

## ОТЗЫВ

официального оппонента Флида М.Р.

на диссертационную работу Наренкова Романа Юрьевича

«Исследование конверсии низших спиртов и n-парафинов на цеолитных катализаторах»,  
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по  
специальности 05.17.04 «Технология органических веществ»

Проблема получения ценных органических соединений, таких как низшие и высшие олефины, а также компоненты моторных топлив имеет критически важное значение для развития газо- и нефтехимической промышленности России, в том числе, для расширения ассортимента продукции с высокой добавленной стоимостью. В сложившихся инфраструктурных условиях наиболее целесообразным является ускоренное развитие газохимических производств, и, в этой связи, комплексная переработка спиртов, в частности, метанола в целевые продукты может способствовать эффективному решению существующих проблем.

Использование в качестве исходного сырья таких крупнотоннажных продуктов переработки природного газа, как например, метанол или метилхлорид, даёт возможность реализации современных технологий производства углеводородов различных классов. В каждом конкретном случае необходим выбор катализатора, наилучшим образом отвечающего поставленным задачам.

С учётом изложенного, диссертационная работа Р.Ю.Наренкова, в которой рассмотрены основные закономерности конверсии низших спиртов и n-парафинов на цеолитных катализаторах, является достаточно **актуальной**.

Экспериментальной части работы предшествует литературный обзор, в котором подробно рассмотрены кинетические и технологические закономерности процессов превращения спиртов в углеводороды. Показано, что начальной стадией процесса конверсии метанола является его дегидратация с получением диметилового эфира и дальнейшим образованием углерод-углеродных связей. Далее образующиеся углеводороды подвергаются метилированию, олигомеризации и циклизации с образованием различных классов органических соединений. При этом важную роль в дальнейших превращениях углеводородов играет природа катализатора.

На основе анализа литературных данных в диссертационной работе вполне разумно поставлена задача исследования возможности совмещения процессов конверсии метанола и крекинга углеводородов на цеолитных катализаторах.

Автором диссертационной работы проведен значительный объём исследований процесса конверсии метанола на цеолитных катализаторах различного состава. В частности, показано, что цеолиты типа ZSM-5, вне зависимости от типа модификатора и

силикатного модуля обладают достаточно высокой активностью в процессе конверсии метанола. Селективность же образования продуктов конверсии метанола может быть различной в зависимости от величины силикатного модуля, а также природы модифицирующих добавок. Этот факт, обнаруженный в ходе выполнения диссертационной работы, имеет важное практическое значение с точки зрения возможного расширения перечня целевых продуктов при неизменном составе исходного сырья.

Автором диссертационной работы выполнены кинетические исследования процесса превращения метанола на различных катализаторах. На основании анализа промежуточных продуктов превращения метанола автором выдвинуто предположение о том, что вне зависимости от используемого катализатора метанол конвертирует по крайней мере, по двум независимым направлениям: (1) прямой синтез углеводородов и (2) с образованием диметилового эфира как интермедиата с последующим его превращением в жидкие и газообразные углеводороды. Такой вывод автор делает на основании того, что полученные экспериментальные данные наилучшим образом описываются кинетическими уравнениями 1-го и 2-го порядка по исходному субстрату. В соответствии с данным подходом для катализатора GaZSM-5 предложены кинетические уравнения и определены значения наблюдаемых констант скорости для макропревращений исходного и промежуточного продуктов.

Такая трактовка экспериментальных данных представляется нам не вполне обоснованной. Графические зависимости, иллюстрирующие закономерности образования диметилового эфира (рис. 3.6 и 3.14), указывают на то, что при малых временах контакта скорость образования диметилового эфира максимальна, а скорость его расходования увеличивается с 3-4-х кратным увеличением времени контакта. В этом случае именно диметиловый эфир является первичным продуктом превращения метанола в условиях процесса. То, что первичным актом является реакция дегидратации, подтверждается также данными, полученными автором при исследовании превращений этанола в сопоставимых условиях, где первичным продуктом являлся этилен, а остальные продукты образовывались в результате его вторичных превращений.

Таким образом, в диссертации отсутствуют экспериментальные данные, описывающие гипотетический процесс прямого превращения метанола в жидкие и газообразные углеводороды. Для данного маршрута автор приводит значение энергии активации, равное 12,3 кДж/моль, т.е. скорость практически не зависит от температуры. Из представленных данных это абсолютно не следует – все зависимости приведены лишь для 390°C. По нашему мнению, для более чёткого понимания маршрутов превращения

исходных и промежуточных соединений следовало бы провести серию экспериментов с использованием диметилового эфира как исходного соединения и сопоставить на основе этого составы продуктов и значения кинетических параметров. Полученный автором фактически дробный порядок реакции превращения метанола нуждается, с нашей точки зрения, в более предметном объяснении.

Важным разделом диссертационной работы является описание результатов исследований превращения различных углеводородов в условиях процесса. В результате проведенных экспериментов показано, что на цеолитных катализаторах углеводороды  $C_6$ - $C_{10}$  стабильно конвертируют в более лёгкие углеводороды  $C_2$ - $C_6$  парафинового, циклического и ароматического рядов. При определённых условиях в процессе образуются также и олефины. Полученные результаты, хотя и носят сугубо феноменологический характер, являются достаточно важными с **практической** точки зрения, т.к. указывают на возможность дальнейшей целевой переработки продуктов превращения метанола.

Автором также проведены исследования процесса совместной конверсии метанола и углеводородов бензиновой фракции на модифицированных цеолитах. Отмечен синергетический эффект, заключающийся в увеличении общего выхода углеводородов и снижении выхода ароматических соединений при одновременном повышении выхода парафинов и циклосоединений. Делается вывод о том, что данный эффект имеет место за счёт гидрирования ароматических углеводородов. Это предположение не имеет, однако, никакого экспериментального подтверждения, в том числе, какое именно соединение является гидрирующим агентом. Полученные результаты, тем не менее, позволяют наметить пути повышения суммарного выхода лёгких углеводородов путём организации рецикла продуктов, образующихся в ходе превращений метанола.

Представленная к защите диссертационная работа обладает элементами **научной новизны**, заключающимися в том, что автором получен большой массив экспериментальных данных, на основании которых описываются основные закономерности превращения метанола в ценные органические соединения. **Практическая же значимость** диссертации заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы при разработке промышленных процессов производства ряда востребованных соединений на основе продуктов газохимии, в частности, для получения моторных топлив.

Дополнительно к замечаниям, приведенным выше, необходимо отметить следующее:

1. В работе недостаточно охарактеризованы катализаторы, использовавшиеся в исследованиях. Представлены лишь рентгенограммы и ИК-спектры некоторых катализаторов, а также кислотные свойства и значения силикатного модуля. При этом полностью отсутствует информация об удельной поверхности, объёме пор и других, важнейших физико-механических характеристиках, изменение которых оказывает непосредственное влияние на показатели гетерогенно-каталитических процессов.
2. В работе не приведены экспериментальные данные, описывающие параметры и показатели работы катализаторов после их регенерации. Остаётся непонятным, полностью ли восстанавливается их активность, сколько циклов регенерации выдерживают эти катализаторы. Это является тем более важным, что согласно данным, приведенным на рис. 3.1, конверсия метанола снижается на 8-10% уже за 25 часов работы. При этом, в разделе 2.2.3 описана методика проведения регенерации катализаторов.
3. Аррениусовские параметры процесса приведены автором только для галлийсодержащего катализатора. Не вполне понятно, почему выбор пал именно на этот катализатор – на этот счёт автор не даёт никаких комментариев. Если значение константы  $k_1$  для всех катализаторов близки друг к другу, то величины  $k_2$  и, в особенности,  $k_3$  существенно различаются. Сопоставительный же анализ этих значений в работе не приведен.
4. Результаты исследования стабильности катализаторов, полученные автором, показывают (рис. 3.1), что все испытанные катализаторы характеризуются практическим отсутствием периодов их стабильной работы. Поэтому вывод автора о том, что «все опробованные цеолиты достаточно стабильны...», с нашей точки зрения, недостаточно корректен. Снижение активности ведёт к изменению состава продуктов, о чём автор сам и указывает. В условиях постоянно меняющихся значений активности и селективности предложенное автором описание кинетических данных является, на наш взгляд, небесспорным.
5. Разделы диссертации, посвящённые обсуждению полученных результатов, на наш взгляд, не соответствуют их назначению. Вместо обсуждения результатов автор просто констатирует наличие тех или иных закономерностей процессов и рассматривает направления использования полученных данных. Между тем, именно в этих разделах должен быть приведен подробный анализ экспериментальных данных, желательно, в сопоставлении с литературными

источниками. Именно на основании такого анализа и определяется как научная ценность работы, так и перспективы её практической реализации.

Указанные в отзыве недостатки являются, скорее, пожеланиями на будущее и не снижают позитивного впечатления о работе в целом. Полученные автором результаты являются достоверными, обладают научной новизной и практической значимостью. Содержание автореферата соответствует основным положениям, изложенным в диссертации.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научные результаты, закладывающие основы для разработки промышленных процессов квалифицированной переработки метанола и способствующие решению актуальной проблемы, связанной с получением ценных углеводородных соединений из природного газа, что имеет значение для развития соответствующей отрасли знаний. Автор диссертации Наренков Роман Юрьевич заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – технология органических веществ.

Официальный оппонент,  
генеральный директор  
научно-исследовательского инженерного  
центра «Синтез»,  
доктор технических наук

М.Р.Флид

Подпись М.Р.Флида удостоверяю,  
инспектор по кадрам  
научно-исследовательского инженерного центра «Синтез»



И.А.Тимофеева

28 января 2016 г.

Почтовый адрес:  
119571, Москва, проспект Вернадского, 78.  
Телефон: (495)246-01-82  
E-mail: mflid@yandex.ru