

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

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.

Диссертация Смоликова М.Д. 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. Направление исследований, которое было выбрано в диссертационной работе актуально, т.к. в настоящее время устойчивой тенденцией в производстве автомобильных бензинов является увеличение октанового числа с одновременным снижением в них 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.

Структура диссертации включает введение, шесть глав, заключение, выводы и список использованной литературы, который состоит из 426 наименований. Объем работы составляет 381 страницу, содержит 152 рисунка и 108 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и основные задачи, описаны объекты исследований, перечислены новые

Получено ИХХТ СО РАН  
07 сентября 2021  
Вход № 2878-24-02/53

результаты, практическая значимость работы, описан личный вклад автора, перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе автор характеризует современное состояние катализаторов изомеризации и современный уровень развития технологии, подробно исследует роль платины или палладия в сульфатциркониевых катализаторах. С применением современных физических методов РФЭС, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии устанавливает существование в сульфатциркониевых системах ансамбля из заряженных атомов платины (палладия) и металлических по электронному состоянию атомов платины (палладия). С применением изотопных методов H/D обмена устанавливает, что адсорбция водорода носит активированный характер и обуславливает появление на заряженных атомах гидрид-ионов. Образующийся при гетеролитической диссоциации водорода протон, по-видимому диффундирует на носитель (спилловер водорода).

С использованием гексана исследована роль Pt (Pd) в реакции изомеризации. Заряженные частицы металлов в составе поверхностных центров кислотных катализаторов Pt(Pd)/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> следует рассматривать как участников реакции изомеризации гексана, которые проявляют специфические свойства посредством участия в активации водорода для гидридного переноса или при модифицировании кислотных центров поверхности катализатора. Металлические по состоянию поверхностные атомы являются активаторами и поставщиками водорода для гидрирования предшественников коксовых отложений. Существование ансамбля из частиц металлов с различными функциями обеспечивает поддержание высокого уровня активности и стабильности работы катализаторов низкотемпературной изомеризации на основе сульфатированного диоксида циркония.

Во второй главе автор исследовал вопросы приготовления нового класса сульфатциркониевых катализаторов, нанесенных на оксиды кремния и алюминия. Проведенные исследования позволили выделить основные

параметры приготовления нанесенных сульфатциркониевых катализаторов на основе  $\text{SiO}_2$ . Была определена концентрация пропиточного раствора, исследовано влияние числа пропиток и температуры прокаливания и др. параметры приготовления. Установлено, что использование в качестве пористого носителя оксидов кремния не обеспечивает необходимой активности катализаторов.

При широкой вариации текстурных характеристик пористых матриц показано, что перспективным носителем является оксид алюминия. В первую очередь это объясняется тем, что на поверхности катализатора образуются кислотные центры, аналогичные центрам массивного катализатора изомеризации  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$  углеводородов.

В работе исследовано влияние добавок Sn, Fe, Mn на активность в реакции изомеризации гексана нанесенных сульфатциркониевых катализаторов на оксиде алюминия. Показаны приемы модифицирования катализаторов на различных стадиях их приготовления. Наибольший эффект достигается при внесении гидроксидов металлов в гидроксид алюминия на стадии формирования (пластификации) носителя. Модифицирование оловом позволяет получать нанесенный сульфатциркониевый катализатор, не уступающий по своим показателям массивному катализатору на основе сульфатированного диоксида циркония. Технология приготовления нанесенного сульфатциркониевого катализатора на оксиде алюминия рекомендована к реализации на АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза».

В третьей главе дана характеристика нового направления в переработке широкой бензиновой фракции путем выделения из неё гептановой фракции с температурным интервалом кипения  $70$ - $105^\circ\text{C}$  и направление этой фракции на изомеризацию с получением высокооктанового неароматического компонента бензина.

В экспериментальной части главы приведены результаты исследования вольфраматциркониевых катализаторов с нанесенными металлами Pt (Pd).

Автором установлено, что изменение химического состава системы  $WO_3-ZrO_2$ , а именно количества оксида вольфрама, дает возможность изменять её текстурные характеристики, фазовый состав и кислотные свойства – количества и соотношения кислотных центров Льюиса и Бренстеда.

Для обеспечения высоких показателей реакции изомеризации гептана и высокой стабильности работы катализаторов на основе  $WO_3-ZrO_2$  в состав катализаторов необходимо вводить гидрирующий металл (платина, палладий). Методами ИК-спектроскопии адсорбированного СО и РФЭС установлено, что состав поверхностных атомов платины и палладия в системах на основе  $WO_3-ZrO_2$  является неоднородным, наряду с металлическими по состоянию частицами присутствуют заряженные частицы (атомы) платины (палладия). Установлено, что в присутствии заряженных атомов платины и палладия активность катализаторов в реакции изомеризации гептана увеличивается. Влияние зарядового состояния атомов Pt и Pd автором объясняется гетеролитическим характером адсорбции водорода на заряженных атомах платины и палладия с образованием протона, который расходуется на регенерацию кислотных центров катализатора, и гидрид-иона для ускорения заключительной стадии реакции изомеризации.

Следует отметить, что разработанные катализаторы демонстрируют высокие каталитические показатели при переработке фракции C<sub>7</sub>-углеводородов в присутствии ароматических углеводородов бензола и толуола. Учитывая эти свойства автор рекомендует применение вольфраматциркониевых катализаторов в интегрированной схеме при переработке широкой бензиновой фракции нк-180°С.

В главе 4 дана характеристика современного состояния процесса и катализаторов для риформинга. Определены направления развития катализаторов риформинга для экологического варианта процесса.

Экспериментальная часть главы посвящена исследованию модифицирующего влияния фтора в составе биметаллических (Pt-Re)

катализаторов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на активность в основных реакциях риформинга. Промотирование платино-рениевых катализаторов риформинга фтором в количестве от 0,4 до 2 мас.% обеспечивает увеличение кислотности катализатора за счет средних и сильных кислотных центров. Такое изменение кислотных свойств стимулирует опережающий рост активности в направлении гидрокрекинга в риформате парафиновых углеводородов нормального строения. Таким образом получается продукт, который имеет более высокое октановое число, а при сравнении с типичным риформинг-бензином с такими же октановыми характеристиками, более низкое содержание в нем ароматических углеводородов.

Проведенные в работе исследования с применением реальной бензиновой фракции показали, что модифицирование биметаллических катализаторов Pt-Re/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  фтором имеет положительный результирующий эффект по снижению в бензине ароматических углеводородов. Разработанный в рамках работы новый катализатор риформинга Pt-Re/F/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  прошел промышленную апробацию в 2020 г. на установке АО «Газпромнефть - Московский НПЗ». Получен положительный результат при выработке риформата с ИОЧ=95 и выходом 83-84 мас.% с содержанием ароматических углеводородов 57-61 мас.%. Обобщая полученные автором данные, можно сказать, что основная цель – снижение содержания ароматических углеводородов в стабильном катализате была достигнута.

В главе 5 предложена схема интегрированного процесса с включением в блок риформинга прямогонного бензина дополнительной секции гидроизомеризации бензольной фракции 70-85°C и изомеризации гептановой фракции 70-105°C. В дополнительную секцию направляются сырьевые потоки бензольной и гептановой фракций, которые выделены из риформата, полученного переработкой прямогонной гидроочищенной фракции 85-180°C. Интегрирование технологии риформинга с блоками гидроизомеризации/изомеризации в технологическую цепочку НПЗ облегчит

выпуск современных бензинов с улучшенными экологическими характеристиками.

В качестве замечаний и вопросов можно отметить:

1. На  $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  по данным ТПД аммиака наблюдается разложение серосодержащих соединений под действием аммиака. Наблюдается ли этот эффект на платиновом образце? Если «нет», то почему?
2. Стр. 78 разное написание одного и того же катализатора (вероятно)  $\text{Pd}/\text{SZA}$  (табл. 1.17 стр. 78) и  $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 1.41 стр. 75). То же самое и в табл. 1.19 стр. 76. В работе встречаются разночтения в обозначениях одних и тех же систем  $\text{Pt}/\text{SZ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Pt}/\text{SZA}$ , что очень затрудняет восприятие материала.
3. Стр. 83 «...формы платины, содержащиеся в образце на основе оксида алюминия проявляют более высокую способность к ускорению изотопного обмена». Но согласно (табл. 1.14) формы платины в этих образцах практически идентичны (стр. 61). То же самое табл. 1.1 (стр. 57), и по образцам  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt}/\text{SZA}$  (стр.96)
4. Стр. 122 автором констатируется, что на конверсию и выход суммы изомеров на  $\text{Pt}/\text{SZ}$  катализаторах, «нанесенных на оксид кремния, ...» (это вероятно  $\text{Pt}/\text{SZ}/\text{SiO}_2$ ) оказывает хим. состав (содержание  $\text{SO}_4^{2-}$ ) и соотношение их с диоксидом циркония. В то же время, на стр. 41 утверждается, что эти характеристики определяются, в значительной степени, порометрическим объемом. Каково реальное влияние текстуры на эксплуатационные показатели?
5. Стр. 126 чем объяснить нелинейность зависимости фаз. состава образцов (рис. 2.11) от числа пропиток? Почему после первой пропитки удельная поверхность снижается с 308 до 176  $\text{m}^2/\text{г}$ , порометрический объем – с 0,94 до 0,39  $\text{cm}^3/\text{г}$  (при нанесении 35,8%  $\text{ZrO}_2$ ), а последующие пропитки не оказывают столь значительных изменений текстуры (хотя содержание  $\text{ZrO}_2$  достигает 61,6 мас.%)
6. Стр. 128 тренды по содержанию  $\text{SO}_4^{2-}$  (в табл. 2.6 и 2.7) от числа пропиток разные. Объяснение отсутствует.
7. Стр. 158 Каковы критерии выбора именно этих модификаторов и в таком количестве?
8. Стр. 240 восстановление атомов W должно приводить к снижению их координационной ненасыщенности и уменьшению кислотности Льюиса. Констатация, что атомы Pd и Pt проявляют гидродегидрирующую функцию, противоречит более ранним заключениям о том, что они существенно влияют и на кислотную функцию. Например, табл. 3.1.4 (стр. 197).
9. Стр. 263 нет обоснования выбора модификаторов и их концентрации.

Высказанные замечания не затрагивают основных выводов и положений диссертационной работы. Работа характеризуется внутренним единством и представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне в актуальной области катализа. Установлены и системно изучены закономерности формирования и природа каталитической активности практически важных катализаторов для нефтепереработки. Надежность полученных результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов исследования и подтверждена представительными данными каталитических измерений с применением модельного сырья и реальных бензиновых фракций.

В работе М.Д. Смоликова решена задача создания и научного обоснования основ конструирования бифункциональных катализаторов для интегрированных процессов получения экологически чистых моторных топлив. Все это позволяет квалифицировать работу как новое научное достижение в области научных основ приготовления катализаторов, разработка и применение которых решает важнейшую техническую и экономическую задачу страны в обеспечении производства моторных топлив современного экологического класса.

Основные результаты диссертации представлены в 40 статьях в рецензируемых изданиях, из которых 5 обзорного характера, а также в 121 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Получено 5 патентов РФ.

Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы. Диссертация соответствует заявленной специальности 2.6.12 (05.17.07) – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ. Диссертационная работа выполнена в полном объеме и отвечает требованиям п.9 «Положения о присуждения ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к докторским диссертациям, а

её автор Смоликов М.Д. заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

Заместитель директора по связям с общественностью и коммерциализации Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», профессор, доктор технических наук

Ламберов Александр Адольфович



06.09.2021г.

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18

Химический институт им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Тел./факс: (84 663) 46

e-mail: lambe