

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Стадия дегидрирования циклогексанола необходима для получения важного промежуточного продукта в производстве капролактама – циклогексанона. На катализаторном рынке для этого процесса доминирует катализатор H3-11 фирмы BASF. Он имеет высокую селективность на уровне 99,5 %, но его активность не превышает 50 % и сильно снижается при возможных перегревах. Лучший из отечественных катализаторов K-CO более активен, чем катализатор BASF, однако его селективность на 2-3% ниже, чем H3-11. Селективность катализаторов, как правило, более важна даже, чем активность, поэтому предприятия по производству капролактама предпочитают закупать более селективный импортный катализатор.

Промышленные катализаторы не термостабильны. При воздействии повышенных температур активный компонент мигрирует по поверхности, образуя агломераты. Это приводит к сокращению количества активных центров и как следствие к снижению активности катализаторов. Формование промышленных катализаторов осуществляют в основном методом прессования в форме таблеток, что требует тщательной подготовки сухих порошков, дорогостоящего оборудования и использования специальных добавок, которые отрицательно влияют на каталитические свойства.

Диссертационная работа Джумамухамедова Д.Ш. посвящена разработке технологии производства термостабильного катализатора дегидрирования циклогексанола в циклогексанон с высокими показателями каталитической активности и селективности, позволяющая проводить его формование более производительным и экономичным методом экструзии. Тематика работы актуальна, поскольку появление альтернативы катализатору H3-11 в виде отечественного

продукта с улучшенными каталитическими свойствами может решить не только задачу интенсификации стадии дегидрирования, но и проблему импортозамещения.

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

Во введении и литературном обзоре дана общая характеристика работы, обоснована её актуальность, рассмотрены научная новизна и практическая ценность, сформулированы цель и задачи исследования.

В обзоре литературы приведён анализ имеющихся данных о физико-химических основах каталитического дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. Подробно рассмотрены применяемые катализаторы, способы их получения, влияние природы носителя, активного компонента на свойства медьсодержащих катализаторов, а также особенности технологического оформления процесса в промышленных условиях.

В методической части диссертации изложен способ приготовления катализатора МАК–К и методы исследования носителей и катализаторов. Для приготовления катализатора усовершенствована аммиачно-карбонатная технология, заключающаяся в нанесении меди в форме гидроксокарбоната меди (ГКМ) из водного медно-аммиачно-карбонатного раствора (МАКР) на твёрдый оксидный носитель в условиях интенсивного межфазного контакта и теплового воздействия.

Использование методов ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии, петрографии, дериватографии, капиллярной порометрии и др. позволили выявить причины снижения активности и прочности промышленных катализаторов, обосновать выбор носителя и концепцию синтеза катализатора с привитофазным активным компонентом.

Экспериментальная часть диссертационной работы Джумамухамедова Д.Ш. состоит из трёх глав.

В главе 3 представлены физико-химические методы исследования катализаторов и носителей. Исследованы состав, текстура, различные свойства промыш-

ленного катализатора НЗ–11. Установлено, что после термоиспытания катализатор НЗ-11 существенно теряет свою механическую прочность за счёт происходящего полиморфного превращения α -кварца в α -кristобалит.

В работе предложен комбинированный носитель для нового термостабильного катализатора МАК–К. Для обеспечения его высокой активности и селективности обоснован и реализован способ нанесения и закрепления на носителе предшественника активного компонента в наноструктурированном состоянии. Методами ИК-спектроскопии, дериватографии, электронной микроскопии диссертант доказывает, что внесённые изменения в аммиачно-карбонатный способ приготовления и тип выбранной композиции носителя действительно обеспечивают получение эффективного катализатора с привитофазным активным компонентом. Автором установлено, что направленное нанесение предшественника активного компонента оказалось возможным в режиме интенсивного перемешивания суспензии, при котором отсутствует диффузионное торможение при переносе молекул ГКМ к носителю и тем самым устраняется возможность его разложения в растворе.

Представленные результаты исследований поверхностных свойств катализаторов и носителей, указывают на то, что в процессе синтеза катализатора МАК–К изменяются поверхностные свойства кремнезёмной составляющей за счёт обогащения её гидроксогруппами, связанными с присутствием бёмита.

Автором установлено оптимальное содержание меди в катализаторе МАК – К.

Продемонстрировано, что по ряду показателей качества, таких как удельная поверхность, активность, термостабильность МАК–К превосходит промышленные катализаторы, по селективности он находится на уровне лучших образцов НЗ – 11. Получены данные по изменению текстурных характеристик, фазового состава и механической прочности 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, что позволяет надеяться на повышенный срок службы катализатора.

В главе 4 представлены результаты исследования структурно-механических свойств катализаторных паст. Изучены структурно-механические свойства катализаторной пасты МАК – К и определены условия её экструзионного формования. Установлено, что при массовом отношении белой сажи к бёмиту в катализаторной пасте МАК – К равном 3 : 1 обеспечивается качественное формирование экструдатов. 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 качественных экструдатов. Полученные результаты весьма важны для налаживания промышленного производства катализатора.

В главе 5 приведена подробная характеристика опытно-промышленной установки, включающая информацию об использованном оборудовании, материальный баланс отработанной технологии, а также химический состав и результаты заводских испытаний приготовленной опытной партии катализатора МАК – К.

Научная новизна полученных результатов в диссертационной работе Джумамухамедова Д.Ш. может быть сформулирована в виде следующих основных положений:

- Развита научная основа приготовления нанесённых катализаторов в направлении синтеза привитофазного медьалюмокремнезёмного катализатора МАК–К для дегидрирования циклогексаполя в циклогексанон, превосходящего по качеству импортный аналог;

- Впервые предложен и обоснован состав комбинированного носителя, состоящего из белой сажи и бёмита, и способ нанесения на него предшественника активного компонента, обеспечивающие высокие показатели качества катализатора и возможность применения метода экструзионного формования;

- Физико-химическими исследованиями установлено, что химическому закреплению предшественника активного компонента в нанодисперсном состоянии на носителе и образованию привитой фазы способствует наличие гидроксогрупп на поверхности белой сажи, обогащенной гидроксогруппами бёмита.

Обнаружен эффект межзёренного упрочнения катализатора благодаря образованию окристаллизованной фазы по границам глобул кремнезема;

-Получены данные о структурно-механических свойствах медьалюмокремнезёмной катализаторной пасты и обоснованы условия устойчивого формования МАК–К на шнековом экструдере.

Практическая значимость настоящего исследования состоит из следующих положений:

- Разработана технология производства нового катализатора МАК-К для актуального процесса дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, превосходящего по качеству отечественные и импортные аналоги;

Детально исследованы факторы весьма важные для промышленного производства катализатора, а именно скорость перемешивания суспензии при нанесении активного компонента, а также технологические и конструктивные параметры экструзионного формования МАК–К, обеспечивающие получение качественных экструдатов;

- Технология МАК–К апробирована в катализаторном производстве ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР». Показана возможность её реализации в заводских условиях на существующем оборудовании. На основе проведенных испытаний опытной партии катализатора МАК – К на реальном сырье на предприятии ОАО «Гродно Азот» было получено положительное заключение о целесообразности испытания катализатора МАК – К в промышленном реакторе в производстве капролактама. Внедрение разработанной технологии будет способствовать решению проблемы импортозамещения на катализаторном рынке.

Важным достоинством работы является то, что она практически готова к внедрению в промышленную практику.

Название диссертационной работы в целом отражает содержание диссертации.

Завершается диссертация выводами, списком литературы, благодарностями и 3 приложениями. Выводы из диссертационной работы включают 10 пунктов и полно отражают её теоретическое и прикладное значение.

Достоверность результатов исследования и корректность сформулированных обобщений и выводов не вызывает сомнений. Они обеспечиваются большим объёмом выполненных исследований и использованием современных методов физико-химических исследований.

Результаты работы опубликованы и обсуждены на международных и всероссийских конференциях, таких как ежегодная Международная конференция молодых учёных по химии и химической технологии, 4-я Всероссийская конференция по химической технологии, 9-я Международная научно-практическая конференция «Нанотехнологии-производству», Международная научно-практическая конференция «Наука и образование: проблемы и тенденции развития»; 4-й Всемирный конгресс по катализу; 14-й Всероссийская научно-практическая конференция им. проф. Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке»; II Российский конгресс по катализу «Роскатализ».

Автореферат диссертации и публикации по её теме достаточно полно отражают существо выполненной работы. Основные результаты диссертации отражены в 13 научных работах, в том числе в 8 научных статьях, из которых 2 статьи в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК, 4 тезиса докладов на международных и всероссийских научных конференциях, патенте РФ № 2503537 и патенте по заявке №2013145411. На рассмотрении находится заявка на изобретение №2013145412 от 10.10.2013.

В качестве вопросов и замечаний необходимо отметить следующее:

- работа оформлена довольно небрежно, есть опечатки, номера рисунков и таблиц не всегда соответствуют приводимым в обсуждении, в литобзоре встречаются нерасшифрованные аббревиатуры.

- не вполне понятно, какое строение имеют активные центры катализатора: Cu, Cu⁺¹, Cu⁺²?

- взаимодействует ли активный компонент с гидроксильными группами бемита, входящего в состав носителя, или бемит каким-то образом обогащает гидроксильный покров «белой сажи»? Если последнее, то каким образом это происходит?

-в связи с тем, что разработанный автором катализатор имеет меньшую насыпную массу, чем промышленные аналоги, было бы целесообразно посчитать удельную активность катализатора. Преимущества МАК-К были бы нагляднее.

Какова годовая потребность в катализаторе предприятий РФ?

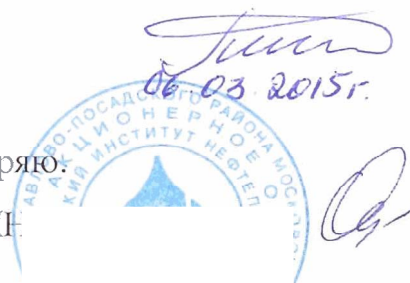
Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования.

Диссертационная работа Джумамухамедова Данияра Шарафиевича «Технология термостабильного катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в производстве капролактама», соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842) и паспорту заявленной специальности (п. 1, 2 в части формулы, п. 1 в части области исследований).

Автор работы Джумамухамедов Данияр Шарафиевич достоин присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Старший научный сотрудник
ОАО «Электрогорский институт
нефтепереработки»,
кандидат химических наук

Подпись Т.В. Турковой удостоверяю:
Генеральный директор ОАО ЭлИИ:



Т.В. Туркова

Н.В.Окнина

142530, г. Электрогорск, Московская область,
ул. Буденного, д. 5,
ОАО «ЭлИИП»
тел./факс. (49643) 3-30-38
e-mail: tv_turkova@mail.ru