

В диссертационный совет Д 212.204.02

В Российском химико-технологическом университете  
им. Д.И. Менделеева

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Долуды Валентина Юрьевича

**«Катализаторы трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды»,**

представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности  
02.00.15 –Кинетика и катализ.

Диссертационная работа Долуды В.Ю. посвящена формированию научно-технического задела по созданию новых катализаторов и разработки методов модификации, существующих катализаторов технологии трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды, т. е. непосредственно связана с одной из самых важных проблем современности - поиску альтернативных источников углеводородов. Известно, что в вопросах синтеза углеводородов из диметилового эфира/метанола важная роль принадлежит получению новых более эффективных катализаторов, повышению удельной скорости образования углеводородов для уже используемых катализаторов, увеличению стабильности используемых каталитических систем, разработке методов восстановления активности катализаторов после их дезактивации. Кроме того при практической реализации интересна разработка технологий получения более активных каталитических систем и технологических схем с высокой удельной производительностью и низкими капитальными затратами. Все эти вопросы затронуты в той или иной мере в работе Долуды В.Ю. Это свидетельствует об **актуальности**, важности и необходимости проведенных исследований.

Автором диссертационной работы выполнены разработки принципов модификации промышленно выпускаемых цеолитов различными постсинтетическими методами – щелочная, кислотная модификации под воздействием и без воздействия ультразвука, модификация металлами и т.п., что позволяет изменять структуру пор цеолитов, количество кислотных центров и их реакционную способность для повышения выхода жидких углеводородов и уменьшения скорости дезактивации. Наряду с этим подобраны условия синтеза новых структурированных никель и железосодержащих цеолитов с целью увеличения количества мезо- и макропор для увеличения выхода жидких углеводородов и уменьшения скорости дезактивации. Серия исследований по получению стабильных образцов (образцы мезомикропористого никель-железосодержащего цеолита) методом постсинтетической

модификации промышленного цеолита гидроксидом натрия, а также при помощи гидротермального синтеза позволила установить наиболее активные из них. Выполненные исследования позволили осуществить скрининг каталитической активности синтезированных и модифицированных образцов цеолита. Корреляция каталитической активности синтезированных и модифицированных цеолитов с количеством Бренstedовских кислотных центров и площадью поверхности мезопор свидетельствует о достижении поставленной цели. Основные причины дезактивации катализатора – обуглероживание поверхности вследствие адсорбции тяжелых ароматических углеводородов и отложения углерода в результате крекинга олефинов и деалюминирования кислотных центров цеолитов также выявлены в работе. Автор установил положительное влияние мезо- и микропор в структуре цеолита на его активность и стабильность, причем наиболее стабильные образцы характеризовались определенным соотношением объемов микро- и мезопор.

В обсуждении новых результатов приводятся данные о том, что наличие наночастиц никеля и железа в мезопорах цеолита типа HZSM-5 способствует значительному уменьшению скорости дезактивации цеолита, а также ускоряет процесс его регенерации. Кроме того установлена эффективность отжига отработанного цеолита в токе кислорода путем ступенчатого или воздуха, позволяющая возвращать до 85% от начальной активности. Наряду с этим выявлено влияние условий проведения процесса с участием ультразвуковых волн. Важное значение имеют теоретические расчеты для преимущественного образования жидких углеводородов, на основании которых, а также результатов проведенных исследований автором разработаны технологии синтеза никель-железосодержащих микро-мезопористых цеолитов и модификации коммерческих образцов цеолитов для получения микро-мезопористой структуры, способствующей увеличению их активности и стабильности. Это является несомненным успехом работы.

Диссертационная работа Долуды В.Ю. представляет собой хорошо продуманное исследование. В результате получены важные данные, они опубликованы в рецензируемых научных журналах, прошли апробацию, и широко обсуждены на научных конференциях. Выводы работы обоснованы и полностью отражают результаты исследований.

**Новизна научных положений** заключается в следующем: осуществлено фундаментальное комплексное исследование, направленное на создание каталитических систем для процесса трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды. В рамках этого получены новые данные о составе равновесных фаз в процессе каталитической трансформации диметилового эфира/ метанола в углеводороды, о способах синтеза и модификации цеолитов. Выявлены особенности влияния кислотности и структуры пор

цеолита на выход жидких углеводородов. Созданы теоретические положения по формированию каталитических систем для процесса трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды с заданной структурой. Получены новые данные о влиянии условий (давления, температуры, времени контакта, концентрации диметилового эфира) на процесс трансформации диметилового эфира/метанола. Впервые проведено моделирование процесса трансформации диметилового эфира в жидкие углеводороды с применением модели Эля-Риделя. В процессе моделирования получены новые данные, позволяющие оптимизировать каталитический реактор. Показано, что выравнивание температурного поля каталитического реактора уменьшает дезактивацию цеолита в процессе трансформации диметилового эфира и увеличивает выход жидких углеводородов. В ходе технико-экономического анализа возможных технологических схем получены данные, позволяющие определить перспективные направления оптимизации работы опытных и промышленных установок трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды. На основании полученных в результате исследования экспериментальных и теоретических данных была создана пилотная установка для трансформации диметилового эфира в жидкие углеводороды с пластинчатым изотермическим реактором. Экспериментальные исследования, теоретические расчеты и проведенные испытания на пилотной установке дали возможность определить технико-экономические показатели процесса трансформации диметилового эфира в углеводороды для наиболее активного катализатора.

По экспериментальным данным, изложенным в автореферате, есть замечания:

1. Одной из задач работы указана «апробация наиболее активных катализаторов на пилотной установке каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды». Очевидно, что эта задача выполнена. Хотелось бы в автореферате видеть схему или фотографию и более подробное описание пилотной установки получения синтетических углеводородов.
2. На некоторых рисунках в начале координат, стоят две цифры, чаще всего это два нуля, что не совсем корректно.

Изложенные замечания не имеют принципиального характера и не снижают достоинства работы Долуды В.Ю. Диссертация является завершенным научным исследованием на актуальную тему.

В целом автореферат производит хорошее впечатление. Видно, что автором решены интересные и важные задачи, которые в дальнейшем могут найти большое практическое применение. Научные результаты диссертации вносят существенный вклад в развитие исследований в области физической химии в сфере создания новых катализаторов и

разработки методов модификации, существующих катализаторов технологии трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды.

Считаю, что работа **Долуды В.Ю.** по содержанию, актуальности темы, научной новизне отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности: 02.00.15 – Кинетика и катализ (химические науки).

Заведующая отделом химии органических

и высокомолекулярных соединений

НИИХ ННГУ им. Н.И. Лобачевского

д-р хим. наук, доцент

Людмила Леонидовна Семенычева

Шифр специальности диссертации на соискание ученой степени д.х.н. -

02.00.06 - высокомолекулярные соединения.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Адрес 603950. Г. Нижний Новгород

проспект Гагарина, 23, корпус 5,

тел. (831) 462 31 55

e-mail: nauka@ichem.unn.ru

Подпись Л.Л.Семенычевой заверяю

Проректор по связям с общественностью  
ННГУ им. Н.И. Лобачевского

05 августа 2019 г.

Н.В. Авралев

