

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВПО

«Ярославский государственный
технический университет»

А.А. Ломов



ОТЗЫВ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ярославский государственный технический университет» на диссертационную работу Наренкова Романа Юрьевича по теме «Исследование конверсии низших спиртов и n-парафинов на цеолитных катализаторах» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04. – Технология органических веществ

Актуальность работы

В настоящее время весьма перспективными представляются процессы совмещенного синтеза широкой гаммы углеводородов и моторных топлив из низкомолекулярных спиртов и низкосортных углеводородов при использовании катализаторов на основе цеолитов типа ZSM-5. Внимание к этим процессам обусловлено несколькими аспектами. Прежде всего, речь идет об экологии, поскольку углеводороды, полученные из спиртов не содержат примесей серы и других токсичных соединений. Немаловажным фактором является широкая доступность данного вида сырья, поскольку метанол и этанол являются одними из наиболее крупнотоннажных продуктов современной химической промышленности, большей частью основанной на возобновляемых биоресурсах. В последнее время, именно этому обстоятельству уделяется большое внимание в рамках парадигмы устойчивого развития. Также известны процессы превращения углеводородов на цеолитных катализаторах, изомеризация, каталитический крекинг. Однако практические разработки в области совместной конверсии

тормозятся из-за отсутствия представлений о детальных закономерностях совмещенных процессов, поскольку проведенные к настоящему моменту исследования имеют в существенной степени пионерский характер накопления научного задела. В связи с вышесказанным, выяснение закономерностей конверсии низших спиртов и n-парафинов на цеолитных катализаторах является актуальной проблемой развития современного производства базовых органических химикатов.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов. Список использованной литературы включает 92 источника. Работа изложена на 143 страницах печатного текста, содержит 72 рисунка, 27 таблиц и 2 приложения.

Первая глава является литературным обзором, в котором обобщены имеющиеся в литературе данные по механизмам и условиям проведения процессов конверсии спиртов и парафиновых углеводородов на цеолитных катализаторах. Рассмотрены различные каталитические системы и влияние их свойств, а также модифицирующих добавок на показатели процесса. Подавляющее большинство литературных источников – зарубежные исследования.

Во **второй главе** приведены характеристики исходного сырья и катализаторов, подробно изложены методы и методики проведения экспериментов и аналитических исследований получаемых продуктов.

Третья глава посвящена исследованию конверсии метанола на цеолитных катализаторах. Соискателем исследована стабильность работы катализаторов, предложена единая для различных каталитических систем математическая модель, для которой найдены численные значения констант. Показано влияние различных модифицирующих добавок на перераспределение скоростей протекания процесса по различным направлениям.

В **четвертой главе** на примере индивидуальных веществ и

прямогонной бензиновой фракции рассматриваются закономерности превращения, в условиях проведения процесса конверсии метанола, образующихся углеводородных продуктов. Показано, что с ростом длины цепи атомов углерода активность углеводорода в процессе его конверсии на цеолите падает. Установлено, что количество получаемых парафиновых и циклопарафиновых углеводородов практически не зависит от исходного парафина. Показано, что в условиях проведения процесса конверсии метанола на цеолитных катализаторах образующиеся ароматические углеводороды относительно устойчивы.

Логическим продолжением работы является установление закономерностей имеющих место при совместной конверсии метанола и прямогонной бензиновой фракции углеводородов, которые рассмотрены в **пятой главе**. Установлено, что при проведении совместного превращения наблюдается синергетический эффект, который заключается в увеличении выхода жидких углеводородов по сравнению с отдельным превращением исходных реагентов. Показано, что синергетический эффект проходит через максимум и определено соотношение метанол-бензин, при котором он наблюдается. Установлено, что в результате совместной конверсии снижается содержание ароматических углеводородов и растет содержание изопарафиновых и циклопарафиновых углеводородов, при этом образующийся продукт полностью соответствует требованиям, предъявляемым к автомобильным бензинам ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-2004).

Достоверность полученных результатов работы основывается на обширном экспериментальном материале, использовании современных физико-химических и инструментальных методов анализа, а также на высокой достоверности аппроксимации экспериментальных и расчетных данных ($R^2 = 0.925-0.999$). Материалы работы прошли апробацию на научных конференциях, в том числе международных. Основное содержание диссертации опубликовано в профильных журналах и трудах конференций.

На основании вышеизложенного можно заключить, что научные

результаты, полученные в диссертационной работе, являются достоверными, а выводы сделанные на их основе – обоснованными.

Научная новизна заключается в следующем:

- Показано, что независимо от силикатного модуля цеолита и введения в него различных добавок, процесс протекает по одной и той же схеме.
- Изучены превращения высших парафинов C_6-C_{10} и альфа-олефинов C_8-C_9 в условиях конверсии метанола на цеолитных катализаторах.
- Показано, что с ростом длины цепи атомов углерода активность углеводорода в процессе его конверсии на цеолите падает.
- Установлено, что при совместном превращении метанола и прямогонных бензиновых фракций имеет место синергетический эффект, приводящий к увеличению выхода жидких углеводородов.

Практическая ценность

Состоит в том, что на основании полученных данных показана перспективность использования модифицированных и промотированных цеолитных катализаторов для совмещенного процесса конверсии метанола и n-парафинов с получением углеводородных соединений основного нефтехимического синтеза, в частности моторных топлив класса ЕВРО 5. Определено оптимальное соотношение метанол-бензин при котором наблюдается максимальный прирост выхода углеводородов.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Полученные в работе данные могут быть использованы в ФГБУН ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ФГБУН ИХН СО РАН и других научных, учебных заведениях и промышленных предприятиях.

По диссертационной работе Наренкова Р.Ю. можно сделать следующие замечания:

1. Не приведен состав газообразных продуктов для процесса совместной конверсии метанола и прямогонной бензиновой фракции.
2. На схеме, приведенной на стр. 81 следовало бы указать, что расходование метанола по одному пути идет по первому порядку, а

по другому – по второму порядку. Поскольку дальнейшее математическое описание базируется на данной схеме.

3. Синергетический эффект заключается в гидрировании ароматических углеводородов с образованием алифатических циклосоединений (стр. 117). Нет пояснений источника образования водорода.
4. Поскольку диссертация защищается по специальности технология, было бы уместно показать практические результаты тестовых опытов проверки изменения октанового числа переработанного по предлагаемой схеме прямогонного бензина.

Общая характеристика диссертационной работы

Отмеченные недостатки и замечания не затрагивают основные положения и выводы работы и не снижают ее общей положительной оценки. Диссертация изложена хорошим научным языком, логично и четко, хорошо иллюстрирована.

Диссертация Наренкова Р.Ю. является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно на высоком научно-техническом уровне. Работа производит хорошее впечатление большим объемом проведенных экспериментальных исследований.

Автореферат диссертации изложен на 16 страницах, содержит 8 рисунков и 6 таблиц. Автореферат и публикации полностью отражают содержание работы.

Из вышеизложенного следует, что рассматриваемая диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842. Диссертация отвечает паспорту специальности 05.17.04 – «Технология органических веществ» в части формулы: «получение в массовом масштабе органических соединений, имеющих товарную ценность», «изучение химических и физико-химических закономерностей, характерных для конкретной технологии, с целью создания энерго- и

ресурсосберегающих, экологически безопасных производств, обладающих высоким качеством продуктов и низкой их себестоимостью»; в части области исследования: «разработка технологий производств всей номенклатуры органических продуктов из разных сырьевых источников», «разработка физико-химических основ и технологических принципов наукоемких химических технологий, позволяющих решать проблемы ресурсосбережения и экологической безопасности», а ее автор – Наренков Роман Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Отзыв на кандидатскую диссертацию Наренкова Романа Юрьевича обсужден и принят на заседании кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет» (протокол № 4 от 21.01.2016 г.).

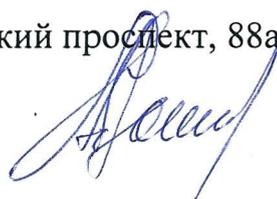
Доктор химических наук, профессор

Заведующий кафедрой «Общая и физическая химия»

ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный
технический университет»

150023 г. Ярославль, Московский проспект, 88а, корпус «Б»

e-mail: abramovig@ystu.ru



Абрамов Игорь Геннадьевич

Доктор химических наук, профессор

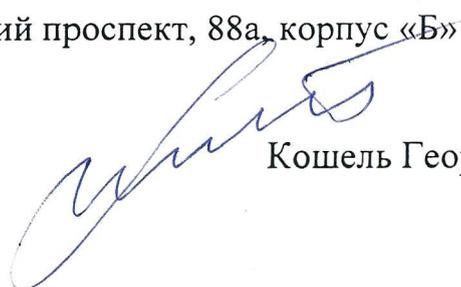
профессор кафедры «Общая и физическая химия»

ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный
технический университет»

150023 г. Ярославль, Московский проспект, 88а, корпус «Б»

e-mail: koshelgn@ystu.ru

тел.: 8-910-977-90-45



Кошель Георгий Николаевич