

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента на диссертационную работу Хомякова Ивана  
Сергеевича «Превращение бензиновой фракции в высокооктановые  
компоненты бензина на модифицированных цеолитных катализаторах»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.13 - нефтехимия**

В настоящее время в России существует проблема создания новых технологий и катализаторов, позволяющих обеспечить отечественный рынок качественными моторными топливами. Наиболее перспективными для решения этой задачи являются процессы получения моторных топлив или их высокооктановых компонентов из прямогонных бензиновых фракций нефтей и газовых конденсатов с использованием катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5, обладающих высокой активностью, селективностью и не требующих глубокой предварительной очистки сырья от примесей серы, воды, а также присутствия в реакционной зоне водородсодержащего газа.

Известные процессы безводородной переработки низкооктановых бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах не нашли широкого промышленного применения, главным образом, из-за того, что, по сравнению с катализаторами риформинга, цеолитные катализаторы обладают меньшим сроком службы и выходом целевого продукта – высокооктанового бензина. Следовательно, несмотря на значительные достижения в области цеолитного катализа, диссертационная работа Хомякова И.С., направленная на разработку новых способов модификации цеолитсодержащих катализаторов, обладающих необходимыми эксплуатационными характеристиками, и получение с их помощью высокооктановых компонентов или бензинов с требуемыми свойствами, является актуальной и имеет большое практическое значение.

Представленная диссертационная работа объемом 135 страниц состоит из введения, трех глав, выводов и списка используемой литературы из 112 источников, содержит 39 рисунков и 24 таблицы.

Во введении диссидентом, исходя из современных требований, показана актуальность исследования, обоснован выбор темы диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, научная новизна, защищаемые положения и практическая значимость.

В первой главе диссертации на основе отечественной и иностранной литературы сделан довольно полный, содержащий критику, обзор состояния процессов переработки нефтяного сырья для получения высокооктановых компонентов моторных топлив. Автором проанализированы имеющиеся литературные данные о строении и свойствах цеолитных катализаторов, о механизмах превращения на них углеводородов, о преимуществах и недостатках процесса цеоформинг по сравнению с риформингом, сделан вывод о перспективности применения цеолитов для процессов нефтепереработки.

Во второй главе диссертационной работы дано описание объектов исследования – цеолитных катализаторов, и методов их получения. В качестве

модифицирующих добавок к цеолитам, применяемым для процесса получения высокооктановых компонентов из прямогонной бензиновой фракции, Хомяковым И.С. впервые использованы наноразмерные порошки молибдена и вольфрама, а также гетерополисоединения молибдено- и вольфрамо-висмутата кобальта. Также, наряду с известными способами модификации цеолитов (механическое смешение и пропитка), диссертант впервые для активации катализаторов использовано УФ-облучение.

Структура цеолитов и их принадлежность к типу пентасилов определены методами ИК-спектроскопии и РФА, кислотные свойства цеолитных образцов изучены с помощью термопрограммированной десорбции аммиака, коксовые отложения на поверхности катализаторов проанализированы методом дериватографии. Состав исходной бензиновой фракции и продуктов ее превращения на цеолитных катализаторах определен газохроматографически. Таким образом, совокупность примененных автором современных методов исследования может служить доказательством достоверности полученных в работе экспериментальных данных и сделанных на их основании выводов.

В третьей главе приведены результаты исследований и их обсуждение, дано сравнение каталитической активности лабораторных образцов, полученных диссидентом, и промышленных катализаторов Süd-Chemie (Германия) и КН-30 (Новосибирск, Россия). За меру каталитической активности цеолита автором работы взято количество образующихся на них при превращении прямогонной бензиновой фракции ароматических углеводородов. Хомяковым И.С. установлено, что все предложенные в диссертационной работе способы модификации цеолитных образцов способствуют увеличению концентрации слабых кислотных центров катализаторов в 1,3-1,4 раза и повышению в продуктах реакции содержания ароматических углеводородов на 3-12% мас., вследствие чего возможно получение высокооктанового катализата при более низких температурах процесса. При снижении температуры реакции, в свою очередь, возможно уменьшение количества коксовых отложений на катализаторе и повышение длительности его стабильной работы.

Выводы диссертации обоснованы и соответствуют поставленным в ней цели и задачам.

Диссертационная работа имеет широкую апробацию, по ее теме диссидентом с соавторами опубликованы 5 статей в журналах из перечня ВАК и сделаны 14 докладов на конференциях различного уровня.

Автореферат диссертации отражает ее основное содержание.

Работа представляет законченный этап научного исследования, который может иметь продолжение, обусловленное потребностью в эффективных катализаторах нефтепереработки.

Однако по работе есть ряд вопросов и замечаний:

1. Почему после пропитки цеолитов растворами гетерополисоединений полученные катализаторы были прокалены при 400°C (с. 54), хотя в процессе превращения на них прямогонной бензиновой фракции температура процесса достигала 425°C?

2. Не изменилась ли структура цеолита при его смешении с нанопорошками в шаровой вибромельнице в течение 12 часов (с. 55)? Для более корректного

сравнения каталитической активности полученных механическим смешением образцов следовало бы провести опыт на немодифицированном цеолите, подвергнутом данной обработке.

3. На каком основании метод механического смешения цеолитов с нанопорошками и гетерополисоединениями молибдена и вольфрама автором назван механохимической активацией (с. 54), ведь никаких доказательств механохимической активации (уменьшение размера частиц, появление дефектов структуры, переход в аморфное состояние и т.д.) в работе не приведено?

4. В каком состоянии и где находятся в катализаторе молибден и вольфрам, введенные в виде нанопорошков и гетерополисоединений?

5. В табл. 1, 3 и 6 автореферата обозначения нафтенов и парафинов в таблицах не соответствуют обозначениям в примечаниях к ним.

6. В работе ничего не сказано о длительности работы катализаторов при каждой температуре процесса, происходило ли при этом изменение их активности? Абсолютно одинаковые значения выходов продуктов реакции при 400 и 425°C на исходном немодифицированном образце (табл. 1, с. 7 автореферата и табл. 3.2, с. 70 диссертации) показывают потерю каталитической активности или являются ошибкой?

7. Чем вызвано увеличение силы высокотемпературных кислотных центров во всех случаях модификации цеолитов? Насколько правомерно связывать повышение выхода аренов на модифицированных образцах только с увеличением числа слабых кислотных центров, игнорируя значительное изменение силы высокотемпературных центров?

8. Как долго после УФ-облучения, способствующего «переходу сильных кислотных центров цеолита в высокоэнергетическое возбужденное состояние» (с. 106) и «увеличению концентрации неспаренных электронов» (с. 107), сохраняется эффект?

9. Как диссертант может объяснить несоответствие в полученных им катализатах содержания бензола и величины октанового числа действующему в настоящее время Техническому регламенту на автомобильные бензины, предусматривающему, в частности, снижение концентрации бензола до 1% об. при величине октанового числа 95 (ИМ)?

10. При переработке прямогоннойbensиновой фракции на предлагаемых в работе катализаторах образуется значительное количество газообразных углеводородов, являющихся побочными продуктами реакции. Какие меры могут быть предложены для снижения реакций крекинга и увеличения выхода целевого продукта?

11. Несмотря на то, что работа, в целом, написана довольно грамотно, в ней все же присутствуют ошибки и опечатки. Так, например, «катализаторы» (с. 2 диссертации), «кактализатор» (с. 12 автореферата) и «катализаторм» (с. 14 автореферата), «парфиновые» углеводороды (с. 115), «бензивая» фракция (первый вывод) и пр. В списке используемой литературы неправильно написаны фамилии авторов ссылок № 8, 86, 88, в ссылке № 85 не указан год выпуска журнала и т.д.

Высказанные замечания не снижают ценности представленной диссертации.

Диссертационная работа Хомякова И.С. отвечает требованиям п. 23 Положения о порядке присуждения ученых степеней и посвящена решению важной научно-технической задачи - созданию эффективных цеолитных катализаторов переработки прямогонных бензиновых фракций нефти и газовых конденсатов с целью получения высокооктановых компонентов моторных топлив.

Диссертационная работа «Превращение бензиновой фракции в высокооктановые компоненты бензина на модифицированных цеолитных катализаторах» по своей актуальности, новизне, практической значимости, степени обоснованности научных положений и выводов, достоверности полученных результатов и широте апробации соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Хомяков Иван Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия.

«27 » июль 2014 г.

Официальный оппонент: Величкина Людмила Михайловна  
кандидат химических наук, доцент

634021 г. Томск, пр. Академический, д. 4

e-mail: dmps@ipc.tsc.ru

тел. (3822)492491

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук  
(ФГБУН ИХН СО РАН),  
лаборатория каталитической переработки легких углеводородов,  
старший научный сотрудник Л.М. Величкина

«Подпись Величкиной Л.М. заверяю»  
Ученый секретарь ИХН СО РАН,  
канд. хим. наук

Савинова

И.А. Савинова

