

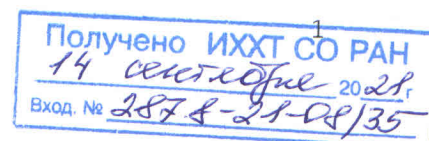
ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Смоликова Михаила Дмитриевича «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»

В настоящее время устойчивой тенденцией в производстве автомобильных бензинов является увеличение октанового числа с одновременным снижением ароматических углеводородов. Это возможно за счет вовлечения в бензиновый пул неароматических компонентов, таких как высокооктановый продукт процессов изомеризации, а также развитие в риформинге направления по выработке высокооктанового риформинг-бензина с низким содержанием ароматических углеводородов.

В этой связи тема диссертационной работы Смоликова М.Д., которая посвящена созданию научных основ конструирования бифункциональных катализаторов изомеризации и риформинга углеводородов на основе сульфат- или вольфраматсодержащих диоксидов циркония, галогенированного оксида алюминия для применения в интегрированных процессах получения экологически чистых моторных топлив, безусловно является актуальной.

Научная новизна исследования состоит в разработке новых способов получения эффективных бифункциональных катализаторов изомеризации и риформинга углеводородов на основе сульфат- или вольфраматсодержащих диоксидов циркония, галогенированного оксида алюминия, что подтверждается патентами. Показана стабилизация активного металла платины в сульфатциркониевых катализаторах изомеризации в виде дисперсных частиц металлической и заряженных атомов платины на поверхности диоксида циркония. Установлено, что для сульфатциркониевых катализаторов с активным металлом Pd селективность образования диметилзамещенных изомеров гексана выше по сравнению с платиновыми катализаторами. Показано модифицирующее влияние элементов Sn, Fe и Mn в составе нанесенных на оксид алюминия сульфатциркониевых катализаторов изомеризации. Установлено, что выраженный каталитический эффект обеспечивается при введении гидроксидов металлов на стадии пластификации гидроксида алюминия.



Сформулированы научные подходы к формированию активных вольфраматциркониевых катализаторов изомеризации гептана. Установлена возможность эффективного регулирования фазового состава системы WO_3-ZrO_2 путем варьирования ее химического состава и температуры прокаливания. Показано, что наибольшая селективность изомеризации гептана обеспечивается вольфраматсодержащим диоксидом циркония, имеющим смешанный фазовый состав с преобладанием тетрагональной модификации ZrO_2 .

Рассмотрены ключевые параметры, влияющие на формирование активной поверхности катализаторов в присутствии соединений фтора, определяющие каталитические свойства алюмоплатинорениевых катализаторов в риформинге углеводородов бензинового ряда. Применение новых биметаллических катализаторов, промотированных фтором, обеспечивает уменьшение содержания ароматических углеводородов в риформатах C_{5+} и C_{4+} соответственно на 3-7 и 4-10 мас.% без снижения их октановых чисел в сравнении с использованием традиционных катализаторов риформинга.

Практическое значение результатов диссертационной заключается в разработке способов получения новых нанесенных катализаторов с улучшенными эксплуатационными характеристиками для промышленных процессов риформинга и изомеризации углеводородов C_5-C_7 . Успешные испытания нового катализатора риформинга на установке АО «Газпромнефть – Московский НПЗ» подтверждает важность полученных Смоликовым М.Д. результатов для совершенствования технологии гидрооблагораживания в направлении риформинга. Автором обоснован новый способ получения экологичных высокооктановых компонентов бензинов на основе интеграции и последовательного осуществления процессов риформинга, изомеризации и гидроизомеризации углеводородов.

При оценке уровня представленной диссертации следует отметить комплексный характер исследования – анализ каталитических свойств нанесенных металлических катализаторов и применение современных физико-химических методов изучения их поверхности.

Исследования выполнены с привлечением набора современных физико-химических методов анализа, каталитические исследования выполнены на модельных системах с привлечением реальных бензиновых фракций, что обеспечивает высокую степень надежности и достоверность полученных результатов. Особо хочется упомянуть работы по изучению изотопного

обмена водорода на платине. В этих получены очень важные и принципиально новые результаты, свидетельствующие о том, что за счет диссоциации водорода на платине и спилловера атомов водорода (или протонов) на носитель в обмен включаются ОН-группы сульфатциркониевого катализатора. Лимитирующей стадией этого обмена является стадия диссоциации водорода на платиновых центрах. Таким образом, платина может выполнять роль медиатора водорода в реакции изомеризации с применением сульфатциркониевых катализаторов.

В целом, работа содержит большой объем экспериментального материала, который не только вносит значительный вклад в создание каталитических систем и разработку технологий с их использованием, но и является ощутимым вкладом в фундаментальные основы катализа в области нефтепереработки и нефтехимии.

Список опубликованных работ полностью отражает содержание диссертации.

Вместе с тем в ходе ознакомления с авторефератом возникли вопросы.

1. На стр.8 в табл.2 показаны соотношения металлических и заряженных частиц платины. Проводились ли аналогичные измерения для палладиевых систем? Из текста автореферата это не совсем ясно.

2. Нет комментария при выборе модификаторов из состава олово, железо, марганец для их использования в новых нанесенных сульфатциркониевых катализаторах.

3. В автореферате рассмотрены данные по размерам частиц Pt и Pd в сульфатциркониевых системах, для вольфраматсодержащих образцов данные по размерам частиц отсутствуют.

4. По данным ИК-спектроскопии с использованием в качестве зонда молекул СО показано (табл. 21, 22), что прокаливание катализаторов в токе воздуха перед стадией восстановления способствует стабилизации заряженных состояний платины и палладия (стр.5 и 30). Каков механизм этой стабилизации?

5. Утверждение о диссоциации водорода на платиновых центрах как лимитирующей стадии реакции выглядело бы весомее, если бы было подкреплено исследованиями возможного изотопного Н/Д эффекта, весьма вероятного при $H \leftrightarrow D$ обмене на платине, если этот обмен является лимитирующей стадией.

Высказанные замечания не снижают ценности диссертации, представляющей собой законченное научное исследование, имеющее большее значение в области научных основ приготовления важных катализаторов и их практической реализации в нефтепереработке.

По своей новизне, научной и практической значимости полученных результатов диссертация полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор, Смоликов Михаил Дмитриевич, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.12 (05.17.07) – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

10 сентября 2021 г.

Заведующий Лабораторией катализа переходными металлами и их соединениями ИОХ РАН

доктор химических наук

В.М. Коган

Подпись заведующего Лабораторией катализа переходными металлами и их соединениями (№ 38), д.х.н. Когана Виктора Мироновича ЗАВЕРЯЮ:

Ученый секретарь ИОХ РАН

к.х.н.



И.К. Коршевец

Коган Виктор Миронович, доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), заведующий Лабораторией катализа переходными металлами и их соединениями Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, Тел.: +7 499 137-29-44, E-mail: secretary@ioc.ac.ru