

12104-444/214/2

«УТВЕРЖДАЮ»



Директор ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН,
академик

М.П.Егоров

ноября 2014 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Широкопояса Сергея Ивановича на тему «Гидродеароматизация углеводородного сырья с использованием биметаллических платино-палладиевых катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия

Актуальность исследований

В последние годы во многих странах вводятся все более жесткие ограничения максимально допустимого содержания в моторных топливах ароматических и сернистых соединений. Это связано с тем, что при сгорании указанных соединений в атмосферу выбрасываются такие вредные вещества, как оксиды серы, сажа, бензпирен и другие. Кроме того, многие ароматические углеводороды сами являются высокотоксичными веществами. В России с 2016 года планируется введение запрета на использование дизельного топлива ниже Класса 5. В соответствии с Техническим регламентом, такое топливо должно содержать не более 10 ppm серы и не более 8% ароматических углеводородов. В качестве сырья при производстве дизельных топлив используются фракции различного происхождения – прямгонные дистилляты, легкий и тяжелый газойли каталитического крекинга, дизельные фракции гидрокрекинга. Содержание ароматических углеводородов в них может различаться в 5-7 раз. Так, легкий газойль каталитического крекинга может содержать до 80% ароматических соединений. В настоящее время большая часть выпускаемого в России дизельного топлива Класса 5 производится с помощью процесса гидрокрекинга, реализация которого на ряде заводов по разным причинам нецелесообразна. Для таких предприятий требуются альтернативные методы решения проблемы. Одним из наиболее эффективных способов получения высококачественного дизельного топлива является процесс двухстадийной гидродеароматизации. Этот процесс в последние годы получил довольно широкое распространение за рубежом, но в России пока еще практически не используется. На первой стадии процесса в присутствии сероустойчивых сульфидных катализаторов происходит гидрирование значительной части ароматических и сернистых соединений. На второй стадии дизельная фракция,

очищенная до содержания серы менее 200 ppm, подвергается глубокой деароматизации в присутствии бифункциональных катализаторов, которые обладают как кислотными, так и гидрирующими свойствами. Роль кислотного компонента выполняет, как правило, цеолитсодержащий носитель, а в качестве гидрирующего компонента используются платино-палладиевые системы. Эффективность таких катализаторов в значительной степени зависит от структурных и кислотных свойств носителя, который должен, с одной стороны, обеспечивать молекулам сырья доступ к металлическим активным центрам, а с другой - повышать устойчивость металлов к отравлению остаточными сернистыми соединениями. Гидродеароматизацию на НПЗ проводят, как правило, при 260-280°C, поскольку при данной температуре наблюдаются наибольшие выходы продуктов полного гидрирования ароматических соединений в условиях проведения процесса. Однако цеолитсодержащий носитель обладает значительной крекирующей активностью, в результате чего выход целевой фракции снижается вследствие образования более легких продуктов, в том числе углеводородных газов.

Широкопоясом С.И. при разработке катализаторов деароматизации предложен новый подход – использование в качестве кислотных компонентов носителей мезопористых алюмосиликатов, имеющих высокую удельную поверхность. Указанные материалы обладают более слабыми кислотными центрами по сравнению с цеолитами, при этом их характеристики можно варьировать в широких пределах как на стадии синтеза, так и путем модифицирования. В отличие от цеолитов эти материалы имеют поры более 20Å, что особенно важно для процессов, в которых происходит превращение молекул большого размера. К таким процессам и относится деароматизация средних дистиллятов, в основе которой лежит реакция гидрирования ароматических углеводородов.

Таким образом, диссертационная работа Широкопояса С.И., посвященная исследованию гидрирования ароматических соединений и деароматизации нефтяных фракций в присутствии предложенных автором платино-палладиевых катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов, является актуальной как в теоретическом, так и в практическом плане.

Теоретическая значимость и научная новизна проведенных исследований

Установлено, что эффективность платино-палладиевых катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов Al-SBA-15 и Al-HMS зависит от соотношения в них кремния и алюминия. С ростом содержания алюминия в мезопористых материалах увеличивается активность и селективность катализаторов в гидрировании ароматических углеводородов. Показано, что катализаторы на основе мезопористых алюмосиликатов в условиях деароматизации не обладают крекирующей активностью. Установлено, что платина и палладий на поверхности носителя находятся в виде частиц интерметаллидов, размер которых составляет в основном от 2 до 8 нанометров. Ключевую роль в формировании активных центров катализаторов играют способ

нанесения металлов и, особенно, условия активации. Нанесение металлов на носитель в виде сложных катионных комплексов не является обязательным условием для получения эффективных катализаторов деароматизации на основе мезопористых алюмосиликатов. Это существенным образом отличает предложенные катализаторы от известных в литературе. Полученные автором результаты являются оригинальными.

Практическая значимость проведенных в диссертации исследований

Проведение процесса гидродеароматизации средних дистиллятов с использованием платино-палладиевых катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов позволяет получать с высокими выходами компоненты моторных топлив с низким содержанием сернистых и ароматических соединений. Оптимизация условий активации позволяет получать эффективные катализаторы гидрирования, исходя из доступных реагентов – хлорида палладия и платинохлористоводородной кислоты. Предложенные катализаторы гидрирования ароматических углеводородов, входящих в состав серосодержащего сырья, обладают стабильной активностью в течение продолжительного времени.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов

Полученные результаты могут быть использованы в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Российской государственной академии нефти и газа им. И.М. Губкина, ВНИИ НП, и других исследовательских центрах, занимающихся проблемами повышения качества моторных топлив.

Общая характеристика работы

Диссертация изложена на 121 странице машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, а также списка цитируемой литературы. Работа содержит 48 рисунков и 36 таблиц. Список литературы включает 101 источник.

Во «Введении» обоснована актуальность работы, дан анализ степени разработанности темы, на основании чего сформулированы основные цели и задачи исследования. Также показаны научная новизна работы, ее практическая значимость и указана апробация. Глава 2 «Литературный обзор» представляет собой оценку исследуемой проблемы. Анализируются литературные данные по влиянию на глубину гидрирования ароматических соединений таких факторов, как структурно-групповой состав сырья, содержание в нем сернистых соединений, а также условий проведения процесса. Рассматриваются теоретические аспекты реакции гидрирования ароматических углеводородов, а также тенденции в разработке сероустойчивых катализаторов, содержащих благородные металлы. Особое внимание уделено анализу влияния свойств кислотных носителей на эффективность платино-палладиевых катализаторов в гидрировании индивидуальных соединений, модельных смесей и

нефтяных фракций. В главе «Экспериментальная часть» подробно описаны объекты и методы исследования: приводены методики синтеза мезопористых алюмосиликатов, описаны условия получения и активации гранулированных катализаторов, содержащих благородные металлы и мезопористые носители, приводены условия активации и тестирования катализаторов. Для изучения физико-химических свойств материалов применялись такие методы, как атомно-адсорбционная спектрометрия, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ на малых углах, просвечивающая электронная микроскопия, ТПД аммиака, РФЭ-спектроскопия.

Глава 4 «Результаты и их обсуждение» содержит большой объем фактического материала. Автором осуществлен синтез мезопористых алюмосиликатов типа Al-SBA-15 и Al-HMS и детально изучены их характеристики. В синтезированных материалах атомное отношение кремний:алюминий составило 5, 10, 40 и 100 (для Al-SBA-15) и 10, 40 и 100 для Al-HMS. Выбор типов материалов автор обосновал тем, что их синтез осуществляется в мягких условиях с использованием доступных реагентов. Варьирование содержания алюминия в алюмосиликатах позволило автору получить материалы с близкими структурными характеристиками, но с различными спектрами кислотности. Синтезированные мезопористые алюмосиликаты использовались далее в качестве компонентов платино-палладиевых катализаторов. Как показали дальнейшие исследования, именно содержание алюминия оказывает влияние на активность катализаторов в гидрировании ароматических углеводородов в присутствии сернистых соединений.

В работе достоверно показано, что катализаторы на основе мезопористых алюмосиликатов проявляют более высокую активность в гидрировании ароматических углеводородов в модельных смесях, содержащих дибензотиофен, чем цеолитсодержащие (показано на примере цеолита HY). Этому автор дает обоснованное объяснение, ссылаясь на имеющиеся в литературе данные о слабой адгезии платино-палладиевых частиц на кислотной поверхности цеолита.

Несомненной заслугой автора является то, что им определен оптимальный состав платино-палладиевых катализаторов как по содержанию металлов, так и по содержанию мезопористого алюмосиликата. Детальное исследование способов введения платины и палладия в носитель и варьирование условий активации позволили определить условия, в которых образуются наиболее активные в гидрировании интерметаллиды металлов, с равномерным распределением по поверхности

Для установления закономерностей гидрирования в присутствии предложенных катализаторов в качестве сырья использовали различные смеси, содержащие моноароматические углеводороды, полициклические ароматические углеводороды и дибензотиофен. Смеси составлялись так, чтобы их состав моделировал состав гидроочищаемых дизельных фракций. Тестирование катализаторов проводилось при повышенном давлении как в автоклаве, так и на проточной установке с неподвижным

слоем катализатора в интервале температур 200-300°C. Во всех экспериментах детальный состав продуктов изучали с использованием газожидкостной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии. Полученные результаты позволили сделать однозначный вывод о том, что оптимальное сочетание кислотной и металлической функций наблюдается для катализаторов на основе материалов Al-SBA-15 и Al-HMS с атомным соотношением кремния к алюминию 5 и 10 соответственно. Оба катализатора проявили высокую активность в деароматизации гидроочищенной дизельной фракции: содержание ароматических соединений снизилось с 28,4% до 6,7%, в том числе полиароматических углеводородов – с 4,3 до менее 1%.

Таким образом, поставленные в работе задачи выполнены. В работе получен большой экспериментальный материал, который в достаточно полной мере систематизирован и проанализирован.

В целом, положительно оценивая диссертационную работу Широкопояса С.И., можно сделать следующие замечания:

1. В диссертации представлены сведения об активности платино-палладиевых катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов в гидрировании ароматических соединений и дизельных фракций. Приводится сравнение свойств разработанных катализаторов и катализаторов на основе цеолита HY. Желательно было бы также сравнить полученные результаты с активностью промышленных катализаторов в этих условиях.

2. В работе с привлечением различных методов исследования изучено состояние металлов на поверхности носителя, детально обсуждается влияние образования интерметаллидов на увеличение сероустойчивости биметаллических катализаторов. Однако в «Выводах» этот важный момент не представлен.

3. Стабильность работы катализаторов, на наш взгляд, следовало бы исследовать в течение большего временного интервала по сравнению с использованным в работе.

Указанные замечания существенно не снижают общую теоретическую и практическую значимость полученных в диссертационной работе результатов.

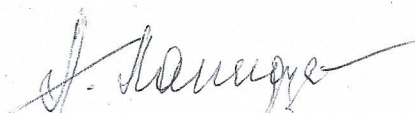
Диссертация и отзыв на нее обсуждены на научном коллоквиуме лаборатории каталитических реакций окислов углерода Института органического химии имени Н.Д. Зелинского РАН, протокол № 350, 7 ноября 2014 года.

Диссертация Широкопояса С.И. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей важное значение для нефтехимии. Она выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных методов исследования. Представленный в ней материал является новым. Выводы и практические рекомендации обоснованы и логично вытекают из содержания работы. Тема диссертации соответствует специальности 02.00.13 – нефтехимия. Автореферат отражает основное содержание диссертации. По результатам работы опубликовано 2

статьи в ведущих рецензируемых научных изданиях из списка, установленного ВАК, и двое тезисов докладов.

Диссертационная работа Широкопояса С.И. соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, указанным в «Положении о присуждении ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.13), а ее автор — Широкопояс Сергей Иванович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия.

Лapidус Альберт Львович
119991 Москва, Ленинский проспект, 47.
Телефон +74991356393
albert@ioc.ac.ru



ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН
Заведующий лабораторией каталитических реакций окислов углерода,
проф., д.х.н., чл.-корр. РАН

Подпись А.Л.Лapidуса удостоверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН,



И.К.Коршевец