица 4), наблюдается более сложная зависимость: легкие моноциклические компоненты (пиррол, пиридин)

приводят к сопоставимому или даже более существенному падению активности катализатора (на 8,0 и 10,9 % мас), чем бициклические индол и хинолин (на 4,2 и 10,7 %). В этой связи автору целесообразно уточнить, какой именно параметр рассматривался в качестве приоритетного критерия оценки «отравляющего действия» азотистых компонентов.

9. В работе не представлены пояснения причин разнонаправленного влияния добавок на коксообразование. Так, при добавлении индола (1500 ppm) наблюдается рост выхода кокса на 0,7–2,1 % мас., тогда как присутствие хинолина, напротив, приводит к некоторому снижению относительно базовых значений, полученных при переработке технологических потоков. Данный факт заслуживает обсуждения, поскольку обычно с ростом молекулярной массы азотистых компонентов ожидается увеличение выхода кокса, что и наблюдается в результатах, полученных при крекинге модельных соединений. В этом контексте привлечение данных элементного анализа (например, CHNS) отработанных образцов позволило бы автору получить дополнительные аргументы для обоснования выявленных закономерностей.

10. При наибольшей эффективности системы на основе Cu-Mg-Al смешанных оксидов (более чем на 50 %) в работе не представлены данные о стабильности в циклах «крекинг-регенерация» (по аналогии с результатами, представленными для систем на основе цеолита), что позволило бы более полно судить о возможности её промышленного применения.

11. В работе встречается незначительное количество опечаток и неточностей в оформлении: с. 51 к снижению конверсии сырья 179 и 14,1 мас. %, вероятно до, с. 53 больше, с 53. Которые, наличие точки в подписях к рисункам.

Изложенные выше замечания и вопросы носят преимущественно дискуссионный или уточняющий характер и не снижают общей положительной оценки полученных соискателем результатов, высокой научной ценности и практической значимости представленного исследования

Заключение по диссертационной работе.

Диссертационная работа **Кузюбердиной Елены Олеговны** «Получение смешанных оксидов и модифицированных цеолитов и их применение для восстановления оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга» соответствует критериям, установленным 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 и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с разработкой новых типов

каталитических систем, обеспечивающих существенное снижение содержания оксидов азота в газах регенерации, и имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, а её автор, **Кузюбердина Елена Олеговна**, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент:

Доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
кандидат технических наук (специальность 02.00.13 – Нефтехимия)

Назарова Галина Юрьевна

Подпись

Я, Назарова Галина Юрьевна, согласна на автоматизированную обработку персональных данных, приведенных в настоящем документе

Подпись

Подпись Назаровой Г.Ю. заверяю
Ученый секретарь Ученого совета
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»
Новикова Валерия Дмитриевна



Подпись, печать

30.04.2026 г.

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Адрес Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30

Тел. (3822) 70-17-77 (доп. 1476); Моб.тел. +7(923)436-46-54.

E-mail: silko@tpu.ru