

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.228.04, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 19 октября 2021 г. № 9

О присуждении **Смоликову Михаилу Дмитриевичу**, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Катализаторы изомеризации и риформинга углеводородов для интегрированных процессов производства экологически чистых моторных топлив» по специальности 2.6.12 (05.17.07) – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ принята к защите 22 июня 2021 года (протокол № 8) диссертационным советом 24.1.228.04, созданным на базе ФИЦ КНЦ СО РАН (660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50), диссертационный совет 24.1.228.04 (Д 003.075.05) утвержден приказом Минобрнауки России от 30 января 2017 года № 47/нк.

Соискатель – Смоликов Михаил Дмитриевич, 25 ноября 1953 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – химическая кинетика и катализ «Состояние платины и распределение ее дисперсных частиц в пористой структуре Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов риформинга» защитил в 1989 году в диссертационном совете, созданном на базе ордена Трудового Красного Знамени Института катализа Сибирского отделения Академии наук СССР, работает в должности старшего научного сотрудника в Центре новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ЦНХТ ИК СО РАН) (Омский филиал).

Диссертация выполнена в отделе каталитических процессов ЦНХТ ИК СО РАН.

Научный консультант – доктор химических наук, профессор Белый Александр Сергеевич, главный научный сотрудник отдела каталитических процессов ЦНХТ ИК СО РАН.

Официальные оппоненты:

Ламберов Александр Адольфович, доктор технических наук, профессор, Химический институт им. А.М. Бутлерова, ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», заместитель директора по связям с промышленностью и коммерциализации;

Восмерилов Александр Владимирович, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), директор, заведующий лабораторией каталитической переработки легких углеводородов;

Мышлявцев Александр Владимирович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Омский государственный технический университет», заведующий кафедрой «Химия и химическая технология» нефтехимического института дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва, в своем положительном отзыве, подготовленным к.х.н., н.с. лаборатории № 4 Нарановым Евгением Руслановичем, д.х.н., в.н.с., заведующим сектором №2 лаборатории №2 Куликовой Майей Валерьевной и утверждённым директором института член-корреспондентом РАН, д.х.н. Максимовым Антоном Львовичем указала, что диссертация М.Д. Смоликова является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения и предложены практические результаты в области полимерного материаловедения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение.

Соискатель имеет 120 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 50 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 40 работ, получено 5 патентов РФ.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Смоликов, М.Д. Исследование изомеризации н-гексана на Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах. Влияние состояния Pt на каталитические и адсорбционные свойства / М.Д. Смоликов, К.В. Казанцев, Е.В. Затолокина, Д.И. Кирьянов, Е.А. Паукштис, А.С. Белый // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51. – № 4. – С. 608-618.

2. Смоликов, М.Д. Изучение роли состояния платины в катализаторах Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для изомеризации н-гексана / М.Д. Смоликов, В.Б. Гончаров, Е.М. Садовская, К.В. Казанцев, Е.В. Затолокина, Д.И. Кирьянов, Е.А. Паукштис, Б.С. Бальжинимаев, А.С. Белый // Катализ в промышленности. – 2013. – № 6. – С. 51-60.

3. Бикметова, Л.И. Исследование Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> систем, нанесенных на SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в реакции изомеризации н-гексана / Л.И. Бикметова, К.В. Казанцев, Е.В. Затолокина, В.А. Дроздов, А.В. Шилова, Е.А. Паукштис, М.Д. Смоликов, А.С. Белый // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – № 21. – С. 1-7.

4. Смоликов, М.Д. Катализаторы изомеризации бензиновых фракций на основе сульфатированного диоксида циркония, нанесенного на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / М.Д. Смоликов, Л.И. Бикметова, Д.И. Кирьянов, Е.В. Затолокина, К.В. Казанцев, И.В. Муромцев, А.С. Белый // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 46-50.

5. Смоликов, М.Д. Приготовление и исследование катализаторов Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> для изомеризации н-гептана / М.Д. Смоликов, В.А. Шкуренок, С.С. Яблокова, Д.И. Кирьянов, Е.А. Паукштис, Н.Н. Леонтьева, А.С. Белый, В.А. Дроздов // Катализ в промышленности. – 2016. – Т. 16. – № 5. – С. 51–59.

6. Смоликов, М.Д. Изомеризация н-гексана на Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> катализаторах, нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Влияние добавок олова / М.Д. Смоликов, Л.И. Бикметова, К.В. Казанцев, Е.В. Затолокина, А.С. Белый // Катализ в промышленности. – 2018. – Т. 18. – № 2. – С.45-49.

7. Смоликов, М.Д. Закономерности формирования активной поверхности вольфраматсодержащего диоксида циркония, как катализатора изомеризации C<sub>7</sub>-алканов / М.Д. Смоликов, В.А. Шкуренко, С.С. Яблокова, Д.И. Кирьянов, А.С. Белый // Российский химический журнал. – 2018. – Т. 62. – № 1-2. – С. 73-88.

8. Smolikov, M.D. Active surface formation of tungstated zirconia catalysts for n-heptane isomerization / M.D. Smolikov, V.A. Shkurenok, D.I. Kir'yanov, A.S. Belyi // Catalysis Today. – 2019. – V. 329. – P. 63-70.

9. Смоликов, М.Д. Изомеризация н-гептана в присутствии ароматических углеводородов на катализаторах Pt/MOR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> / М.Д. Смоликов, В.А. Шкуренко, С.С. Яблокова, Д.И. Кирьянов, А.С. Белый // Катализ в промышленности. – 2018. – Т. 18. – № 2. – С. 39-44.

10. Кирьянов, Д.И. История развития и современное состояние процесса каталитического риформинга в России. Опыт промышленного производства и эксплуатации новых катализаторов риформинга серии ПР / Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов, Д.В. Голинский, Е.А. Белопухов, Е.В. Затолокина, И.Е. Удрас, А.С. Белый // Российский химический журнал. – 2018. – Т. 62. – № 1-2. – С. 12-23.

11. Пат. 633 756 Российская Федерация, МПК C07C 5/27, C07C 9/16, B01J 37/02, B01J 21/04, B01J 21/06, B01J 23/62. Катализатор изомеризации легких бензиновых фракций и способ его приготовления / Белый А.С., Смоликов М.Д., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Бикметова Л.И., Казанцев К.В.; заявитель и патентообладатель Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). – опубл. 18.10.2017, Бюл. № 29. - 10 с.

12. Пат. 635 353 Российская Федерация, МПК B01J 23/00, B01J 23/656, B01J 27/13, B01J 27/135, B01J 21/04, B01J 21/06, B01J 37/00, C10G 35/09. Катализатор для риформинга бензиновых фракций и способ его приготовления / Белый А.С., Удрас И.Е., Смоликов М.Д., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Белопухов Е.А., Кондрашев Д.О., Клейменов А.В., Егизарьян А.М.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Газпромнефть - Московский НПЗ». – опубл. 13.11.2017, Бюл. № 32. - 12 с.

На диссертацию и автореферат поступило 12 отзывов. Все отзывы положительные. Отзывы: ведущей организации ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук; официальных оппонентов: д.т.н., проф. Ламберова А.А. (Химический институт им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»), д.х.н., проф. Восмеринова А.В. (ФГБУН Институт химии нефти СО РАН), д.х.н., проф. Мышлянцева А.В. (ФГБОУ ВО «Омский государственный технический университет»), и на автореферат: д.т.н., профессора Самонина В.В. (ФГБУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); д.х.н. Когана В.М. (ФГБУН Институт

органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН); д.т.н., проф. Ивашкиной Е.Н. (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»); д.х.н., проф. Потехина В.М. (ФГБУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет»); д.х.н. Кузьминой Р.И. (ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»); д.х.н., проф. Томиной Н.Н. и к.х.н., доц. Максимова Н.М. (ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»); д.т.н., проф. Глаголевой О.Ф. (ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»); д.х.н., проф. Водянкиной О.В. (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»), содержат следующие замечания:

1. Возможно ли, по мнению автора, вымывание благородного металла в процессе реакции? Проводилось ли изучение его состояния и количества после реакции?

2. Прирост общей кислотности катализаторов осуществляется за счет прироста средних и сильных кислотных центров в диапазоне концентрации фтора от 1,2 до 2,0 мас.%. Что в данном случае можно сказать о влиянии содержания хлора?

3. Промышленные испытания проводятся на фторированном катализаторе риформинга РФ-1. С чем связан выбор данного катализатора для использования на установке риформинга?

4. Наблюдается ли эффект разложения серосодержащих соединений под действием аммиака на платиновом образце  $Pt/SO_4/ZrO_2/Al_2O_3$ ? Если «нет», то почему?

5. Что оказывает влияние на конверсию и выход суммы изомеров на  $Pt/SZ$  катализаторах – химический состав (содержание  $SO_4^{2-}$ ) или порометрический объем.

6. Каковы критерии выбора именно этих модификаторов из состава олово, железо, марганец для их использования в новых нанесенных сульфатциркониевых катализаторах и в таком количестве?

7. Обоснуйте выбор в качестве модификатора фтора и его концентрации. Существуют ли аналогичные системы, в чём их отличие от разработанных в работе катализаторов?

8. В Главе 1 приведены характеристики модельных катализаторов по данным адсорбционного метода. Не ясно, проводилась ли количественная оценка числа заряженных атомов платины и палладия в сульфатциркониевых катализаторах?

9. На чем основано заключение о преимуществе предлагаемых интегрированных процессов - «увеличение длительности рабочего цикла катализатора риформинга до двух и более лет»?

10. Почему автор практически не рассматривает и не использует квантово-механические методы исследования катализаторов?

11. Из текста автореферата не совсем ясно, что из себя представляют заряженные частицы платины в сульфатциркониевых катализаторах?

12. Проводились ли измерения соотношения металлических и заряженных частиц для палладиевых систем?

13. Каков механизм стабилизации заряженных состояний платины и палладия?
14. Что можно сказать по результатам промышленных испытаний на МНПЗ о стабильности нового катализатора по сравнению с традиционным.
15. Выполнялась ли проверка адекватности рассчитанных по программе «HYSYS» данных по выходу и октановому числу экспериментальным?
16. Что можно сказать о количественном содержании различных зарядовых формах платины в анион-модифицированных цирконийоксидных катализаторах?
17. Не совсем ясно, почему палладия в вольфраматциркониевый катализатор можно вводить в существенном более низком количестве, чем платины для достижения аналогичных показателей изомеризации гептана?
18. Можно ли связать повышенное значение отношения числа атомов водорода на атом платины (H/Pts) с адсорбцией водорода сульфатными группами поверхности катализатора?
19. Как учитывали содержание Pd (Pt) в каталитическом слое? Каким образом было оценено время контакта реакционной смеси в каталитическом слое в тех случаях, когда производилась добавка SZA компонента в каталитический слой?
20. С чем связан минимум при 180 °С на кривых зависимости выхода суммы изомеров от температуры?
21. Не указаны стойкость к отравляющим микропримесям, сроки эксплуатации и возможное число регенераций без потери свойств, которым могут быть подвергнуты разработанные катализаторы.

Все приславшие отзывы отмечают актуальность выполненной работы, ее научную новизну и практическую значимость. Достоверность результатов, представленных автором, ни у кого из приславших отзывы сомнений не вызывает.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием у них широко известных публикаций и разработок в области синтеза и исследования физико-химических свойств гетерогенных катализаторов для реакций превращения углеводородов практически важных для нефтепереработки и нефтехимии процессов, наличием большого опыта и публикаций в области адсорбции и катализа, моделирования и оптимизации поверхностных структур адсорбированных предшественников реагирующих компонентов, что позволяет наиболее полно и квалифицированно оценить научную и практическую ценность рассматриваемой диссертации.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- разработана научная концепция создания бифункциональных катализаторов изомеризации и риформинга углеводородов на основе сульфат- и вольфраматсодержащих диоксидов циркония, галогенированного оксида алюминия, в рамках которой установлено влияние химического состава и условий приготовления катализаторов на каталитические свойства, изменение удельной поверхности, пористости, фазового состава, кислотных свойств поверхности;

- выполнен анализ каталитических свойств систем на основе сульфат- и вольфраматсодержащих диоксидов циркония, галогенированного оксида алюминия и показана перспективность их применения для процессов получения высокооктановых компонентов экологически чистых моторных топлив;
- с использованием разработанных катализаторов предложен интегрированный процесс риформинга и гидроизомеризации/ изомеризации бензольной и гептановой фракций углеводородов для выработки компонентов бензинов класса 5.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

установленные автором взаимосвязи между химическим составом, условиями получения катализаторов на основе сульфат- и вольфраматсодержащих диоксидов циркония, галогенированного оксида алюминия и их физико-химическими и каталитическими свойствами вносят существенный вклад в научные основы приготовления гетерогенных каталитических систем и химическую технологию топлив.

**Применительно к проблематике диссертации**

- эффективно использованы современные физические и химические методы исследования полученных катализаторов, продуктов реакций и проведена необходимая математическая обработка экспериментальных результатов;
- изучены в лабораторном масштабе процессы изомеризации и риформинга углеводородов состава  $C_5-C_7$  с использованием катализаторов на основе сульфат- и вольфраматсодержащих диоксидов циркония, галогенированного оксида алюминия;
- на пилотных установках с использованием бензиновых фракций изучены особенности превращения парафиновых и нафтеновых углеводородов и отработаны технологические режимы риформинга с получением высокооктановых продуктов с пониженным содержанием ароматических углеводородов.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что:**

- предложенные катализаторы на основе сульфат- и вольфраматсодержащих диоксидов циркония, галогенированного оксида алюминия могут быть использованы для создания новых технологий получения компонентов экологически чистых моторных топлив;
- новый катализатор риформинга прошел промышленную апробацию на установке риформинга АО «Газпромнефть - Московский НПЗ» и показал эффективность при производстве высокооктанового продукта с более низким содержанием ароматических углеводородов по сравнению с промышленными аналогами;
- разработки и результаты исследований автора защищены 5 патентами РФ.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

- воспроизводимость результатов исследования; согласованность данных, полученных различными методами; квалифицированное использование современного сертифицированного оборудования;
- использование современных методик сбора и обработки информации, баз данных научных электронных библиотек: eLIBRARY.RU, Scopus, Web of Science.

- основные положения и выводы диссертации подтверждены экспериментальными данными.

**Личный вклад соискателя состоит:**

в выборе направления и методологии исследований; непосредственном участии в планировании и проведении экспериментов, анализе и интерпретации результатов, формулировке основных выводов, подготовке публикаций и апробации результатов исследований на международных и всероссийских конференциях.

В ходе защиты диссертации критических замечаний не было.

На заседании 19 октября 2021 года диссертационным советом сделан вывод, что диссертация М.Д. Смоликова является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная проблема, имеющая существенное значение для химической технологии топлива. Автором разработаны научные основы приготовления бифункциональных катализаторов на основе сульфат- и вольфраматсодержащих диоксидов циркония, галогенированного оксида алюминия. Получены новые катализаторы и предложены на их основе интегрированные процессы переработки бензиновых фракций для производства компонентов экологически чистых моторных топлив, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны. Диссертационный совет принял решение присудить Смоликову М.Д. **учёную степень доктора химических наук.**

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по специальности 2.6.12 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за – 17, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя  
диссертационного совета



Кузнецов Борис Николаевич

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Бурмакина Галина Вениаминовна



«21» октября 2021 года