

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Широкопояса Сергея Ивановича на тему «Гидродеароматизация углеводородного сырья с использованием биметаллических платино-палладиевых катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 - нефтехимия

В настоящее время в России весьма остро стоит проблема получения высокоэкологичных дизельных топлив, бензинов и масел с низким содержанием сернистых и ароматических соединений. Так, например, на данный момент дизельное топливо Класса 5 на территории РФ производится лишь отдельными крупными нефтяными компаниями и, как правило, благодаря наличию в технологической цепочке НПЗ установок гидрокрекинга вакуумного газойля. Гидрокрекинг осуществляют при высоких (до 150 атм.) давлениях водорода и температурах от 340 до 440°C, что позволяет получать топлива, соответствующие самым высоким стандартам. Тем не менее, повсеместное строительство на всех НПЗ установок гидрокрекинга не может быть решением проблемы производства дизельного топлива Класса 5, поскольку указанные жесткие условия являются причиной требуемых для этого больших финансовых затрат.

Во многих промышленно развитых странах довольно широко распространено производство топлив с низкими концентрациями ПАУ и сернистых веществ с использованием метода двухстадийной гидродеароматизации средних дистиллятов. Первая стадия имеет большое сходство с классической гидроочисткой как в отношении условий проведения процессов, так и природы используемых катализаторов. Фактически, первая стадия предназначена в основном для снижения доли гетероатомных соединений в средних дистиллятах перед тем, как они будут подвергнуты глубокой гидродеароматизации на активных платино-палладиевых катализаторах с цеолитсодержащим носителем. Такие катализаторы в отличие от монометаллических платиновых и палладиевых намного более устойчивы к отравлению сернистыми соединениями, некоторая часть которых неизбежно остается в сырье после первой стадии. Использование цеолита в качестве компонента носителя катализатора обусловлено наличием у него кислотных центров, при плотном контакте с которыми с кластеров благородных металлов частично снимается электронная плотность, что делает протекание реакций образования сульфидов металлов из соответствующих металлов энергетически невыгодным. Таким образом, за счет указанных эффектов цеолиты приводят к увеличению сероустойчивости таких катализаторов. Тем не менее, несмотря на то, что описанные катализаторы второй стадии уже давно и относительно успешно применяются, исследование процессов гидродеароматизации на новых разрабатываемых катализаторах на основе благородных металлов не прекращается и в настоящее время. Это обусловлено наличием у существующих катализаторов двух главных недостатков. Первый заключается в небольших значениях диаметра пор цеолитов - это приводит к диффузионным осложнениям в



процессе гидродеароматизации средних дистиллятов и, как следствие, необходимости проводить процесс при меньших скоростях подачи сырья. Второй недостаток заключается в том, что использование платино-палладиевых катализаторов на основе цеолитов по причине наличия у последних преимущественно сильных кислотных центров, приводит к значительным выходам побочных жидких и газообразных продуктов гидрогенолиза углерод-углеродных связей.

На основании вышесказанного, можно сделать вывод о том, что тема диссертационной работы С.И. Широкопояса, связанная с исследованиями закономерностей гидродеароматизации различного углеводородного сырья на разработанных им же платино-палладиевых катализаторах на основе структурированных мезопористых алюмосиликатов - крупнопористых аналогов цеолитов с преимущественно мягкими кислотными центрами, является высокоактуальной.

Научная новизна работы заключается в следующем. Изучена гидродеароматизация различного углеводородного сырья на разработанных гранулированных платино-палладиевых катализаторах, содержащих мезопористые алюмосиликаты типа A1-SBA-15 и A1-HMS. Установлено влияние кислотности указанных мезопористых материалов в составе платино-палладиевых катализаторов на их эффективность в процессе гидродеароматизации углеводородного сырья. Так, образцы катализаторов, содержащих в составе носителя мезопористые алюмосиликаты с наибольшей кислотностью, а именно образцы A1-HMS(10) и A1-SBA-15(10), где 5 и 10 атомное соотношение в них кремния к алюминию, обладают самой большой активностью среди остальных исследованных катализаторов. Показано, что катализаторы на основе мезопористых алюмосиликатов типа A1-HMS, приготовленные с использованием платинохлористоводородной кислоты и хлорида палладия, обладают не меньшей активностью по сравнению с катализаторами на основе A1-SBA-15, полученными с применением менее доступных соединений  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  и  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ . Так, конверсия толуола в составе сырья, содержащего в пересчете на серу 150 ppm дибензотиофена, на платино-палладиевом катализаторе на основе A1-SBA-15(5) составляет не более 12 % , в то время как на катализаторе на основе A1-HMS(10) достигает 22%. Установлено, что наибольшая селективность по продуктам полного гидрирования при исследовании процессов гидродеароматизации достигается на катализаторах, содержащих мезопористые алюмосиликаты типа A1-SBA-15 и A1-HMS с атомными соотношениями кремния к алюминию 5 и 10 соответственно. Показано, что гидродеароматизация дизельной фракции, содержащей 45 ppm серы, на платино-палладиевых катализаторах на основе A1-SBA-15(5) и A1-HMS(10) позволяет получать дизельные дистилляты с содержаниями ароматических углеводородов и серы, соответствующими Техническому регламенту Таможенного Союза в отношении дизельных топлив 5-го Класса.

Целью диссертационной работы являлось исследование гидрирования ароматических углеводородов в модельных смесях, содержащих серу в виде дибензотиофена и гидродеароматизации гидроочищенной дизельной фракции



на гранулированных платино-палладиевых катализаторах на основе структурированных мезопористых алюмосиликатов. В рамках диссертационной работы С.И. Широкопояс успешно справился с поставленными задачами.

Диссертация изложена на 121 странице машинописного текста, состоит из введения, в котором отражена актуальность работы и сформулированы цели и задачи исследования, обзора литературы, в котором в полной мере проведен анализ научной и патентной литературы, касающейся темы диссертационной работы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы.

Литературный обзор делится на две части. В первой части рассмотрены основные ароматические соединения, входящие в состав средних дистиллятов, превращения сернистых соединений в условиях гидродеароматизации, проанализированы термодинамические и кинетические аспекты гидрирования моно-и полиароматических углеводородов, также описаны активность различных платино-палладиевых катализаторов и их устойчивость к отравлению сернистыми соединениями в сырье. Во второй части рассмотрены гидродеароматизация нефтяных фракций различного состава на биметаллических платино-палладиевых катализаторах, а также промышленные процессы гидродеароматизации средних дистиллятов. В целом литературный обзор дает полное представление о состоянии проблемы получения экологичных дизельных топлив, бензинов и масел.

В третьей главе, представляющей собой экспериментальную часть, описаны методики синтеза мезопористых алюмосиликатов, приготовления носителей катализаторов в виде экструдатов, нанесения платины и палладия на формованные носители, также описаны условия активации образцов с нанесенными соединениями платины и палладия. Также указаны физико-химические методы исследования характеристик мезопористых материалов и катализаторов, составов модельных смесей и продуктов их гидроконверсии. Подробно описаны методики проведения экспериментов по исследованию гидродеароматизации различного сырья, используемого для изучения гидрирования, как в автоклаве, так и в проточной лабораторной установке. Следует отметить, что каталитические эксперименты на установке проточного типа проводились в течение продолжительного промежутка времени, катализаторы представляли собой сформованную в виде экструдатов композицию состава Pt-Pd/мезопористый алюмосиликат/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленную с применением вещества, обладающего связующей функцией (псевдодобемит).

Глава 4, в которой приведены результаты работы и их обсуждение, состоит из двух разделов. Первый раздел посвящен результатам исследований гидродеароматизации различных модельных смесей с использованием катализаторов на основе материалов типа Al-SBA-15 с атомным соотношением кремния к алюминию от 5 до 100. Указанные катализаторы были приготовлены с применением вещества, обладающего связующей функцией, а в качестве исходных соединений платины и палладия были использованы хлориды тетрааминплатины (II) и тетраамминпалладия (II). В целях получения данных, показывающих принципиальную активность приготовленных катализаторов,



большая часть экспериментов проведена в автоклаве, в том числе и эксперименты по изучению активности катализаторов в присутствии 400 ppm сернистых соединений в сырье. На основании результатов, полученных в экспериментах в автоклаве, был выбран катализатор Pt-Pd/Al-SBA-15(5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладающий наибольшей гидрирующей активностью в присутствии сернистого соединения с сырьем, и на нем проведена серия экспериментов в проточном реакторе с применением модельного сырья, содержащего дибензотиофен в количестве 150 ppm в пересчете на серу. В качестве образцов сравнения автор использовал приготовленный им катализатор на основе цеолита HY с модулем 55, а также катализатор, носитель которого состоял только из  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, т.е. не содержал кислотного компонента. Наименьшей активностью в присутствии дибензотиофена обладал последний из указанных выше катализаторов, в частности, конверсия толуола на нем после 10 ч эксперимента была близка к нулю.

Примечателен тот факт, что в тех же условиях, значения конверсии толуола, а также селективности гидрирования нафталина до декалинов, в случае катализатора на основе цеолита более чем в 2 раза ниже, по сравнению с катализатором, содержащим Al-SBA-15(5). С использованием катализатора на основе мезопористого алюмосиликата была исследована гидродеароматизация гидроочищенной дизельной фракции, полученной с технологической установки нефтеперерабатывающего завода. Было установлено, что применение данного катализатора позволяет получать дизельные фракции с ультранизким содержанием сернистых соединений и массовой долей ароматических углеводородов не более 6,5%.

Во второй части описаны результаты исследований процесса гидродеароматизации на биметаллических платино-палладиевых катализаторах на основе мезопористых алюмосиликатов типа Al-HMS с атомным соотношением кремния к алюминию от 10 до 100. Исходя из полученных данных о высокой активности платино-палладиевых катализаторов на основе Al-SBA-15, автор решил упростить методику приготовления катализаторов. Поставленная задача решалась путем использования более доступных соединений платины и палладия - платинохлористоводородной (IV) кислоты и хлорида палладия (II) вместо хлоридов тетрааминплатины и тетрааминпалладия, а также снижением общего содержания платины и палладия в катализаторах при том же их соотношении с 1,25 % мас. до 1,00% мас. Кроме того каталитические эксперименты было решено проводить исключительно на проточной установке и с использованием сырья, более точно моделирующего состав гидроочищенных средних дистиллятов. Следует отметить, что, несмотря на упрощенную методику, а также более низкое содержание металлов в катализаторах на основе Al-HMS, данные образцы в случае экспериментов с модельным сырьем оказались заметно активнее по сравнению с катализаторами на основе Al-SBA-15 и в случае экспериментов с дизельной фракцией показали такую же активность.

Несомненным достоинством диссертационной работы является тот факт, что катализаторы, на которых исследовался процесс гидродеароматизации, представляли собой композицию, приближенную по свойствам к используемым



в промышленности катализаторам, включающим платину, палладий, кислотный компонент и связующее. Помимо модельного сырья, процесс гидродеароматизации был также исследован с применением гидроочищенной дизельной фракции, содержащей сернистые соединения в количестве 45 ppm в пересчете на серу. Анализ исходного сырья, а также продуктов его гидроконверсии проведен с использованием комплекса современных методов аналитической химии. Составы и физико-химические свойства мезопористых материалов, а также катализаторов на их основе установлены с применением множества различных методов. Поэтому полученные в работе данные представляются вполне достоверными. С.И. Широкопояс вполне квалифицировано владеет техникой проведения эксперимента, физико-химических исследований в необходимом объеме и проявляет хорошие теоретические знания. Выводы работы обоснованы, логично вытекают из полученных экспериментальных данных и соответствуют содержанию работы.

Как и всякая большая работа, диссертация С.И. Широкопояса обладает некоторыми недостатками, а именно:

1) Как известно, наиболее трудно удаляемыми в процессе гидроочистки сернистыми соединениями в средних дистиллятах являются алкилзамещенные производные дибензотиофена с алкильными заместителями в 4,6 положениях. Исходя из этого, желательно было бы проведение нескольких экспериментов по исследованию процесса гидродеароматизации с применением в качестве модельного сернистого соединения, например, 4,6-диметилдибензотиофена;

2) Средние дистилляты имеют начальную температуру кипения более 180°C, тем не менее, в качестве растворителя при проведении каталитических опытов автор использовал *n*-гептан, имеющий температуру кипения 98°C;

3) Автор делает выводы о силе кислотных центров синтезированных мезопористых материалов на основании только качественной оценки общего вида кривых, полученных методом ТПД аммиака. Для получения более конкретных значений по доле кислотных центров слабой, средней и высокой силы следовало бы провести деконволюцию имеющихся спектров;

4) В состав одной из использованных автором модельных смесей одновременно входят такие ароматические соединения, как тетралин и нафталин. Поскольку первое вещество фактически является продуктом неполного гидрирования второго, автору в отдельных случаях, в связи с принципиальной невозможностью расчета конверсии указанных субстратов, приходится для оценки активности катализатора вводить такую величину как «доля декалинов в смеси бициклических углеводородов». Использование вместо одного из субстратов какого-либо его гомолога не привело бы к подобным трудностям.

Несмотря на изложенные выше замечания, диссертационная работа С.И. Широкопояса является завершенной научно-квалификационной работой, полученные результаты которой в будущем могут стать отправной точкой в решении проблемы производства высокоэкологичных топлив с содержаниями ароматических и сернистых соединений, не превышающими

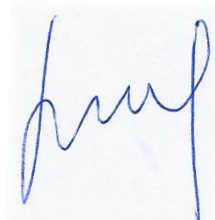
максимально допустимых значений, предусмотренных Техническим регламентом Таможенного Союза.

По уровню проведенных исследований, их научной новизне и обоснованности сделанных выводов диссертационная работа С.И. Широкопояса соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Широкопояс Сергей Иванович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 - нефтехимия.

Хавкин Всеволод Артурович доктор  
технических наук, профессор,  
заместитель генерального директора ОАО  
"Всероссийский научно-исследовательский  
институт по переработке нефти"  
111116; г.Москва, Авиамоторная улица, 6,  
тел. +7(495)787-4887#1302,  
[info@vniinp.ru](mailto:info@vniinp.ru)

Подпись доктора тех. наук, профессора  
В.А. Хавкина заверяю:  
Ученый секретарь ОАО «ВНИИ НП»,  
доктор техн. наук

23.11.2014



Быстрова И.Б.