

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Наренкова Романа Юрьевича "Исследование конверсии низших спиртов и n-парафинов на цеолитных катализаторах» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ

В настоящее время основным источником углеводородов является нефть. Проблема исчерпаемости запасов нефти является двигателем развития альтернативных источников получения энергии и углеводородного сырья. Одним из наиболее перспективных методов является синтез углеводородов из низших спиртов, в частности метанола, который в свою очередь может быть получен не только из природного газа и угля, но и из растительного сырья (древесина).

Цель работы, заключающаяся в установлении закономерностей каталитической конверсии низших спиртов и n-парафинов на цеолитных катализаторах, без сомнения весьма актуальна и перспективна для реализации в промышленности.

Для достижения поставленной цели Наренковым Романом Юрьевичем были сформулированы и решены следующие задачи:

- выбраны активные катализаторы превращения метанола и n-парафинов в газообразные и жидкие углеводороды;
- исследованы кинетические закономерности конверсии метанола в углеводороды;
- исследованы закономерности превращения жидких продуктов конверсии метанола (n-парафинов, олефинов, ароматических соединений) в условиях проведения процесса;
- исследованы закономерности превращения углеводородов прямогонной бензиновой фракции в условиях проведения процесса конверсии метанола;
- исследована совместная конверсия метанола и углеводородов прямогонной бензиновой фракции.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, включающего 92 библиографических ссылки. Диссертация изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка, 27 таблиц и два приложения.

Во введении соискатель раскрывает объект исследования, приводит информацию о традиционных и альтернативных источниках углеводородов, обосновывает актуальность поставленной цели и решаемых в работе задач.

В литературном обзоре проведен анализ научно-технической информации о процессах превращения низших спиртов (метанол, этанол) в углеводороды. В литературном обзоре обсуждены результаты опубликованных работ по исследованию процесса на цеолитах γ , β , морденит, SAPO, EU-2 ZSM-5 и других. Проанализировано влияние силикатного модуля, модифицирующих добавок, условий проведения процесса (температура, давление, условное время контакта, размер частиц катализатора) на выход газообразных и жидких углеводородов.

Рассмотрены литературные данные по процессам каталитического крекинга продуктов конверсии метанола, в частности *n*-парафинов, олефинов, фракции углеводородов C_4 - C_7 крекинга нефти.

На основе анализа литературных данных сделаны выводы, обоснована актуальность и поставлена цель научного исследования, а также задачи, решаемых в работе.

В главе 2, посвященной экспериментальной части работы, соискатель приводит характеристики исходных веществ и катализаторов, методики проведения экспериментов в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора и регенерации катализатора. Кроме того в этой главе изложены методики газохроматографического и масс-спектрографического анализа исходных и конечных продуктов.

В главе 3 диссертационной работы изложены результаты исследования процесса конверсии метанола на модифицированных цеолитах.

В качестве катализаторов конверсии метанола были использованы цеолиты HZSM-5, легированные галлием, цирконием, цинком и хромом (GaZSM-5, ZrZSM-5, ZnCrZSM-5), а также высококремнеземистые цеолиты, содержащие железо и фосфор: HVKЦ+0,3%P₂O₅, FeVKЦ+0,3%P₂O₅, FeVKЦ+0,5%P₂O₅. Проведенные исследования показали, что все испытанные катализаторы проявляют примерно одинаковую активность в реакции конверсии метанола, однако отличаются селективностями образования продуктов реакции.

Наибольшее количество жидких углеводородов образуется на катализаторе GaZSM-5. Их количество составляет 20-25% от массы продуктов реакции (остальное газообразные продукты) при объемной подаче метанола 5 ч⁻¹ и температуре 390°C (конверсия метанола >90%). При этом в газообразных продуктах реакции преобладают углеводороды C_3 - C_4 фракций (суммарно >60% масс.) при концентрации метана 3% масс.

Было показано, что с ростом степени конверсии метанола содержание парафиновых углеводородов и фракции C_2 уменьшается, что свидетельствует

об их дальнейшем превращении в условиях протекания процесса. В то же время растет содержание ароматических углеводородов.

На катализаторах GaZSM-5, НВКЦ+0,3%P₂O₅, FeВКЦ+0,3%P₂O₅, FeВКЦ+0,5%P₂O₅ были изучены кинетические закономерности конверсии метанола в жидкие и газообразные углеводороды. Показано, что метанол расходуется одновременно по первому и по второму порядкам. В качестве промежуточного соединения одного из направлений реакции является диметиловый эфир, который далее превращается в газообразные и жидкие углеводороды. Другим направлением протекания процесса является прямой синтез углеводородов из метанола. Для выбранных катализаторов были определены константы кинетических уравнений при температуре 390°C. А для катализатора GaZSM-5 была также определена зависимость скоростей реакций от температуры.

В главе 4 диссертационной работы изложены результаты исследования процесса конверсии углеводородов на модифицированных цеолитах. С целью выяснения закономерностей протекания процессов, происходящих с углеводородами, образующимися из метанола в условиях проведения процесса, были проведены исследования с использованием в качестве исходного сырья н-парафинов (нонан, декан, октан и гексан), олефинов (октен-1, нонен-1), ароматических соединений (ксилол, диэтилбензол), прямогонного бензина.

В условиях проведения процесса конверсии метанола все перечисленные выше углеводороды подвергаются дальнейшим превращениям с образованием газообразных и жидких углеводородов. Основными продуктами превращения н-парафинов являются олефины (пропилен и бутилен). Олефины в свою очередь превращаются в ароматические углеводороды и циклосоединения. В условиях проведения процесса наиболее устойчивыми являются ароматические соединения, а продуктами их превращений с селективностью 83-98% являются газообразные соединения, преимущественно углеводороды C₂-C₃.

При подаче в реакционную зону прямогонного бензина в жидких продуктах растет содержание парафинов (на 12%) и ароматических углеводородов (в 2,3 раза) при существенном снижении циклических соединений (в 2,7 раза).

В главе 5 диссертационной работы изложены результаты исследования процесса совместной конверсии метанола и углеводородов бензиновой фракции на модифицированных цеолитах.

Показано, что при совместной конверсии метанола и углеводородов бензиновой фракции наблюдается синергетический эффект, который

заключается в увеличении выхода жидких углеводородов на 30-40%. Максимум наблюдаемого эффекта проявляется при содержании метанола в смеси с бензином 25-35% масс. При этом происходит снижение количества ароматических углеводородов и увеличение выхода парафинов, что приводит к улучшению качества бензина. Таким образом, разработанный процесс может служить альтернативой использованию высокооктановых добавок для корректировки качества бензина.

Таким образом, в диссертации получены научные результаты, основные из которых перечислены ниже.

Впервые показано, что независимо от силикатного модуля цеолита и введения в него различных добавок, процесс протекает по одной и той же схеме, включающей в себя стадии образования диметилового эфира, образования C-C связей, олигомеризацию продуктов и их алкилирование метанолом и первоначально образующимися низшими олефинами.

Впервые изучены превращения высших парафинов C₆-C₁₀ и α-олефинов C₈-C₉ в условиях конверсии метанола на цеолитных катализаторах. Показано, что с ростом длины цепи атомов углерода активность углеводорода в процессе его конверсии на цеолите падает. При этом основными продуктами для парафинов являются ароматические углеводороды, циклопарафины и парафины, а для α-олефинов – олефины, смолы и поликонденсированные соединения.

Установлено, что при совместном превращении метанола и прямогонных бензиновых фракций имеет место синергетический эффект, приводящий к увеличению выхода жидких углеводородов.

Практическим результатом работы является разработка совмещенного процесса конверсии метанола и n-парафинов на модифицированных цеолитных катализаторах с получением углеводородных соединений основного нефтехимического синтеза, в частности, моторного топлива качества ЕВРО 5.

Диссертационное исследование представляет собой законченное научное исследование, результатом которого является вклад в современную химическую науку в области нефтехимии.

Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях (2 из которых в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК) и обсуждались на 3 российских и международных конференциях.

Общие замечания по диссертационной работе.

1. Следовало привести хотя бы в одном месте состав продуктов реакций по индивидуальным химическим соединениям, а не ограничиваться их классами, например, C₂, C₃, C₆, C₉, парафины, олефины, ароматические соединения, смолы и т.п.

2. Замечания по кинетике.

2.1. Не представлена методика обработки массива экспериментальных данных при изучении кинетических закономерностей: определения констант скоростей и порядков реакций.

2.2 На рисунках 3.9 – 3.20 представлены экспериментальные данные по расходованию метилового спирта и теоретические кривые с разными порядками по метанолу в кинетическом уравнении: первый, второй и совместно 1-ый и 2-ой порядки. Отсутствует описание, каким образом были построены теоретические зависимости, какие константы были взяты в каждом случае и как они были определены.

2.3. Отсутствует размерность измерения скоростей реакций, и не расшифрована единица времени («τ») в константах скоростей.

2.4. Нет пояснений относительно коэффициента « $1/2$ » в кинетическом уравнении образования диметилового эфира из метанола. Почему суммы коэффициентов « $a+b$ » и « $c+d$ » не равны единице, если это доли констант скоростей k_3 и k_2 соответственно?

3. В выводах отсутствуют кинетические закономерности конверсии метанола, хотя они присутствуют среди задач работы.

Указанные замечания не влияют на главные теоретические и практические результаты работы, не изменяют общей положительной оценки диссертации.

Заключение

Диссертация является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором самостоятельно на высоком научном уровне. В работе приведены научные результаты и технологические разработки, позволяющие квалифицировать их как имеющие существенное значение для современной химической науки в области нефтехимии. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы.

Работа базируется на достаточном количестве экспериментальных данных и расчетов. Она написана доходчиво, грамотно и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

Результаты диссертационной работы могут представлять интерес для нефтеперерабатывающих предприятий страны, например, для предприятий ПАО «Лукойл», а также могут быть включены в учебные курсы лекций и практических занятий химико-технологических Вузов.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

В целом нужно отметить, что по своей новизне, актуальности, научной и практической ценности диссертационная работа является законченным

исследованием высокого качества и соответствует требованиям "Положения о порядке присуждения ученых степеней" (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842). Автор работы, Наренков Роман Юрьевич, заслуживает присуждения ему искомой степени по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Старший научный сотрудник лаборатории №2
«Химии нефти и нефтехимического синтеза»
кандидат химических наук



Г.С.Дмитриев

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева
Российской академии наук
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
e-mail: dmitriev.gs@mail.ru
тел. 8 (495) 647-59-27 (доб. 1-33)

Подпись к.х.н. Г.С. Дмитриева заверяю
ученый секретарь ИНХС РАН, к.х.н. И.С.Каташикова



01.02.2016