

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

чл.-корр. РАН, д.х.н. А.Л. Максимов



17 » сентября 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

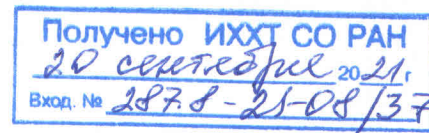
о диссертационной работе Смоликова Михаила Дмитриевича на тему:

«Катализаторы изомеризации и риформинга углеводородов для интегрированных процессов производства экологически чистых моторных топлив»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.12 (05.17.07) – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Актуальность темы исследования обусловлена возрастающими экологическими требованиями к качеству моторных топлив. На нефтеперерабатывающих заводах России в составе современных бензинов доля высокооктановых компонентов, которые вырабатываются в процессах каталитического риформинга фр.100-180°C и изомеризации фр.нк-70 °С, составляет до 80% в зависимости от структуры вторичных процессов НПЗ. Промежуточная фракция 70-105 °С в настоящее время на НПЗ практически не подвергается гидрооблагораживанию. Расширить сырьевую базу для получения высокооктанового изомеризата возможно внедрением в промышленность процесса изомеризации гептановой фракции 70-105°C, таким образом разработка катализаторов изомеризации C7-углеводородов бензиновых фракции является новым направлением вовлечения в товарный бензин экологичных высокооктановых компонентов.

Диссертационная работа посвящена разработке научных основ создания бифункциональных катализаторов изомеризации и риформинга углеводородов фракции C7 на основе сульфат- или вольфраматсодержащих диоксидов циркония, галогенированного оксида алюминия для применения в интегрированных процессах получения экологически чистых моторных топлив. Поставленная цель, безусловно, актуальна.

Достижение этой цели осуществляется поэтапно, в каждой из глав своей работы автор приводит результаты исследований, позволяющие выйти на комплексный,



содержащий научную новизну и практическую ценность, результат. Диссертация состоит из введения и шести глав, три из которых посвящены исследованию природы активных центров катализаторов изомеризации пентан-гексановых фракций углеводородов. В главе 4 предложен новый подход к модифицированию катализаторов риформинга. В пятой главе предложена и обоснована интегрированная технология производства высокооктановых экологичных компонентов бензинов.

В первой главе автором установлены закономерности формирования активной поверхности сульфатциркониевых катализаторов изомеризации с нанесенными металлами Pt (Pd) в диапазоне содержаний металла от 0 до 2 масс. %. Показано наличие в катализаторах электронно-дефицитных частицы Pt (Pd) с размерами 1,0-1,5 нм и частиц металлической платины или палладия размерами 10-15 нм. Рассмотрен механизм изомеризации гексана на сульфатциркониевых катализаторах с нанесенной платиной в присутствии водорода. Предложен механизм адсорбции водорода на электронно-дефицитных частицах платины в сульфатциркониевых катализаторах.

Во второй главе изучены закономерности формирования активной поверхности нового класса сульфатциркониевых катализаторов, нанесенных на оксиды кремния и алюминия. Установлены оптимальные условия синтеза, химический состав и параметры процесса изомеризации. Показано, что высокая активность наблюдается при использовании катализаторов, приготовленных пропиткой пористых оксидных носителей солью сульфатом циркония с последующим высокотемпературным прокаливанием. В результате проведенных исследований установлены оптимальные условия приготовления нанесенных сульфатциркониевых катализаторов: концентрация пропиточного раствора сульфата циркония должна быть в диапазоне 180-220 мг/л, температура прокаливания системы $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ не должна превышать 750 °С. Установлено, что активность нанесенных $\text{Pt}/\text{SO}_4\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с введением различных промоторов (Sn, Fe, Mn) значительно увеличивается – конверсия достигает 85-87 % при селективности 94-99%.

Новые подходы к синтезу нанесенных катализаторов позволяют снизить в 2-3 раза содержание металлов платиновой группы, что является несомненным преимуществом по сравнению с промышленными катализаторами.

В третьей главе приведены результаты физико-химических исследований Pt(Pd)-содержащих катализаторов на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония WO_3/ZrO_2 . Известно, что содержание активных компонентов, температура и среда термоактивации существенно влияют на кислотные и каталитические свойства катализаторов. В работе установлено, что добавление в вольфраматциркониевый

катализатор до 15–25 масс. % WO_3 стабилизирует тетрагональную фазу ZrO_2 и приводит к увеличению содержания Бренстедовских кислотных центров. Установлено, что прокаливание вольфраматсодержащего диоксида циркония в диапазоне температур 850–950°C способствует образованию сильных кислотных центров, способствующие увеличению выхода целевых продуктов реакции изомеризации гептана – высокооктановых ДТМЗ-изомеров. Показано, что при введении платины кислотность WO_3/ZrO_2 катализаторов незначительно снижается. Добавки палладия, напротив, увеличивают их количество.

Методами ИК-спектроскопии адсорбированного СО и РФЭС установлено, что состав поверхности в системах Pt(Pd)/ WO_3/ZrO_2 неоднородный. Установлено, что в присутствии заряженных атомов платины и палладия активность катализаторов в реакции изомеризации гептана увеличивается.

В четвертой главе автором исследовано влияние фтора в составе биметаллических (Pt-Re) катализаторов на основе $\gamma-Al_2O_3$ на закономерности протекания основных реакций риформинга углеводородов бензинового ряда. Промотирование катализаторов риформинга фтором (до 2 масс. %) существенно увеличивает кислотность катализатора, что приводит к увеличению конверсии углеводородов C5-C8. Кроме того, было показано, что промотирование фтором обеспечивает снижение содержания ароматических углеводородов в риформате C₅₊ на 3-7 масс. %, а в риформате C₄₊ на 4-10 масс. % по сравнению с традиционным катализатором.

В пятой главе автором обоснована практическая значимость проведенных исследований, а также приведена интегрированная схема процесса производства компонентов бензина. Предложен процесс с включением в блок риформинга прямогонного бензина дополнительной секции гидроизомеризации бензольной фракции 70-85 °С и изомеризации гептановой фракции 70-105°C. Данная схема позволяет существенно снизить содержание нафтеновых углеводородов. Новая технология приготовления нанесенного катализатора Pt/SO₄-ZrO₂/Al₂O₃ планируется к реализации на АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза».

Решение поставленных задач позволило получить новые научные и практические результаты:

- установлены закономерности приготовления и предложены новые высокоактивные и селективные Pt(Pd)/ WO_3-ZrO_2 катализаторы изомеризации C₅-C₇ – углеводородов;

- разработанная технология приготовления катализатора Pt/SO₄-ZrO₂/Al₂O₃ на условиях лицензионного договора планируется к реализации на АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»;

- разработанный в рамках работы новый катализатор риформинга Pt-Re/F/Al₂O₃ прошел промышленную апробацию в 2020 г. на установке АО «Газпромнефть - Московский НПЗ»;

- разработанные катализаторы могут являться основой для технологий гидрооблагораживания в направлении риформинга и изомеризации. Интегрирование технологии риформинга с блоками гидроизомеризации/изомеризации в технологическую цепочку НПЗ облегчит выпуск современных бензинов с улучшенными экологическими характеристиками.

Диссертационная работа производит впечатление цельного самостоятельного исследования, основные научные положения, выводы, предложения и рекомендации логичны и аргументированы. Их можно считать значимыми для отечественной нефтепереработки и имеющими научную новизну.

По диссертационному исследованию имеются следующие замечания:

1) Автором диссертации представлен подробный анализ физико-химических свойств Pd- и Pt-содержащих катализаторов на основе WO₃/ZrO₂. На рис. 3.16 представлена «термопрограммируемая десорбция аммиака с поверхности Pd/WO₃/ZrO₂, восстановленного при 300 и 500 °С». Кроме неудачного названия рисунка (десорбция – это процесс, а приведенный рисунок – зависимость, полученная в результате изучения этого процесса), можно отметить, что при увеличении температуры восстановления Pd/WO₃/ZrO₂ от 300 до 500 °С наблюдается снижение общей кислотности, выраженной количеством десорбированного аммиака. По нашему мнению, следовало бы уточнить характер кривой для аналогичного катализатора Pd/WO₃/ZrO₂ в термодесорбции аммиака и объяснить, с чем связаны различие кислотных свойств катализаторов Pd- и Pt-содержащих катализаторов WO₃/ZrO₂ при температурах восстановления 300 и 500 °С, полученных по данным ИКС адсорбированного пиридина. Далее в таблицах 3.27-3.28 представлены данные по влиянию температур восстановления Pd- и Pt-содержащих катализаторов на основе WO₃/ZrO₂ на изомеризацию гептана. На наш взгляд, было бы уместным предоставить сравнительные данные по изомеризации гептана для невосстановленных Pd- и Pt-содержащих катализаторов соответственно.

2) В таблице 3.6 представлены текстурные характеристики катализаторов Pt/WO₃/ZrO₂, величина удельной поверхности которых составляла (56–85 м²/г). Возможно

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

3) Следует обратить внимание на содержание таблиц 4.1 и 4.9: было бы логичным партии катализаторов для пилотной установки обозначить как-то иначе. Кроме этого, для данных катализаторов автор предлагает корреляцию изменения физико-химических свойств с содержанием только фтора как единственного кислотного компонента, хотя данные образцы содержат и другой кислотный компонент – хлор. Например: «видно, что при увеличении содержания фтора наблюдается увеличение общей кислотности катализатора от 440,0 до 500,7 мкмоль/г или от 1,69 до 1,97 мкмоль/м². Количество слабых кислотных центров существенно не изменяется. Прирост общей кислотности катализаторов осуществляется за счет прироста средних и сильных кислотных центров, при этом, в диапазоне концентрации фтора от 1,2 до 2,0 мас.% – за счет сильных кислотных центров» (стр. 266). Что в данном случае можно сказать о влиянии содержания хлора?

4) В тексте диссертации представлено большое количество зависимостей каталитических показателей изомеризации гептана от состава Pt- и Pd-содержащих катализаторов на основе WO₃/ZrO₂ и способов их обработки. Что можно сказать о закоксуемости данных катализаторов и их сроках эксплуатации?

5) В таблицах 4.2 и 4.3 данные по удельной поверхности для катализаторов серии РФ дублируются, причем их значения не совпадают.

6) В таблицах 4.11–4.13 представлены данные по материальному балансу процесса риформинга для катализаторов РФ-0,4, РФ-06 и РФ-1,2. Далее на рисунках 4.7–4.10 рассматриваются зависимости каталитических показателей от октанового числа для данных катализаторов, однако промышленные испытания проводятся на фторированном катализаторе риформинга РФ-1. С чем связан выбор данного катализатора для использования на установке риформинга?

Перечисленные замечания не умаляют научной и практической значимости работы. Диссертация Смоликова М.Д. представляет собой законченную научно-исследовательскую работу. Основное содержание работы отражено в авторских публикациях, патентах и изложено в автореферате. Теоретические и практические разработки автора отличаются глубиной исследования, в достаточной степени аргументированы. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Результаты диссертационной работы были использованы в создании нового катализаторного производства на АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Биметаллический катализатор (Pt-Re)/γ-Al₂O₃, модифицированный фтором был

выпущен в крупном объеме в АО «АЗКиОС» и прошел пилотные испытания на установке риформинга АО «Газпромнефть-МНПЗ», где показал свою эффективность.


Заключение о соответствии диссертации и автореферата предъявляемым требованиям:

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Смоликова М.Д. полностью соответствует п.9 Положения ВАК «Положения о порядке присуждения ученых степеней». Диссертация отвечает паспорту специальности 2.6.12 (05.17.07) – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ, а именно: п. 2. Технологии и схемы процессов переработки нефтяного сырья на компоненты. Конструктивное оформление технологий и основные показатели аппаратуры установок для переработки сырья. Технологии подготовки нефти к переработке. Энергосберегающие технологии. Технологии приготовления товарных нефтепродуктов; п. 3 Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья; п. 7. Физико-химические методы исследования твердых горючих ископаемых с целью повышения качества топлив и нетопливных продуктов на базе углей разной степени углефикации, а также сланцев, торфов, тяжелых нефтяных остатков; п. 11. Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов; п. 12. Экологические аспекты переработки топлив. Разработка технических и технологических средств и способов защиты окружающей среды от вредных выбросов производств по переработке топлив

Представляемая диссертация 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. Автор диссертационной работы, Смоликов Михаил Дмитриевич, бесспорно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.12 (05.17.07) – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ,

Отзыв ведущей организации на диссертацию Смоликова Михаила Дмитриевича подготовили канд. хим. наук, н.с. лаборатории №4 Наранов Евгений Русланович и д.х.н., в.н.с., зав. сектором №2 лаборатории №2 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН). Куликова Майя Валерьевна

Кандидат химических наук
(специальность 02.00.13 –Нефтехимия)
научный сотрудник
лаборатории №4 «Химии Углеводородов»



Евгений Русланович Наранов

Доктор химических наук
(специальность 02.00.13 –Нефтехимия)
Ведущий научный сотрудник
Заведующий сектором №2
«Каталитического синтеза на основе оксидов
углерода и углеводородов им. А.Н. Башкирова»
лаборатории №2
«Химии нефти и нефтехимического синтеза»



Майя Валерьевна Куликова

Отзыв рассмотрен и обсужден на секции при Ученом совете по специальности «Нефтехимия, Кинетика и катализ» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук и одобрен в качестве отзыва ведущей организации.

Дата 13.09.21 протокол № 2

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29
Тел.: 8 (495) 952-59-27, e-mail: director@ips.ac.ru
Сайт: <http://www.ips.ac.ru/>

ПОДПИСИ Е.Р. Наранова и М.В. Куликовой заверяю
Ученый секретарь ИНХС РАН, д.х.н.



Ю.В. Костина

« 17 » Сентября 2021 г.