

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

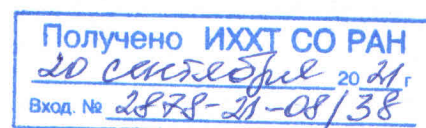
Смоликова Михаила Дмитриевича

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

Одним из основных трендов производства моторных топлив в настоящее время является увеличение октанового числа автобензинов при сохранении и возможном снижении в них содержания ароматических углеводородов. Большинство стран мира постоянно ужесточают требования к качеству автомобильных бензинов с ограничением содержания в них ароматических углеводородов (в том числе бензола), олефинов и серы. В России в составе автомобильных бензинов доля высокооктановых компонентов, получаемых в процессе каталитического риформинга, составляет, в зависимости от состояния структуры вторичных процессов нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), от 60 до 80 %.

В соответствии с поставленной целью и для решения обозначенных в работе задач автор использовал комплексный подход, заключающийся в приготовлении катализаторов путем варьирования химического состава и условий приготовления, изучении их физико-химических свойств и состояния активной поверхности, а также в оценке каталитических свойств и оптимизации условий их применения в реакциях изомеризации n-алканов C₆-C₇ и в интегрированных процессах получения экологически чистых моторных топлив при переработке широкой бензиновой фракции с интервалом кипения нк-180 °С. В связи с этим диссертация Смоликова М.Д., безусловно, актуальна и учитывает современные мировые тенденции по обеспечению экологической безопасности автомобильного транспорта.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, выводов и списка литературных источников, включающего 426 наименований. Материал работы изложен на 381 странице машинописного текста, содержит 108 таблиц и 152 рисунка.



Во введении дано обоснование актуальности, новизны и практической значимости диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе работы представлены результаты, полученные при установлении закономерностей формирования активной поверхности сульфатциркониевых катализаторов изомеризации с нанесенными металлами Pt (Pd). Установлено присутствие в катализаторах электронно-дефицитных частиц Pt (Pd) с размерами 1,0-1,5 нм и металлических частиц с размерами 10-15 нм. С применением изотопного H/D обмена рассмотрен механизм изомеризации гексана на сульфатциркониевых катализаторах в присутствии водорода. Имеются основания полагать, что адсорбция водорода на электронно-дефицитных частицах платины в сульфатциркониевых катализаторах осуществляется по гетеролитическому пути с образованием протонов и гидрид-ионов, которые обеспечивают инициирование и обрыв цепи в карбений-ионном механизме изомеризации. На частицах металлической платины адсорбция водорода протекает с образованием атомарного водорода, который обеспечивает гидрирование предшественников кокса и сохранение активности катализатора продолжительное время.

Во второй главе исследованы закономерности формирования активной поверхности нового класса сульфатциркониевых катализаторов, нанесенных на оксиды кремния и алюминия. Установлены оптимальные условия синтеза, химический состав и параметры осуществления процесса изомеризации гексана. Путем широкой вариации текстурных характеристик пористых матриц выявлено, что наиболее перспективным носителем является оксид алюминия. Это объясняется, в первую очередь, тем, что на поверхности катализатора образуются кислотные центры, аналогичные центрам массивного катализатора изомеризации углеводородов C₅-C₆.

Автором достаточно подробно в работе исследовано влияние добавок Sn, Fe и Mn на активность нанесенных на оксид алюминия сульфатциркониевых катализаторов изомеризации гексана. Показаны способы 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 каталитическим свойствам массивному катализатору на основе сульфатированного диоксида циркония.

Технология приготовления нанесенного сульфатциркониевого катализатора на оксиде алюминия рекомендована к реализации на предприятии АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза».

В третьей главе диссертационной работы содержатся результаты исследований вольфраматциркониевых катализаторов с нанесенными металлами Pt (Pd), показана возможность эффективного регулирования фазового состава системы WO_3-ZrO_2 путем варьирования ее химического состава и температуры прокаливания. Фазовые переходы в системе WO_3-ZrO_2 сопровождаются изменением ее кислотных свойств, количества и соотношения центров Бренстеда и Льюиса. Наибольшая селективность изомеризации гептана обеспечивается на катализаторах с вольфраматсодержащим диоксидом циркония, имеющим смешанный фазовый состав с преобладанием тетрагональной модификации ZrO_2 .

Важно отметить, что автором разработаны катализаторы, демонстрирующие высокие каталитические показатели при переработке фракции C_7 -углеводородов, содержащей ароматические соединения (бензол, толуол). Подобраны оптимальные условия приготовления Pt-содержащих катализаторов на основе WO_3-ZrO_2 , позволяющие получить эффективные катализаторы для процесса изомеризации C_7 -углеводородов, составляющих основу прямогонной бензиновой фракции 70-105 °С. Устойчивость каталитических характеристик при переработке фракции C_7 -углеводородов в присутствии ароматических углеводородов позволила рекомендовать данные системы для применения в интегрированной схеме при переработке широкой бензиновой фракции (нк-180 °С).

Четвертая глава посвящена исследованию модифицирующего влияния фтора в составе биметаллических (Pt-Re) катализаторов на основе $\gamma-Al_2O_3$ на закономерности протекания основных реакций риформинга углеводородов бензинового ряда. Показано, что введение фтора увеличивает активность катализаторов, но снижает выход жидких продуктов. Результирующий эффект по снижению количества ароматических углеводородов в катализате носит положительный результат.

Проведенные в работе исследования с применением реальной бензиновой фракции показали, что модифицирование биметаллических катализаторов Pt-Re/ Al_2O_3 фтором обеспечивает снижение содержания ароматических углеводородов в риформате C_{5+} на 3-7 мас.%, а в риформате C_{4+} на 4-10 мас.% без потери ок-

тановых характеристик по сравнению с использованием традиционного катализатора риформинга. Разработанный автором новый биметаллический катализатор Pt-Re/F/Al₂O₃ прошел промышленную апробацию в 2020 г. на установке риформинга АО «Газпромнефть - Московский НПЗ». Получен положительный результат при выработке риформата, содержащего 57-61 мас.% ароматических углеводородов, с октановым числом по исследовательскому методу 95 пунктов и выходом 83-84 мас.%. Таким образом, автором была достигнута основная цель – снижение содержания ароматических углеводородов в стабильном катализате.

В пятой главе рассматривается схема интегрированного процесса с включением в блок риформинга прямогонного бензина дополнительной секции гидроизомеризации бензольной фракции 70-85 °С и изомеризации гептановой фракции 70-105 °С. Автором предлагается в дополнительную секцию направлять сырьевые потоки бензольной и гептановой фракций, которые выделены из риформата, полученного при переработке прямогонной гидроочищенной фракции 85-180 °С. В результате интегрирования технологии риформинга с блоками гидроизомеризации/изомеризации в технологической цепочке НПЗ будет обеспечен выпуск современных бензинов с улучшенными экологическими характеристиками.

В шестой главе описаны способы получения катализаторов и методы исследования их свойств.

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.

Значимость результатов диссертации для практики заключается в разработке способов получения новых нанесенных катализаторов с улучшенными эксплуатационными характеристиками для промышленных процессов риформинга и изомеризации углеводородов C_5-C_7 . Проведение успешных промышленных испытаний 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 – сочетание всестороннего анализа каталитических свойств нанесенных металлических катализаторов и применение современных физико-химических методов изучения поверхности этих контактов и способов её модифицирования.

При ознакомлении с результатами работы, изложенными в диссертации, возникли некоторые вопросы и замечания.

1. 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?

2. В Главе 2 отсутствуют данные о гранулометрическом составе, механической прочности, насыпной плотности и других важнейших для практического применения эксплуатационных характеристик разработанных на основе пористых носителей сульфатциркониевых катализаторов.

3. В Главе 3 не обсуждаются вопросы, связанные с устойчивостью вольфраматциркониевых катализаторов к действию каталитических ядов, а также вопросы потери активности катализаторов вследствие отложения кокса, которые важны для их практического применения.

4. Глава 4 посвящена исследованию модифицирующего влияния фтора на свойства биметаллических катализаторов риформинга. Не совсем понятно существуют ли аналогичные системы, в чём их отличие от разработанных в работе катализаторов?

5. В Главе 5 автор утверждает, что одним из значимых преимуществ предлагаемых интегрированных процессов является «увеличение длительности рабочего цикла катализатора риформинга до двух и более лет». На чем основано такое заключение и проводились ли какие-то экспериментальные исследования или расчеты для подтверждения такого важного вывода?

6. В Главе 6 приведено описание методов исследования свойств катализаторов, часть из которых уже была описана в предыдущих Главах диссертации, например, методы ИК-спектроскопии адсорбированных молекул CO и температурно-программированной десорбции аммиака. Кроме этого, автор говорит о проведении пилотных испытаний катализатора на реальном сырье, но не приводит данные об объёме загрузки катализатора в реактор. Насколько эти испытания соответствуют пилотному уровню?

7. Почему автор при приготовлении каталитических систем использовал только соотношение 1 : 1, например, в случае приготовления вольфраматциркониевого катализатора, содержащего механическую смесь Pt/WZ и Pd/WZ; механической смеси из кислотного компонента WO_3/ZrO_2 и активных металлов (Pt, Pd), нанесенных на оксид алюминия или диоксид кремния?

8. Автору, по-видимому, стоило привести, например, в Приложении диссертации, документ (акт, заключение), подтверждающий успешные промышленные испытания нового биметаллического катализатора Pt-Re/F/Al₂O₃ на установке риформинга АО «Газпромнефть-МНПЗ».

9. К сожалению, диссертация не лишена мелких замечаний – пропущенные запятые и слова, пропущенные обозначения градусов и химических элементов, неудачные переносы подписей к рисункам, не совсем понятные названия таблиц, несоответствие некоторых ссылок на подзаголовки в диссертации и на номера рисунков и др.

Высказанные замечания не затрагивают основных выводов и положений диссертационной работы, представляющей собой законченное научное исследование, выполненное на высоком теоретическом и практическом уровнях в области катализа. Важным достоинством работы является сочетание фундаментального характера и прикладной направленности. Установлены и системно изучены закономерности формирования и природа каталитической активности важных катализаторов для базовых процессов нефтепереработки. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием широкого спектра современных физико-химических методов исследования и подтверждена представительными данными каталитических измерений с применением модельного и реального сырья. Все это позволяет квалифицировать работу как новое научное достижение в области создания фундаментальных основ приготовления нанесенных металлических катализаторов, разработка и применение которых решает важнейшую техническую и экономическую задачу по обеспечению производства моторных топлив, соответствующих современному экологическому классу.

Основные результаты диссертации представлены в 40 статьях в рецензируемых научных 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.

В целом можно отметить, что диссертационная работа, направленная на создание новых фундаментальных подходов к получению бифункциональных катали-

заторов изомеризации и риформинга углеводородов, выявление взаимосвязей между каталитическими свойствами систем на основе сульфат- или вольфраматсодержащих диоксидов циркония, галогенированного оксида алюминия и природой их активных центров, оптимизацию состава и способа приготовления соответствующих катализаторов и развитие практически важных интегрированных каталитических процессов получения экологически чистых моторных топлив, по своей актуальности, научной и практической значимости 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.

Директор, заведующий лабораторией каталитической переработки легких углеводородов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН)

Доктор химических наук (специальность 02.00.13 – Нефтехимия), профессор (специальность 02.00.13 – Нефтехимия) Восмерилов Александр Владимирович
Я, Восмерилов Александр Владимирович, согласен на автоматизированную обработку персональных данных, приведенных в настоящем документе.

Восмерилов А.В.

Подпись Восмерилова Александра Владимировича заверяю.

Ученый секретарь ИХН СО РАН,
кандидат химических наук

Степанов А.А.

Дата составления отзыва: 17.09.2021 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН

634055, г. Томск, пр. Академический, д. 4

Тел. (3822)491-021

E-mail: pika@ipc.tsc.ru

