

## **УТВЕРЖДАЮ**

И.О.ректора Московского государственного  
университета тонких химических технологий  
имени М.В. Ломоносова

  
  
д.х.н., проф. Н.И. Прокопов  
«\_\_\_» 2014 г.

## **ОТЗЫВ**

ведущей организации на диссертацию Хомякова Ивана Сергеевича  
**«ПРЕВРАЩЕНИЕ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ В ВЫСООКТАНОВЫЕ  
КОМПОНЕНТЫ БЕНЗИНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.13 – Нефтехимия

### **Общая характеристика работы**

Диссертация выполнена на кафедре Геологии и разработки нефтяных месторождений Института природных ресурсов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка используемой литературы из 112 источников. Работа изложена на 135 страницах, содержит 39 рисунков и 24 таблиц, и по формальным признакам соответствует требованиям ВАК РФ по оформлению кандидатских диссертаций.

### **Актуальность проблемы**

Переход на производство высокооктановых моторных топлив из углеводородного сырья вызвал у многих нефтеперерабатывающих заводов

России необходимость в модернизации устаревших технологий по получению высококачественных бензинов, отвечающих современным требованиям. Наиболее перспективными и эффективными катализаторами для создания процессов получения таких бензинов могут быть высококремнеземные цеолиты типа MFI. Известно, что цеолиты могут использоваться в качестве катализаторов для многих процессов превращения углеводородов, проходящих по кислотно-основному механизму. Это связано с наличием у цеолитов уникальной особенности пористой структуры, что в свою очередь обуславливает их молекулярно-ситовые свойства (способность сорбировать вещества только с определенным размером молекул). Также цеолиты типа пентасил обладают уникальными кислотными свойствами и относятся к классу суперкислот. Все это делает их перспективными для использования во многих процессах нефтехимии, в которых цеолиты проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с применяемыми в настоящее время традиционными каталитическими системами.

**Научная новизна работы** заключается в том, что диссертантом впервые получены катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов типа MFI, модифицированных гетерополисоединениями вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта, а также проведено исследование их кислотных и каталитических свойств в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции в высокооктановые компоненты моторных топлив. Также диссертантом впервые предложен нетрадиционный метод активации цеолитсодержащих катализаторов УФ–облучением с помощью эксимерных ламп с различной длиной волны излучения и изучено влияние длины волны УФ-облучения на каталитические и кислотные свойства облучаемых цеолитных катализаторов.

В результате данного исследования диссертант показал возможность существенного увеличения концентрации кислотных центров цеолитных катализаторов при помощи УФ-облучения эксимерными лампами.

## **Практическая значимость**

Введение в цеолит различных модифицирующих добавок гетерополисоединений и использование для активации катализаторов УФ-облучения позволяет увеличить концентрацию кислотных центров катализаторов и, как следствие, повысить активность катализаторов в процессе получения высокооктановых компонентов бензина из углеводородного сырья. Данные способы активации могут быть использованы на нефтехимических заводах при производстве катализаторов с целью повышения эффективности процессов переработки прямогонных бензинов в высокооктановые компоненты бензина. Условия проведения экспериментов могут быть использованы в качестве исходных данных для проектирования опытно-промышленной и промышленной установок.

**Степень обоснованности научных положений и выводов,** сделанных в работе обеспечивается большим набором экспериментальных данных, а также комплексным подходом при изучении физико-химических свойств изучаемых образцов. В работе использовались методы ИК-спектроскопии, рентгенофазовый и термогравиметрический анализы, электронная микроскопия и термопрограммированная десорбция аммиака. Все исследования проводились на сертифицированном оборудовании. Результаты превращения ПБФ газового конденсата в ВОК на модифицированных цеолитах подтверждены экспериментальными данными, полученными на каталитической установке. Анализ исходного сырья и продуктов реакции проводили методом газо-жидкостной хроматографии. Расчеты и обработка полученных экспериментальных результатов обеспечивалась применением компьютерной техники.

**Личный вклад автора** заключается в приготовлении, модификации и исследовании кислотных и каталитических свойств цеолитных катализаторов, в активации полученных цеолитсодержащих катализаторов при помощи УФ-облучения, в осуществлении анализа

полученных экспериментальных данных, на основании которых автором работы были опубликованы статьи и тезисы докладов.

### **Наиболее важные научные результаты работы**

На основании анализа диссертации, автореферата и публикаций автора отмечаем, что наиболее важные научные результаты работы заключаются в следующем:

1. Автором изучено влияние модифицирующих добавок нанопорошков W и Mo на кислотные и каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов. Показано, что наибольшую активность в процессе превращения прямогонных бензинов проявляет цеолит, модифицированный 1 % нанопорошка W. В результате модификации концентрация слабых кислотных центров этого катализатора увеличивается в 1,3 раза.
2. Изучено влияние модифицирующих добавок гетерополисоединений вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта. Показано, что наибольшую каталитическую активность в процессе превращения прямогонных бензинов проявляет цеолит, модифицированный 1 % гетерополисоединения вольфрамо-висмутата кобальта. В результате модификации концентрация слабых кислотных центров этого катализатора увеличивается в 1,4.
3. Показано, что максимальный положительный эффект на кислотные и каталитические свойства цеолитного катализатора оказывает УФ-облучение XeCl-эксилампой с  $\lambda=308$  нм; оптимальное время облучения составляет 25-35 мин. В результате УФ-облучения концентрация слабых кислотных центров исходного цеолита увеличивается в 1,3 раза. Использование активации цеолита УФ-облучением позволяет в интервале температур 350-425 °C увеличить выход аренов в продуктах реакции на 4-12 % мас., соответственно.
4. Изучено влияние УФ-облучения XeCl-эксилампой с  $\lambda=308$  нм на кислотные и каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов, модифицированных гетерополисоединениями. Показано, что использование модифицирующих добавок гетерополисоединений и активация УФ-

облучением позволяет увеличить концентрацию слабых кислотных центров в 1,7 – 1,8 раза по сравнению с исходным цеолитом.

### **Публикации**

Диссертация прошла апробацию на международных российских и зарубежных научных конференциях. По материалам опубликовано 19 научных работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК и 14 тезисах докладов научных конференций. Статьи опубликованы в журналах «Журнал прикладной химии», «Теоретические основы химической технологии» и «Газовая промышленность».

### **Замечания по содержанию работы**

В диссертационной работе имеется ряд моментов, относящихся, в основном, к интерпретации полученных результатов и требующих пояснений:

1. Из работы не ясно, происходит ли релаксация свойств и концентрации кислотных центров катализаторов после УФ-облучения во времени;
2. Известно, что одним из главных недостатков процесса превращения углеводородного сырья на цеолитных катализаторах является относительно небольшое «время жизни» катализаторов. Из работы не ясно, проводились ли исследования по измерению «времени жизни» используемых цеолитных катализаторов.

### **Замечания по оформлению работы**

В диссертации имеются опечатки. В целом диссертация хорошо оформлена с использованием компьютерной техники. Замечания по оформлению обсуждены с соискателем и приняты им во внимание.

Отмеченные замечания и пожелания по диссертации ни в коей мере не снижают научную и практическую значимость выполненной работы.

## **Заключение**

Представленная работа содержит большой объем экспериментальных данных и имеет завершенный характер. В ней развиты научные основы для создания высокоэффективных цеолитсодержащих катализаторов для процесса получения высокооктановых компонентов бензинов из углеводородного сырья. Разработанные методы модификации и активации катализаторов имеют важное научное и практическое значение для химической и нефтехимической промышленности. Полученные в работе выводы обоснованы и надежно проверены различными экспериментальными условиями. Материал диссертации изложен ясно, квалифицированно и убедительно.

Результаты работы могут представлять интерес для ряда научных и учебных организаций, занимающихся исследованиями процессов нефтепереработки, например: Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, МГУ имени М.В. Ломоносова, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, МИТХТ имени М.В. Ломоносова, Институте катализа им.Г.К.Борескова СО РАН.

В прикладном плане предложенные в диссертации Хомякова И.С. условия проведения процесса превращения прямогонной бензиновой фракции в высокооктановые компоненты бензина на модифицированных цеолитных катализаторах могут быть использованы при разработке исходных данных для проектирования опытно-промышленной и промышленной установок.

Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации.

Оценивая диссертационную работу Хомякова И.С., в целом, считаем, что им выполнено значимое для науки и законченное исследование, результаты которого отвечают п. 9 Положения ВАК, предъявляемого к кандидатским диссертациям, так как в ней разработаны и развиты научные представления о процессе превращения прямогонных бензиновых фракций

газового конденсата в высокооктановые компоненты бензина на цеолитсодержащих катализаторах, что имеет важное практическое значение, а диссертант заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности Нефтехимия - 02.00.13.

Диссертационная работа рассмотрена, и отзыв одобрен на заседании кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива (ТНХС и ИЖТ) им. А.Н. Башкирова Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

Протокол № 12 от 12 мая 2014 г.

кандидат технических наук,  
Московский государственный университет тонких химических  
технологий им. М.В. Ломоносова,  
кафедра ТНХС и ИЖТ им. А.Н. Башкирова,  
главный специалист,  
старший научный сотрудник  Валерий Николаевич Торховский

кандидат технических наук,  
Московский государственный университет тонких химических  
технологий им. М.В. Ломоносова,  
кафедра ТНХС и ИЖТ им. А.Н. Башкирова,  
доцент, ученый секретарь  Екатерина Владимировна Егорова