

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

доктора химических наук, доцента Красных Евгения Леонидовича  
на диссертационную работу Долуды Валентина Юрьевича  
"Катализаторы трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие  
углеводороды", представленную на соискание ученой степени  
доктора химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

### **Актуальность темы диссертационной работы**

В условиях необходимости сохранения национальной идентичности Российской Федерации в настоящее время наибольшую актуальность приобретают вопросы обеспечения устойчивого развития высокоэффективных и конкурентоспособных промышленных технологий с учетом сохранения полноценной среды обитания для будущих поколений. При этом синтетические углеводороды в будущем могут стать источниками сырья и энергии, а их каталитическое получение – надежным способом совершенствования и повышения эффективности производства.

Объектом исследования в настоящей работе являются каталитические системы и ресурсосберегающие технологии трансформации диметилового эфира и метанола в жидкие углеводороды. Получение жидких углеводородов путем каталитической трансформации диметилового эфира представляет особый интерес в связи с возможностью использования синтезируемых углеводородов в качестве топлива, добавок, повышающих октановое число, а также в качестве товарной продукции в общем органическом синтезе, в синтезе полимеров и фармацевтических препаратов. При этом эффективность используемых катализаторов являются одним из основных факторов, обеспечивающих необходимые технико-экономические показатели этих процессов.

Диссертант вполне обоснованно сконцентрировал внимание на анализе перспектив использования неископаемого сырья в энергетике и химической промышленности и показал, что в связи с грядущим истощением природных

запасов нефти и газа развитие ресурсосберегающих технологий неразрывно связано с освоением нетрадиционных и возобновляемых сырьевых источников, а также интенсивных методов их переработки.

Предметом исследования в диссертационной работе Долуды В.Ю. являются научные основы новой ресурсосберегающей и экономически целесообразной технологии трансформации диметилового эфира и метанола в жидкие углеводороды, а также новые катализаторы и методы модификации существующих катализаторов, необходимых для промышленного внедрения указанной технологии.

Таким образом, можно заключить, что диссертационная работа Долуды В.Ю., посвященная формированию научно-технического задела для создания новых катализаторов и разработки методов модификации существующих катализаторов технологии трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды, является актуальной в научном и практическом плане.

Актуальность работы также подтверждается и тем, что она выполнялась в рамках реализации научно-технических проектов Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 17-08-00568 и 15-08-00522) и 7-й Рамочной программы Европейского союза (проект BIOGO-for-Production "Catalytic Partial Oxidation of Bio Gas and Reforming of Pyrolysis Oil (Bio Oil) for an Autothermal Synthesis Gas Production and Conversion into Fuels").

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов, списка использованных литературных источников и приложений. Работа изложена на 638 страницах, включает 298 рисунков и 166 таблиц. Список использованной отечественной и зарубежной литературы содержит 471 наименование.

Работа аккуратно оформлена, написана хорошим техническим языком. В ней использован большой объем научной литературы по рассматриваемой проблеме.

#### **Научная новизна диссертационной работы**

В работе Долуды В.Ю. проведены исследования, позволившие получить ряд оригинальных результатов:

- проведено фундаментальное комплексное исследование, направленное на создание каталитических систем для процесса трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды;
- получены новые данные о составе равновесных фаз в процессе каталитической трансформации диметилового эфира/ метанола в углеводороды, о способах синтеза и модификации цеолитов;
- определены особенности влияния кислотности и структуры пор цеолита на выход жидких углеводородов;
- разработаны теоретические положения по созданию 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;
- проведено моделирование процесса трансформации диметилового эфира в жидкие углеводороды с применением модели Элея-Риделя;
- 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;
- получены данные, позволяющие определить перспективные направления оптимизации работы опытных и промышленных установок трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды;
- создана пилотная установка для трансформации диметилового эфира в жидкие углеводороды с пластинчатым изотермическим реактором;
- определены технико-экономические показатели процесса трансформации диметилового эфира в углеводороды для наиболее активного катализатора.

## **Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы**

В диссертационной работе Долуды В.Ю. на основании выполненных обобщений получен ряд важных теоретических и практических результатов, к которым в первую очередь следует отнести следующие:

- получены новые данные о составе равновесных фаз в процессе каталитической трансформации диметилового эфира/ метанола в углеводороды и кинетические зависимости, актуализирующие теоретические закономерности процесса трансформации диметилового эфира в углеводороды;
- теоретически и практически обосновано влияние структурных характеристик цеолита (длина пор, диаметр пор, соотношение микропор и мезопор) на скорость каталитического процесса и состав образующихся продуктов;
- предложена математическая модель трансформации диметилового эфира в углеводороды, адекватно описывающая кинетические закономерности образования углеводородов и открывающая новые особенности механизма образования углеводородов в процессе реакции;
- определены новые аспекты влияния кислотности и пористости цеолитов на процесс образования углеводородов;
- установлены закономерности процесса дезактивации цеолита, позволяющие сформулировать теоретические подходы к уменьшению скорости дезактивации цеолитов;
- получены новые данные о структуре активных центров цеолита и их изменении в процессе реакции;
- сформирован научно-технический задел по созданию высокоэффективных катализаторов для получения жидких углеводородов путем трансформации диметилового эфира или метанола;
- решена важная народнохозяйственная задача по созданию катализаторов синтеза жидких углеводородов;

- проведена серия опытно-промышленных испытаний процесса трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды на базе Тверского государственного технического университета и Института микротехники (Майнц, Германия);
- определены технико-экономические и технологические показатели эффективности возможного производства по получению жидких углеводородов методом каталитической трансформации с использованием разработанных катализаторов.

**Результаты диссертационного исследования и выводы** могут быть рекомендованы к использованию высшими учебными заведениями Москвы, Санкт-Петербурга, Новосибирска, Самары, Иванова, Воронежа, Казани и другими образовательными центрами, институтами системы РАН, бюджетными учреждениями науки, проектными институтами и КБ, а также ведущими предприятиями химической промышленности РФ, например, ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР", ОАО "Редкинский опытный завод" и др.

#### **Достоверность научных положений и выводов**

Теоретические исследования выполнены с использованием известных математических подходов, кинетических закономерностей и основаны на фундаментальных законах органической и физической химии. Автором использована передовая отечественная и зарубежная методология физического и математического моделирования сложных каталитических процессов и систем на основе предложенных оригинальных критериев и методик их расчета.

Полученные в диссертации Долуды В.Ю. результаты не противоречат известным результатам отечественных и зарубежных исследователей, а также подтверждаются удовлетворительным согласованием с авторскими экспериментальными данными.

Экспериментальные исследования выполнены на чрезвычайно высоком уровне с использованием поверенного лабораторного и технологического

оборудования с установленными значениями погрешностей, а также современных методов регистрации, анализа и обработки данных.

Все это позволяет считать предложенный автором диссертации подход и полученные результаты, а также сделанные выводы установленными научными фактами.

### **Замечания**

1. При анализе данных табл. 5.15 и 5.17 возникают вопросы. Почему для сходных превращений, образование от этилена до гептена, наблюдается значительные несистематические расхождения в  $k_1$ - $k_7$ , от 22.7 при образовании гексена, до 32416 при образовании пентена. Почему энергия активации при образовании гексена и гептена в два раза ниже, чем при образовании остальных олефинов. Какой уровень погрешности при определении значений констант и энергий активации.

2. Зачем проводился такой объемный термодинамический анализ, если в выводах из него сообщается только об оптимальной температуре. Для этого хватило бы анализа нескольких основных реакций.

3. В диссертации имеется много рисунков, на практике, не несущих смысловой нагрузки. Например рис. 6.1 – 6.19.

4. При рассмотрении научных основ, возникает вопрос о необходимости подробного расчета материального и теплового балансов, поскольку все равно принимается ряд допущений.

5. Недостаточно обоснованным представляется использование механизма Элея-Риделя при построении математической модели процесса трансформации диметилового эфира в жидкие углеводороды.

6. В работе говорится об оптимизации технологических процессов, но отсутствуют постановки задач оптимизации, включающие обоснование выбора критерия, оптимизируемых переменных и ограничений.

### **Заключение**

Тематика исследования, цель и задачи работы, научная новизна, методы и способы, используемые в работе, подтверждают ее соответствие паспорту

научной специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ по п. 2 "Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования", 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".

На основании изложенного выше считаю, что диссертация Долуды В.Ю. на тему "Катализаторы трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды" представляет собой научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная проблема создания новых катализаторов и разработки методов модификации существующих катализаторов технологии трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды, имеющая важное хозяйственное значение, а также изложены новые научно-обоснованные технические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

Основные научные результаты диссертации представлены в 34 научных публикациях и патентах, из которых 21 публикация – в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых в международной системе SCOPUS. Полученные данные, предложенные кинетические модели и

технологические решения легли в основу изобретений "Способ получения гетерогенного катализатора синтеза углеводородов из метанола" и "Катализатор термокаталитической переработки тяжелого и остаточного углеводородного сырья ", которые были защищены охранными документами РФ.

Автореферат полностью соответствует структуре и содержанию диссертации.

Таким образом, можно заключить, что работа соответствует критериям, установленным требованиями п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Долуда Валентин Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Заведующий кафедрой

"Технология органического и нефтехимического синтеза"

ФГБОУ ВО "СамГТУ ", доктор химических наук, доцент

18.07.2019

Красных Евгений Леонидович

Специальность 02.00.04-Физическая химия

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Самарский государственный технический университет" 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

тел. (846) 333-52-55

E-mail - kinterm@samgtu.ru

Подпись зав. кафедрой ТО и НХС, д.х.н., доцента Красных Е.Л.

«ЗАВЕРЯЮ».

Ученый секретарь ФГБОУ ВО СамГТУ,

д.т.н.

Малиновская Юлия Александровна

