

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Московского государственного  
университета тонких химических технологий  
имени М.В. Ломоносова  
доктор технических наук, профессор

  
\_\_\_\_\_ А.К. Фролова  
«27» февраля 2015 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Джумамухамедова Данияра Шарафиевича «Технология термостабильного катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в производстве капролактама», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Актуальность темы диссертации Джумамухамедова Д.Ш. связана с важной ролью стадии дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в технологии производства капролактама. Основная часть капролактама производится двумя методами: из бензола и из фенола. Стадия дегидрирования циклогексанола является неотъемлемой частью первого способа и может использоваться во втором для превращения примеси циклогексанола, образующегося при селективном гидрировании фенола в циклогексанон.

Эффективность стадии дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в значительной степени определяет эффективность производств капролактама. В настоящее время дегидрирование циклогексанола осуществляют на медьсодержащих катализаторах при температуре 200 – 300 °С.

Одним из лучших для этого процесса является импортный катализатор фирмы BASF, выпускаемый под маркой H3 – 11. Катализатор готовят по сложной технологии, включающей введение в реакционную систему специальных комплексообразователей, нанесение меди на носитель путём осаждения её из раствора нитрата меди карбонатом натрия. Способ требует как расхода осадителя, так и отмывки катализаторной массы от остатков карбоната. Формование катализаторного порошка осуществляют исключительно методом таблетки-

рования с использованием присадок, попадающих в готовый продукт и ухудшающих его термостабильность. Альтернативой НЗ – 11 мог бы стать катализатор К–СО, включающий оксиды меди, цинка и алюминия, который производится в России. Этот катализатор был разработан для конверсии оксида углерода в производстве аммиака из природного газа. С целью упрочнения в состав катализатора К–СО вводят алюминаты кальция или бария, которые отрицательно влияют на селективность и термостабильность этого контакта в реакции дегидрирования циклогексанола. Вследствие значительных затрат на разделение смеси получаемых продуктов применение катализатора К–СО в производствах капролактама ограничено.

Общим недостатком промышленных катализаторов для этого процесса является низкая термостабильность (деактивация после перегревов выше оптимальной температуры). Причина может заключаться в недостаточной прочности связи активного компонента (АК) с поверхностью носителя, что приводит к агрегации частиц меди в объёмные кластеры и к потере активности катализатора. Кроме того, метод таблетирования, который используется в производстве этих катализаторов, требует тщательной подготовки сухих порошков и использования дорогостоящего оборудования, что увеличивает их себестоимость.

В связи с этим диссертационная работа Джумамухамедова Д.Ш., посвященная разработке технологии термостабильного катализатора дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, весьма актуальна.

Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений, изложена на 140 страницах машинописного текста, содержит 36 рисунков, 17 таблиц и 3 приложения.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, научная новизна и практическая ценность, сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава посвящена обзору литературы и состоит из 4 разделов, в которых изложены физико-химические основы каталитического дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, сведения о применяемых катализаторах, способах их получения, влиянии природы носителя, активного компонента на свойства медьсодержащих катализаторов, обсуждаются особенности технологического оформления процесса в промышленных условиях.

Во 2-й главе содержится описание использованных химических реактивов, способа приготовления катализатора МАК–К и методов анализа.

Третья глава диссертации посвящена изучению физико-химических закономерностей синтеза разработанного автором катализатора МАК–К.

Суть предложенного автором способа приготовления катализатора МАК–К заключается в нанесении активного компонента из раствора на комбинированный алюмокремнеземный носитель (белая сажа + бёмит) в форме его предшественника – гидроксокарбоната меди (ГКМ). Направленное нанесение АК в виде равномерно распределённых наноструктурированных частиц оказалось возможным в режиме интенсивного перемешивания суспензии, при котором отсутствует диффузионное торможение при переносе молекул ГКМ к носителю и снижается риск его разложения в растворе. Обнаружено, что в процессе синтеза катализатора МАК–К изменяются поверхностные свойства кремнеземной составляющей носителя за счёт обогащения её гидроксогруппами, связанными с алюминием. Предполагается, что в результате модификации поверхности происходит химическое взаимодействие и закрепление предшественника АК на носителе с образованием привитой фазы, находящейся в нанодисперсном состоянии.

Проведены сравнительные комплексные физико-химические исследования МАК – К и промышленных катализаторов. Исследована текстура, фазовый и элементный состав катализаторов, получены данные по активности, селективности, термостабильности и механической прочности. Установлено, что содержание меди в катализаторе НЗ – 11 фирмы БАСФ составляет около 20 мас.% и носителем служит диоксид кремния в форме  $\alpha$ -кварца.

По ряду показателей качества, таких как удельная поверхность, активность, термостабильность, МАК – К превосходит промышленные катализаторы, по селективности он находится на уровне катализатора НЗ – 11.

Исследовано влияние содержания активного компонента на свойства катализатора МАК – К. Показано, что с увеличением содержания меди в интервале от 20 до 30 мас.% удельная поверхность и активность катализатора возрастают симбатно, но при этом снижается его селективность.

Изучены текстурные характеристики, фазовый состав и механическая прочность МАК – К и промышленных катализаторов после их испытаний в реакции дегидрирования циклогексанола. Установлено, что текстура МАК – К изменяется слабо и морфология частиц АК сохраняется в виде наноразмерных структур. В отработанных образцах промышленных катализаторов происходят необратимые изменения, обусловленные процессами рекристаллизации АК и носителя. Обнаружено явление межзёренного упрочнения в МАК – К за счёт образования тонкого слоя кристаллической фазы по периферии частиц аморфного кремнезёма. Напротив, прочность НЗ – 11 значительно снижается вследствие полиморфного перехода носителя в менее плотную модификацию – кристобаллит.

В 4-й главе представлены результаты исследования структурно-механических свойств катализаторных паст МАК – К и определены условия устойчивого экструзионного формования. Установлено, что при массовом отношении белой сажи к бёмиту в катализаторной пасте МАК – К равном 3:1 обеспечивается качественное формование экструдата. Экспериментально определены условия работы экструдера (скорость вращения шнека до 15 об/мин, живое сечение фильеры не менее 34,5 %) при которых не происходит разрушение коагуляционной структуры катализаторной пасты и обеспечивается устойчивый выход качественного экструдата.

В 5-й главе приведены результаты отработки технологии катализатора МАК – К в заводских условиях. Отработку технологии и приготовление опытной партии МАК–К проводили в катализаторном цехе ООО «НИАП-

КАТАЛИЗАТОР». Была показана возможность переноса лабораторной технологии в промышленные условия, о чем свидетельствуют акты, приведенные в приложении. Высокие показатели качества МАК–К подтверждены испытаниями с использованием промышленного сырья, выполненными на ОАО «Гродно Азот»

Завершается диссертация выводами, списком литературы, а также приложениями. Автореферат диссертации отражает основное содержание работы, её научную новизну, практическую значимость и выводы.

**Научная новизна диссертации**, на наш взгляд, состоит, прежде всего, в развитии научных основ приготовления нанесённых катализаторов с химическим закреплением активного компонента (в данном случае оксида меди) на поверхности целенаправленно сформированного носителя. Диссертантом впервые предложен и обоснован способ равномерного нанесения активного компонента в стабилизированном нанодисперсном состоянии на комбинированный носитель, состоящий из белой сажи и бёмита. Разработанная методика позволила получить катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон с высокими показателями термостабильности, активности и селективности.

Благодаря использованию современных методов анализа выявлено изменение поверхностных свойств белой сажи за счёт обогащения её гидроксогруппами, входящими в состав бёмита, что способствует химическому закреплению ГКМ в нанодисперсном состоянии на носителе с образованием привитой фазы. Обнаружен эффект межзёренного упрочнения катализатора МАК–К, получены данные о его структурно-механических свойствах и обоснованы условия устойчивого формования на шнековом экструдере.

**Практическая ценность диссертации** заключается в разработке технологии термостабильного медьсодержащего катализатора МАК–К для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, обладающего высокими показателями активности и селективности, не уступающими катализатору НЗ-11. Определены технологические и конструктивные параметры экструзионного формования

МАК–К, позволяющие перейти от дорогостоящего метода прессования к производительному и экономичному методу экструзии.

Технология МАК–К апробирована в катализаторном производстве ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», изготовлена опытная партия, проведены её полномасштабные испытания на предприятии ОАО «Гродно Азот», что подтверждается соответствующими актами. Внедрение разработанной технологии будет способствовать решению проблемы импортозамещения на катализаторном рынке.

Результаты диссертационной работы докладывались на международных и всероссийских конференциях. По результатам работы издано 13 публикаций, в том числе 8 научных статей (две статьи в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК), патенте РФ №2503537. Получено положительное решение ФИПС РФ по заявке №2013145411. Разработанный в диссертации подход и полученные результаты могут быть использованы в организациях, занимающихся разработкой и изучением гетерогенно-каталитических процессов (МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, НИФХИ им. Л.Я. Карпова и др.).

По диссертации Джумамухамедова Д.Ш. имеются следующие замечания:

1. В диссертации отсутствуют данные о погрешности экспериментов по определению степени превращения циклогексанола и селективности образования циклогексанона.

2. Не обосновано использование метода внутренней нормализации для расчёта хроматограмм при наличии не учитываемых продуктов в составе реакционного конденсата.

3. Длительность проведенных испытаний катализатора (72 ч.) недостаточна для промышленного использования. Требуются более длительные испытания вне рамок диссертационной работы.

4. Имеется обычное для диссертаций количество технических и стилистических ошибок и опечаток. Например, в формуле 10 на стр. 42, на стр. 36, 46, 49, 50, 52, 97, 98, 111, 113, 114.

Однако эти замечания носят скорее рекомендательный характер и не снижают общего положительного впечатления о рецензируемой работе.

Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ (п. 1, 2 в части формулы, п. 1 в части области исследований).

Считаем, что диссертационная работа Джумамухамедова Данияра Шарафиевича «Технология термостабильного катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в производстве капролактама», соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), а её автор Джумамухамедов Данияр Шарафиевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Отзыв ведущей организации заслушан и обсужден на заседании кафедры общей химической технологии «26» февраля, протокол № 6.

Заведующий кафедрой  
общей химической технологии,  
доктор химических наук, профессор  
Ученый секретарь кафедры  
общей химической технологии, доц.

Л.Г. Брук

Е.В. Егорова

119571, г. Москва, проспект Вернадского, д. 86,  
ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова», кафедра ОХТ  
Тел/факс: +7(499)936-88-57; +7 (495) 936-88-25; [ohr@mitht.ru](mailto:ohr@mitht.ru)