

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИНХС РАН
д.х.н., профессор РАН, А. Л. Максимов



« 0 » августа 2019 г.

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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

Превращение газового сырья в жидкие углеводороды является одним из основных будущих путей монетизации газа, особенно в условиях истощения запасов ископаемого сырья. Наиболее перспективными методами получения синтетических углеводородов в настоящее время являются процесс Фишера-Тропша и синтез углеводородов путем каталитической трансформации диметилового эфира/метанола. Последний способ является перспективным для получения углеводородов бензинового ряда и характеризуется высокой гибкостью: в зависимости от катализатора и условий возможно получение как высокооктановых бензинов с низким содержанием ароматических соединений, так и концентрата ароматических углеводородов. Причем центральным элементом технологии в этом случае выступает именно каталитические системы для превращения диметилового эфира/метанола, для которых необходимо обеспечить высокую производительность, низкую скорость дезактивации и др. Разработка новых каталитических систем для процесса трансформации диметилового эфира/метанола, обладающих повышенной производительностью и увеличенным сроком работы, является важной задачей не только прикладного, но и, как правильно отмечает автор работы, фундаментального характера.

Все это позволяет утверждать, что диссертационная работа Долуды В.Ю., посвященная созданию научно-технического задела в области каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды, безусловно, имеет актуальный характер. Цель и задачи, сформулированные автором диссертационной работы, находятся в русле современного направления развития химии и химической технологии.

Диссертационная работа Долуды В.Ю. состоит из введения, семи глав, выводов, списка использованных литературных источников общим числом 471 и приложений. Текст диссертационной работы изложен на 529 страницах и содержит 298 рисунков и 166 таблиц.

Во введении приведены обоснования актуальности темы диссертации, сформулирована цель исследования, задачи. Приведены сведения о научной новизне и практической значимости работы.

В первой главе «Обзор литературных источников» автором в полной мере охарактеризовано современное состояние в области производства синтетических углеводородов посредством каталитической трансформации диметилового эфира/метанола. Приводятся характеристики используемых в этом процессе

каталитических систем на основе цеолитов и цеотипов различной структуры и строения. Исходя из имеющихся в литературе сведений о связи между активностью такого рода катализаторов и количеством кислотных центров, их типом, силой, а также структурой пор, а именно, соотношением микро-, мезо- и макропор, автор делает вывод, что использование среднепористых цеолитов является наиболее рациональным для получения жидких углеводородов в связи с их большей активностью и приемлемой стабильностью. В обзоре подчеркивается положительное влияние модификация цеолитов ионами металлов на стабильность каталитической системы вследствие уменьшения процесса образования углеродных отложений на поверхности цеолита. Ещё одной возможностью увеличения активности и стабильности цеолитов в процессе трансформации диметилового эфира или метанола в углеводороды, по мнению автора, является создание мезо- или макропористой структуры цеолитов, что позволит существенно уменьшить диффузионные торможения продуктов реакции и исходных соединений в порах цеолита, а тем самым увеличить скорость образования углеводородов и понизить скорость дезактивации цеолита.

В обзоре отмечается, что не смотря на значительное внимание к моделированию процессов превращений оксигенатов в бензины, большая часть представленных в литературе моделей имеет достаточно упрощённый характер и учитывает только суммарное образование газообразных и жидких углеводородов, что затрудняет использование подобных математических моделей с целью оптимизации выхода определенных целевых продуктов реакции. Таким образом, автор делает вывод о необходимости разработки модели, индивидуально учитывающей наиболее ценные компоненты реакционной среды.

Во второй главе диссертации "Методы, методики и материалы" приводятся методики синтеза и модификации катализаторов, методики проведения каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды, методики физико-химических исследований и пр. Список и основные характеристики используемых материалов и реагентов.

В третьей главе "Термодинамические характеристики процесса трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды" приводятся результаты расчетов констант равновесия и равновесного состава углеводородных продуктов при различных температурах. Показано, что оптимальным температурным интервалом, отвечающим максимальному выходу жидких углеводородов (парафинов, полиметилбензолов и олефинов), является 350-370 °С.

В четвёртой главе диссертации "Каталитическая трансформация диметилового эфира/метанола в углеводороды" содержатся 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 ходе обширных исследований автором было показано, что щелочная модификация цеолитов приводит к образованию дополнительного количества мезопор, способствующих снижению диффузионных торможений, что, в свою очередь, существенно облегчает отвод продуктов реакции. Однако селективность процесса по жидким углеводородам уменьшается до 25-30%. Модификация цеолитов кислотами приводит к вымыванию алюминия с поверхности цеолита, что в свою очередь приводит к некоторому уменьшению количества кислотных центров и уменьшению скорости трансформации диметилового эфира до 0.02-0.05 кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч), селективность по жидким углеводородам при этом составляет 20-25%. Использование для модификации металлов, таких как Co, Ni, Fe, Ce)

приводит к уменьшению числа кислотных центров вследствие адсорбции металлов на их поверхности, снижению скорости трансформации диметилового эфира до $0.07-0.08 \text{ кг(ДМЭ)/(кг(Кат) \times ч)}$, но при этом наблюдается рост селективности по жидким углеводородам до 50-52%.

В пятой главе диссертационной работы "Влияние условий проведения процесса на скорость трансформации диметилового эфира/метанола, построение математической модели процесса и разработка каталитической ячейки" изложены результаты исследования влияния температуры, концентрации субстрата, удельной скорости подачи диметилового эфира, общего давления в системе на скорость трансформации диметилового эфира и распределения продуктов реакции. На основе полученных экспериментальных данных автором построена математическая модель процесса по типу Или-Ридила, позволившая определить выход основных продуктов реакции, а также выполнить расчет каталитической ячейки трансформации диметилового эфира в углеводороды. Данная модель относится к более сложным и включает адсорбцию реагента на поверхности активных центров цеолита, атаку образовавшегося комплекса реагент-активный центр новой молекулой реагента с последующей диффузией продуктов реакции с поверхности катализатора. Полученные в процессе математического моделирования константы скорости и адсорбции продуктов реакции позволили автору работы произвести моделирование пластинчатого реактора трансформации диметилового эфира в углеводороды. Для проведения моделирования им была выбрана ячеистая модель реактора Лапидуса, учитывающая радиальный массоперенос.

В шестой главе "Теоретические основы синтеза катализаторов трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды" приводятся результаты исследования по определению основных структурных характеристик катализатора, определяющий преимущественный выход того или иного продукта. Показано, что длина микропор цеолита оказывает решающее влияние на диффузию реагирующих соединений и, как следствие, определяет преимущественное формирование продуктов каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды. Согласно полученным автором результатам, для преимущественного образования фракции бензола, толуола, этилбензола, ксилолов при коэффициенте объемного молекулярного заполнения каналов 10-20% достаточно размера канала в 50-80 нм. Увеличение длины выше указанного значения может способствовать образованию полиметилбензолов и полиароматических соединений.

В седьмой главе диссертационной работы "Научные основы технологии каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды" автором рассмотрены основные варианты промышленной реализации процесса трансформации диметилового эфира в углеводороды и синтеза катализаторов для данного процесса. Было показано, что эксплуатационные показатели соответствуют или превосходят запланированные показатели для разработанной установки и катализатора, что показывает возможность использования полученных результатов для разработки более крупных установок трансформации метанола в углеводороды и возможность применения разработанного катализатора в промышленности.

Основные научные результаты диссертационной работы Долуды В.Ю., определяющие её новизну, состоят в следующем:

1. 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. Выявлены особенности влияния кислотности и структуры пор цеолита на выход жидких углеводородов.

2. Автором 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 с использованием предложенных катализаторов.

3. Осуществлено моделирование процесса трансформации диметилового эфира в жидкие углеводороды с применением модели Или-Ридила. 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.

4. Проведён технико-экономический анализ возможных технологических схем, в результате чего получены данные, позволяющие определить перспективные направления оптимизации работы опытных и промышленных установок трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды.

5. 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.

Результаты диссертационной работы прошли апробацию на международных и всероссийских научно-технических конференциях. По материалам диссертации опубликовано 34 работы (статьи и патенты), в том числе 19 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Полученные данные, предложенные кинетические модели и технологические решения легли в основу изобретений "Способ получения гетерогенного катализатора синтеза углеводородов из метанола" и "Катализатор термокatalитической переработки тяжелого и остаточного углеводородного сырья", которые были защищены охранными документами РФ.

Содержание автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертации.

Диссертационная работа, несомненно, представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, однако имеется ряд замечаний и дополнений, касающихся содержания и оформления работы:

1. Автор не объясняет, чем обоснован выбор используемых для модификации цеолитов металлов. При исследовании катализаторов, модифицированных металлами приводят микрофотографии СЭМ, ТЭМ. Однако несмотря на то, что Автором проведено модифицирование ZSM-5 (НКС Corp Hong, Китай) широким набором металлов (Co, Ni, Fe, Ce, Fe-Ni), ни одной микрофотографии не представлено.
2. Ряд замечаний имеется по эксперименту. Автору следовало учесть, что при использовании чистого ДМЭ 98,5 масс %, без разбавления благодаря высокой экзотермичности реакции возможен адиабатический разогрев смеси и возникновение неизотермических условиях. Такая возможность должна была бы быть оценена. При доказательстве кинетического режима протекания реакций

кроме общих уравнений для определения влияния внутри- и внешнедиффузионных затруднений необходимо привести исходные данные (линейная скорость газа, диаметр частиц катализатора, порозность слоя, наблюдаемый порядок реакции, концентрации реагентов на поверхности частиц катализатора), которые использованы в расчетах критериев Вайса-Пратта, Меарса, Рейнольдса, Прандтля. При расчете селективности использование молекулярной массы всех образующихся углеводородов равной 14 г/моль делает соответствующие оценки завышенными.

3. Ряд закономерностей, выявленных в процессе исследования требует дополнительных пояснений. Каким образом можно объяснить зависимости образования ароматических углеводородов C₉ (рис. 4.14, с. 205), имеющий минимум и максимум одновременно? И минимум для образования алифатических углеводородов C₆ (рис. 4.11, с. 203). Для всех изученных модифицированных различными способами образцов ZSM-5 (HKC Corp Hong, Китай) на зависимости «селективность образования жидких углеводородов, % - количество трансформированного ДМЭ» наблюдается максимум. С чем связано его наличие? В разделе 4.6 (с. 296) приведены выводы о влиянии методов модификации на скорость накопления жидких продуктов. Автору следовало представить результаты в виде корреляционных зависимостей, связывающих объем мезо-/микро- пор и селективность образования жидких углеводородов.
4. Исследование влияния общего давления в системе проведены для разных скоростей подачи сырья. Результаты представлены в виде зависимостей «скорость трансформации ДМЭ, кг(ДМЭ)/кг(кат)*ч – P(общ), атм», «скорость образования жидких углеводородов, кг(Угл)/кг(кат)*ч - P(общ), атм». И если для невысокой скорости подачи ДМЭ 0,14 кг(ДМЭ)/кг(кат)*ч с увеличением давления скорость образования жидких углеводородов увеличивается (рис. 5.20, с. 314), что является закономерным изменением. То для высоких скоростей подачи ДМЭ 0,28 кг(ДМЭ)/кг(кат)*ч (рис. 5.25, с. 318), 0,42 кг(ДМЭ)/кг(кат)*ч (рис. 5.30, 322), 0,56 кг(ДМЭ)/кг(кат)*ч (рис. 5.35, 326) наблюдается снижение как «скорости трансформации ДМЭ», так и «скорости образования жидких углеводородов», что для данного процесса представляется весьма необычным явлением. Каким образом, можно объяснить наблюдаемые зависимости? Чем они обусловлены?
5. Автор продемонстрировал расчет кинетических параметров на примере lumping модели Chen N. Y., Reagan W.G., расширенной lumping модели Ilias S., Bhan A. Далее Автором разработано 2 модели реакции с применением метода описания механизма Eley-Rideal (традиционно в русском произношении «Или-Ридила») в предположении оксоний-илидного маршрута образования продуктов. Какие существенные преимущества имеет разработанная математическая модель по сравнению с ранее разработанными моделями реакции каталитической трансформации диметилового эфира в углеводороды?
6. Следует пояснить достоинства выбранного пластинчатого псевдоизотермического реактора. Не ясны причины такого предпочтения. При моделировании реактора автором выбран прямоточный режим движения реагента и теплоносителя (воздух), определены габариты ячейки длина ячейки 8-12 см, толщина слоя катализатора 3 мм, толщина металлической перегородки

1 мм, толщина охлаждающей ячейки 3 мм. На какую мощность рассчитан реактор с одной пластиной таких габаритов? Возможно ли его применение в промышленных масштабах? Какова металлоемкость агрегата на выбранную удельную мощность? Как будет осуществляться загрузка катализатора? Чем обусловлен выбор воздуха в качестве теплоносителя и как будет осуществляться его свободное движение в ячейке? Такие пояснения были бы желательны

7. При расчете материальных балансов желательным было бы учитывать характеристики процессов (кинетику, коэффициенты бинарного взаимодействия веществ, тип оборудования и т.д.), или пояснить, как они влияют на показатель нормированных потерь. Также в разделе имело бы смысл привести характеристики оборудования, входящего в технологическую схему – диаметр, высота, количество теоретических тарелок, мощность, производительность, напор.
8. Имеет смысл привести данные по обоснованию использования реакции трансформации диметилового эфира/метанола для получения синтетических углеводородов, как с точки зрения эффективности использования углерода, так и с точки зрения экономической эффективности процесса
9. Имеется ряд недостатков, связанных с оформлением работы. Так, имеется ряд опечаток и неудачных выражений (С. 11 «апробация наиболее активных катализаторов на пилотной установки». с. 125 «термическая десорбция аммиака» - термо-программируемая десорбция аммиака. с.137 «в настоящее время действующие процессы трансформации метанола в углеводороды представлены только высокотемпературным процессом трансформации метанола в олефины». с. 138 Таблица 1.43 «дигидрирование биоэтаола», «конверсия синтезгаза», «газофазная трансформация метанола»; с. 147 рис. 1.89 «функционализированные». с.167 «осуществлялось»; С. 305 – «углеводородов»; С. 497 п.15 – «образования жидкой», «углеводородов»; С. 497 п.16 – «промужуточный», «процесса»; С. 498 п. 18 – «технологически регламенты»; С.636 «актанповышающая присадка к топливу».) Для таблицы 4.7, 4.9, 4.11, 4.13, 4.15, 4.17, 4.19, 4.21, 4.23, 4.25, 4.27 пояснения отсутствуют. С. 195 на рис. 4.1 отсутствуют данные для ZSM-5 CBV-2314 производства Zeolyst. С. 196 рис.4.2 б) ошибка в подписи оси (X) – Количество конвертированного метанола. С. 196 рис.4.3 б) ошибка в подписи оси (X) – Количество трансформированного метанола. И далее ошибка дублируется на рис. 4.5 б), 4.7 б), 4.8-4.24 б), 4.26-4.31 б), 4.32-4.58 б), 4.60-4.76 б), 4.78-4.88 б). То же замечание в отношении рис. раздела 5. С. 377, рис. 5.53, 5.54, с.378 рис. 5.55 – температура приведена в [К], в то время как во всей работе в [°C]. Существуют ошибки в названии разделов и таблиц. Так, например, разделы 4.3, 4.4 имеют название «Каталитическая трансформация ДМЭ», а разделы 4.3.3.2, 4.5, в которых представлено продолжение исследования влияния модифицирования цеолита имеют название «Каталитическая трансформация метанола».

Указанные недостатки не влияют на высокую оценку работы в целом. Рассматриваемая диссертационная работа представляет законченное научное исследование. Цель проводимых автором исследований, теоретические и экспериментальные методы решения поставленных задач, а также логически связаны. Результаты получены с использованием современных физико-химических методов анализа

(хроматография, ПЭМ, РФА, РФЭ, спектроскопия рентгеновского поглощения (XANES, EXAFS), современные исследования удельной поверхности и кислотности, Рамановская спектроскопия и др.) и полностью обоснованы. Автореферат и публикации, в том числе, в рецензируемых журналах, полностью отражают содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы.

Оппонент рекомендует использовать полученные результаты для создания современных технологий превращения ДМЭ/метанола в жидкие углеводороды совместно с российскими компаниями и организациями-лидерами в области исследования газохимических процессов в РФ,

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Долуды В.Ю., соответствует п.9 Положения ВАК «Положения о порядке присуждения ученых степеней». 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».

Представляемая диссертация является законченным научно-квалификационным исследованием. Разработана эффективная технология каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды с заданной структурой, что можно классифицировать как решение крупной научной проблемы, имеющей важное значение для развития экономики страны. Автор диссертационной работы, Долуда Валентин Юрьевич, бесспорно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент
Д.х.н., директор ИНХС РАН



Максимов Антон Львович

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук (ИНХС РАН)
19991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Телефон +7 (495) 955-42-01, E-mail: max@ips.ac.ru