

## **ОТЗЫВ** официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук

**Шакирова Искандера Ильгизовича**

на тему: «**Деактивация тяжелых металлов на катализаторах крекинга**»

по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Одной из основных тенденций развития мировой нефтеперерабатывающей промышленности является тенденция к увеличению глубины переработки нефти, что обусловлено как экономическими факторами, так и ужесточением экологических требований. В последние десятилетия установки каталитического крекинга на современных нефтеперерабатывающих предприятиях модернизируется в связи с необходимостью перехода на более тяжелое и, как правило, более дешевое сырье (мазуты и углубленные вакуумные газойли). Переход на тяжёлое нефтяное сырье осложняется целым рядом факторов, одним из которых является более высокие содержания металлов (Ni, V) в сырье. Металлы, откладываясь на катализаторе, приводят к протеканию нежелательных побочных реакций при проведении каталитического крекинга, что снижает эффективность процесса. Необходимость совершенствования существующих и создания новых методов повышения металлоустойчивости катализаторов крекинга обуславливает высокую **актуальность** диссертационного исследования Шакирова И.И., направленного на разработку новых борсодержащих пассиваторов никеля и ванадия.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в обосновании возможности использования маслорастворимых борсодержащих соединений в качестве пассиваторов тяжелых металлов в процессе каталитического крекинга. Получены новые сведения о влиянии пассивации никеля и ванадия при использовании маслорастворимых борсодержащих соединений на каталитические характеристики в крекинге углеводородного нефтяного сырья и свойства микросферических цеолитсодержащих катализаторов крекинга.

Положения, выносимые на защиту, в полной мере отражают содержание работы и новизну полученных результатов. Данные положения **обоснованы**

большим объемом экспериментальных результатов их корректной интерпретацией и сопоставлением с литературными данными.

**Практическая значимость** работы подтверждается результатами укрупненных испытаний на пилотной установке с лифт-реактором и циркуляцией катализатора. Показано, что использование маслорастворимых борсодержащих соединений в качестве пассиватора никеля в условиях пилотных испытаний позволяет повысить эффективность каталитического крекинга по выходам бензиновой фракции, кокса и водорода.

Диссертационная работа изложена на 140 страницах, содержит 46 рисунков и 20 таблиц. Структура работы является классической и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов и заключение. Список литературы включает 180 наименований.

Работа аккуратно оформлена, написана простым и ясным языком, изложена логично и последовательно, начиная с постановки задач исследования и основных этапов их решения.

В разделе «Обзор литературы» проведен анализ существующих методов оценки активности микросферических цеолитсодержащих катализаторов крекинга, механизмов отравления катализаторов крекинга тяжелыми металлами и способов дезактивации отравляющих металлов на катализаторах. На основании сравнения литературных данных о пассиваторах/ловушках никеля на основе сурьмы, бора, оксидов редкоземельных элементов, оксидов алюминия обоснован выбор маслорастворимых борсодержащих соединений в качестве пассиваторов никеля. Материал обзора изложен квалифицированно, с опорой на актуальные источники.

Глава «Экспериментальная часть» состоит из описания реагентов, материалов и оборудования, а также методик синтеза и каталитических испытаний. Использование современного оборудования и стандартизированных методик (ASTM) обеспечивает достоверность полученных данных.

В главе «Обсуждение результатов» последовательно представлены этапы диссертационного исследования.

В первом разделе изучен процесс пассивации никеля борсодержащими соединениями. Автором определено оптимальное соотношение бор/никель при котором достигается максимальная степень реактивации отравленного катализатора по таким параметрам, как выход бензиновой фракции, газов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, кокса и водорода. Так установлено, что при пассивации 3000 ppm никеля на отравленном микросферическом катализаторе крекинга удается достичь увеличения выходов бензина, пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций на 3.1, 0.5 и 1.1 мас.% соответственно, уменьшение выходов водорода и кокса на 21 и 13 отн.%. В первом разделе показано также влияние пассивации никеля на структуру и физико-химические свойства микросферических цеолитсодержащих катализаторов крекинга и установлено, что пассивация соединениями бора приводит к образованию трудновосстанавливаемых соединений никеля.

Во втором разделе исследована пассивация никеля борсодержащими соединениями в присутствии ванадия. Установлено, что борсодержащий пассиватор снижает дегидрирующую активность металлов, однако не предотвращает разрушение цеолитной структуры ванадием в процессе каталитического крекинга.

В третьем разделе представлены результаты пилотных испытаний на установке каталитического крекинга с лифт-реактором и циркуляцией катализатора. Изучена динамика накопления пассиватора на катализаторе при подаче пассиватора совместно с сырьем, показана высокая степень осаждения пассиватора на катализаторе. Проанализирован групповой состав бензинов после пассивации никеля: отмечено снижение содержания олефинов и ароматических углеводородов при увеличении содержания нафтенов и парафинов изостроения.

**Достоверность** научных положений и выводов обеспечивается использованием комплекса взаимодополняющих физико-химических методов анализа, воспроизводимостью экспериментальных данных, а также согласованностью результатов лабораторных и пилотных испытаний.

По работе можно сделать следующие замечания, имеющие, в основном, рекомендательный характер:

1. Литературный обзор, соответствует современным представлениям вплоть примерно до 2023 г. включительно и частично затрагивает 2024–2025 гг. Однако для статуса «полностью современный» желательно добавить дополнительные ссылки на статьи 2024–2025 гг. (по борсодержащим пассиваторам, новым редкоземельным/фосфатным ловушкам, моделированию распределения металлов в гранулах катализаторов крекинга и др.).
2. В работе практически не обсуждается связь локального распределения Ni/V/B в грануле катализатора (ядро/оболочка, матрица/цеолит) с наблюдаемыми каталитическими эффектами, хотя это является одним из ключевых вопросов, обсуждаемых в современной литературы, посвященной дезактивации катализаторов крекинга.
3. В работе практически отсутствует систематическое сравнение с промышленными пассиваторами (Sb, Bi и др.), а при анализе действия борсодержащих пассиваторов обсуждается, в основном, влияние количества нанесенного пассиватора и соотношения Ni/пассиватор .
4. В работе широко используются методы температурно-программируемой десорбции аммиака ( $\text{NH}_3$ -ТПД) и температурно-программируемого восстановления (ТПВ- $\text{H}_2$ ), что позволило получить ценные данные о влиянии пассиваторов на структуру кислотных центров катализатора крекинга, а также на механизм пассивации отложений никеля на его поверхности. Следует, однако, отметить, что при анализе и обсуждении результатов, полученных этими методами, желательно приводить результаты количественного анализа профилей  $\text{NH}_3$ -ТПД и ТПВ- $\text{H}_2$  и их дековольюцию на отдельные компоненты, что позволяет более однозначно их интерпретировать. К сожалению, в диссертации такие данные отсутствуют (см. например, Рис. 25, стр. 73), хотя при анализе РФЭ-спектров такой анализ и деконволюция РФЭ-спектров были проведены (Рис. 27, стр. 77).
- 5) Следует также отметить, что в ряде случаев в работе не приведены профили ТПВ- $\text{H}_2$  для исходных образцов катализаторов после термопаровой обработки

(до отравления соединениями Ni и V и до обработки пассиваторами). Отсутствие таких данных затрудняет однозначную интерпретацию данных ТПД и выявление эффектов, связанных с введением дезактивирующих добавок (Ni.V) и пассиваторов в катализатор (см. например, Рис. 26 на стр. 75).

6) В работе также изучена зависимость характеристик катализатора крекинга при увеличении количества никеля введенного в его состав от 1000 до 5000 ppm. Было установлено, что эта зависимость носит нелинейный характер (стр. 79-81). Автор предполагает, что это связано с присутствием в составе катализатора внутренних пассивирующих добавок. К сожалению, из текста диссертации остается неясным, на чем основано это предположение и о каких именно пассивирующих добавках идет речь.

7) В работе проведено детальное исследование взаимосвязи между соотношением Ni/пассиватор и определено оптимальное количество пассиватора, при котором достигается максимальный реактивирующий эффект. К сожалению, при проведении пилотных испытаний оптимальное количество пассиватора установлено не было.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Диссертация Шакирова Искандера Ильгизовича является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с проблемой отравления тяжелыми металлами цеолитсодержащих катализаторов крекинга, которые были решены в ходе проводимого исследования, несомненно, имеют важное значение для современного развития нефтехимической отрасли страны.

Диссертация «Дезактивация тяжелых металлов на катализаторах крекинга» Шакирова Искандера Ильгизовича отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.12. Нефтехимия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на

соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Шакиров Искандер Ильгизович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. «Нефтехимия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор

заведующий лабораторией катализа нанесенными металлами и их оксидами Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Стахеев Александр Юрьевич

17.02.2026

Контактные данные:

Тел.: +7 (499) 137-14-54; st@ioc.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена докторская диссертация: 02.00.15 – «Кинетика и катализ»

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, дом 47; ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, лаборатория катализа нанесенными металлами и их оксидами.

Тел. +7 (499) 137-14-54; st@ioc.ac.ru

Подпись ~~сотрудника ИОХ РАН~~ д.х.н., проф. Стахеева А.Ю. удостоверяю  
Ученый ~~секретарь ИОХ РАН~~,

к.х.н.

И.К. Коршевец