

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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

Современные тенденции замещения ископаемых углеводородов на возобновляемое сырье требуют переосмысления как теоретических, так и практических аспектов получения углеводородов. В настоящее время нефть является основным источником, как углеводородов топливного назначения, так и углеводородов, используемых для дальнейшей переработки в сырье для химического синтеза. Однако, снижающиеся темпы мировой добычи нефти, а также рост экологической нагрузки на окружающую среду не позволяют надеяться на её долгосрочное использование, что требует создания эффективных способов получения углеводородов из других источников. Каталитические способы получения синтетических углеводородов являются наиболее перспективными как экономически, так и технологически, а теоретические и практические вопросы каталитического синтеза углеводородов в значительной мере определяют мировое развитие экономики в энергетической сфере и в области нефтехимии.

Каталитическая трансформация метанола и/или диметилового эфира в углеводороды является одним из наиболее перспективных методов их синтеза, позволяющих получать наиболее широкий спектр углеводородов различного строения, включая олефины, парафины, ароматические и полиароматические углеводороды, которые, в свою очередь, могут быть

использованы не только (даже не столько) в топливной сфере, но и в качестве сырья для получения полимеров, фармацевтических препаратов, лаков и красок.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые за последние десятилетия в изучении этого процесса, каталитическая трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды до сих пор является сложным, многоступенчатым химическим процессом, включающим в себя целый перечень нерешенных проблем как теоретического, так и прикладного характера. Поэтому актуальность проведенных исследований сомнений не вызывает.

Диссертационное исследование Долуды В.Ю. заключается в разработке научных основ приготовления катализаторов получения жидких углеводородов путем трансформации диметилового эфира и/или метанола. Основной задачей исследования явилось формирование научно-технического задела по созданию новых катализаторов и разработки методов модификации существующих катализаторов трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды. Для выполнения поставленной цели были успешно решены задачи аналитического, теоретического и прикладного характера.

Научная новизна выполненного исследования заключается в разработке новых теоретических и практических подходов к синтезу катализаторов процесса трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды с улучшенными каталитическими свойствами. В рамках диссертационного исследования проведен комплекс экспериментов по изучению процесса каталитической трансформации диметилового эфира в углеводороды с использованием синтезированных и модифицированных образцов цеолита типа ZSM-5. Выполнены физико-химические исследования катализаторов современными методами, включая исследование тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения. В результате обобщения полученных экспериментальных

данных разработаны математические модели реакций, происходящих в процессе трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды.

Работа состоит из введения, семи глав, выводов, списка литературы и приложений. Текст изложен на 638 страницах, включает 298 рисунков и 166 таблиц. Список литературы содержит 471 наименование.

Во введении дана постановка проблемы, определена цель, сформулированы задачи исследования, приведена краткая характеристика работы.

В первой главе "Обзор литературных источников" проведен глубокий анализ информации по рассматриваемой проблеме. Проведенный обзор достаточно широк (471 источник), и он доказывает необходимость комплексного подхода к изучению теоретических и практических аспектов синтеза катализаторов трансформации диметилового эфира в углеводороды. В центре внимания диссертанта сфокусирован процесс каталитической трансформации диметилового эфира в жидкие углеводороды. Рассмотрены основные способы получения жидких углеводородов, обобщено влияние структуры и строения применяемых катализаторов на состав образующихся продуктов реакции. Представлены основные методы изменения структуры используемых катализаторов, способствующие увеличению выхода жидких углеводородов и уменьшению дезактивации катализаторов в процессе реакции. Проанализированы математические модели, используемые для описания как кинетических особенностей процесса каталитической трансформации диметилового эфира в углеводороды, так и процессов дезактивации. На основании проведенного анализа обоснованы выводы о перспективности проведения практических и теоретических исследований в данной области, направленных на разработку более эффективных катализаторов и теоретического обоснования их синтеза.

Во второй главе "Методы, методики и материалы" приведены основные методы и методики проводимых исследований, включая

методики синтеза и модификации катализаторов, методики проведения каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды, методики физико-химических исследований, приведены рассчитанные значения ошибок экспериментов.

Третья глава "Термодинамические характеристики процесса трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды" содержит результаты расчетов констант равновесия и равновесного состава углеводородов при различных температурах. При этом определено, что максимальное количество жидкой фракции углеводородов должно наблюдаться в температурной области 350-370°C. Проведение процесса в других температурных областях характеризуется значительно меньшим содержанием жидких углеводородов как в результате недостаточной глубины протекающего процесса, так и в результате протекания побочных процессов деструкции образующихся углеводородов.

Четвертая глава "Каталитическая трансформация диметилового эфира/метанола в углеводороды" включает результаты синтеза и исследования каталитической активности промышленных образцов цеолитов до и после модификации, а также лабораторных образцов цеолитов в реакции трансформации диметилового эфира в углеводороды. В результате проведенной работы на синтезированных и модифицированных катализаторах в составе жидких углеводородов были обнаружены как традиционные предельные, непредельные и ароматические углеводороды, а также и некоторое количество малых алициклических углеводородов. Установлено, что скорость накопления жидких углеводородов в процессе трансформации диметилового эфира имеет максимум при соотношении кремния и алюминия в цеолите в области 40-150, при этом она также зависит от соотношения микро-, мезо- и макропор в цеолите, обеспечивающих транспорт субстрата и продуктов реакции. Также определено, что модификация цеолитов металлами приводит к существенному изменению избирательности накопления

продуктов реакции, однако при концентрации металлов более 0.1% наблюдается значительное снижение скорости накопления жидких углеводородов, что является следствием уменьшения количества и силы активных центров вследствие адсорбции металлов.

В пятой главе "Влияние условий проведения процесса на скорость трансформации диметилового эфира, построение математической модели процесса и разработка каталитической ячейки" приводятся результаты исследования влияния температуры, концентрации субстрата, удельной скорости подачи диметилового эфира, общего давления в системе на скорость трансформации диметилового эфира и распределение продуктов реакции. Также в этой главе приведены результаты поиска оптимальных условий регенерации исследованных катализаторов. На основании полученных данных была создана математическая модель процесса по типу Элея-Риделя, позволившая определить константы исследованных реакций, адсорбционные параметры, выход основных продуктов реакции, а также выполнить расчет каталитической ячейки трансформации диметилового эфира в углеводороды.

Шестая глава "Теоретические основы синтеза катализаторов трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды" посвящена определению основных структурных характеристик катализатора, определяющих преимущественный выход того или иного продукта. Показано определяющее влияние длины микропор цеолита как на диффузию реагирующих соединений, так и на преимущественное формирование продуктов каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды. При увеличении молекулярной плотности заполнения пор цеолита выше 0.2 наблюдалось превышение межмолекулярных столкновений по сравнению со столкновениями молекул о стенку поры цеолита или активные центры. Это приводило к затруднению диффузии реагирующих молекул из пристеночных областей поры цеолита, что, в свою очередь, имело следствием преимущественное

образование тяжелых полиметилбензолов и полиароматических соединений. Напротив, снижение объемной молекулярной плотности заполнения пор до 0.05 приводило к значительному превышению числа соударений молекул со стенкой поры цеолита по сравнению с бимолекулярными столкновениями, что способствовало увеличению содержания легких олефинов в потоке.

В седьмой главе "Научные основы технологии каталитической трансформации диметилового эфира в углеводороды" приведены возможные варианты промышленной реализации процесса трансформации диметилового эфира в углеводороды и синтеза катализаторов для проведения вышеуказанного процесса. Представлены технико-экономические показатели, полученные на пилотной установке для наиболее активных образцов катализаторов.

Основными достижениями, полученными в работе можно считать следующие:

- Разработаны принципы 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 силу с целью повышения выхода жидких углеводородов и уменьшения скорости дезактивации.
- Разработаны условия синтеза новых структурированных никель-железосодержащих цеолитов с целью увеличения количества мезо- и макропор для увеличения выхода жидких углеводородов и уменьшения скорости дезактивации.
- Установлены наиболее активные и стабильные образцы (образцы мезо-микропористого никель-железосодержащего цеолита), полученные как методом постсинтетической модификации промышленного цеолита гидроксидом натрия, так и при помощи гидротермального синтеза.

Осуществлен скрининг каталитической активности синтезированных и модифицированных образцов цеолита.

- Показана корреляция каталитической активности синтезированных и модифицированных цеолитов с количеством бренstedовских кислотных центров и площадью поверхности мезопор.

- С использованием различных физико-химических методов показаны основные причины дезактивации катализатора – обуглероживание поверхности вследствие адсорбции тяжелых ароматических углеводородов и отложения углерода в результате крекинга олефинов и деалюминирования кислотных центров цеолитов.

- Физико-химическими методами установлено положительное влияние мезо- и микропор в структуре цеолита на его активность и стабильность. Наиболее стабильные образцы характеризовались соотношением объемов микро- и мезопор как 60/40.

- Показано, что наличие наночастиц никеля и железа в мезопорах цеолита типа H-ZSM-5 способствует практически значительному уменьшению скорости дезактивации цеолита, а также ускоряет процесс его регенерации.

- Разработан метод восстановления активности отработанных цеолитов путем ступенчатого отжига цеолита в токе кислорода или воздуха, позволяющий возвращать до 85% от начальной активности.

- Для наиболее стабильного и активного образца модифицированного щелочью в поле ультразвуковых волн цеолита определено влияние условий проведения процесса (температуры в области 300-500°C, общего давления в системе от 0.1 до 50 атм, удельной скорости подачи метанола от 0.01 ч^{-1} до 10 ч^{-1}) на выход жидких углеводородов.

- Определена область оптимальных условий, обеспечивающих максимальную активность и стабильность цеолита. Максимальная скорость образования углеводородов $0.11\text{-}0.12\text{ кг(Угл)}/(\text{кг(Кат)}\times\text{ч})$ наблюдается при общем давлении в системе 1-2 атм, температуре 340-

360°C и удельной скорости подачи диметилового эфира в 0.5-0.55 кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч).

- Впервые проведено математическое моделирование процесса трансформации диметилового эфира в углеводороды с применением модели Эля-Риделя, позволившей определить как константы реакций, протекающих в процессе трансформации диметилового эфира в жидкие углеводороды, так и адсорбционные параметры.

- Проведенные теоретические расчеты показали что для преимущественного образования жидких углеводородов - фракции бензол, толуол, этилбензол, ксилолы необходимо проведение реакции в переходной области молекулярного заполнения пор - 0.05-0.2, что для цеолита H-ZSM-5 со средней концентрацией активных центров 1 ммоль/г соответствует области удельных расходов диметилового эфира 0.1-0.4 кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч).

- Для преимущественного образования жидкой фракции углеводородов - бензола, толуола, этилбензола, ксилолов при коэффициенте объемного молекулярного заполнения каналов 10-20% расчетная длина канала поры должна составлять 50-80 нм. Увеличение длины микропоры цеолита более 80 нм способствует образованию полиметилбензолов и полиароматических соединений.

- Для подтверждения рассчитанных показателей катализаторов разработана опытно-промышленная контейнерная установка синтеза углеводородов из диметилового эфира, испытания процесса синтеза углеводородов на которой показали достижение расчетных значений.

На основании анализа результатов проведенных исследований были разработаны технологии синтеза никель-железосодержащих микро-мезопористых цеолитов и модификации коммерческих образцов цеолитов для получения микро-мезопористой структуры, способствующей

увеличению их активности и стабильности в процессе трансформации диметилового эфира в углеводороды.

В выводах подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских съездах, симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 34 печатных работ, в том числе 19 – в изданиях, рекомендованных ВАК, получено 2 патента РФ на изобретения и полезные модели.

В приложениях приведены масс-спектрограммы, хроматограммы и калибровочные зависимости для полученных продуктов реакции, а также точные составы реакционных смесей, полученных с использованием исследованных катализаторов. Приложения содержат также результаты моделирования процесса трансформации метанола в углеводороды, не вошедшие в основной текст диссертации, лабораторно-технологический регламент модификации промышленных цеолитов типа пентосила H-ZSM-5, акты внедрения результатов исследования в учебный процесс.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

- 1) В работе не приводится четкого обоснования структуры активных центров исследуемых катализаторов, которые можно было бы получить на основании проведенных физико-химических исследований.
- 2) В пятой главе недостаточно полно приведено основание использования модели соударений типа Элея-Риделя для проведения математического моделирования.
- 3) В главе "Теоретические основы синтеза катализаторов трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды" (рис. 6.1 – 6.19) количество соударений типа "молекула – активный центр" чрезвычайно мало (близко к нулю) по сравнению с практически

наблюдаемыми данными, что ставит под сомнение адекватность используемой для расчетов модели соударений.

Указанные замечания носят дискуссионный и рекомендательный характер и не затрагивают существа работы и основных выводов.

Следует особо отметить, что в диссертационном исследовании В.Ю. Долуды разработаны теоретические и практические положения синтеза катализаторов трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды, способствующие решению важной научной проблемы получения эффективных катализаторов синтеза жидких углеводородов. Проведенные исследования открывают путь к развитию теоретических аспектов синтеза каталитически активных цеолитсодержащих систем и к разработке эффективной технологии получения жидких углеводородов путем трансформации диметилового эфира в углеводороды. Все это дает основание говорить о создании нового направления в области получения полифункциональных каталитических систем синтеза жидких углеводородов, обладающих как заданными каталитическими свойствами, так и способностью к полной и/или частичной регенерации в процессе реакции.

Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы.

По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Диссертация отвечает паспорту специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ по п. 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности», п. 5 «Научные основы приготовления катализаторов.

Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах» и п. 6 «Разработка новых и усовершенствование существующих каталитических процессов и технологий. Макрокинетика. Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов. Нестационарные химические превращения».

Диссертант Долуда Валентин Юрьевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Отзыв составил:

Заведующий Лабораторией катализа
переходными металлами и их соединениями,

доктор химических наук

 Коган Виктор Миронович
18.07.2015

Подпись заведующего Лабораторией катализа переходными металлами и их соединениями д.х.н. Когана В.М. ЗАВЕРЯЮ:

Ученый секретарь ИОХ РАН,

К.Х.Н.



И.К. Коршевец

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский проспект, дом 47.
(499) 137 67 39
E.mail: vmk@ioc.ac.ru