

"УТВЕРЖДАЮ"



Директор Института катализа СО РАН,
академик РАН

В.И. Бухтияров

2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
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

Актуальность темы диссертационной работы Долуды В.Ю. обусловлена тем, что поиск альтернативных источников углеводородов является одним из современных направлений исследований в химии и химической технологии. Это обусловлено необходимостью поиска путей производства альтернативных топлив, а также получения сырья для последующего химического синтеза. Данное исследование посвящено развитию знаний о катализаторах получения синтетических углеводородов из неископаемого сырья. Разработка новых и модификация существующих катализаторов с целью увеличения как сроков их службы, так и активности является важной научно задачей, имеющей как фундаментальное, так и прикладное значение. Теоретическое значение подобных работ связано с получением новых более эффективных катализаторов, обладающих высокой стабильностью и обеспечивающих повышение удельной скорости образования углеводородов, а их практическая важность связана с разработкой технологий получения более активных каталитических систем и

технологических схем с высокой удельной производительностью и низкими капитальными затратами.

В рамках диссертационного исследования Долудой В.Ю. проведено 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. Впервые проведено моделирование процесса трансформации диметилового эфира в жидкие углеводороды с применением модели Элея-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. С использованием полученных в результате исследования экспериментальных и теоретических данных была создана пилотная установка для трансформации диметилового эфира в жидкие углеводороды с пластинчатым изотермическим реактором. Выполненные исследования дали возможность определить технико-экономические показатели процесса трансформации диметилового эфира в углеводороды для наиболее активного катализатора.

Практическая ценность работы не вызывает сомнений. Она заключается в формировании научно-технического задела по созданию высокоэффективных катализаторов для получения жидких углеводородов путем трансформации диметилового эфира или метанола. По итогам реализации диссертационного исследования также была 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, Института микротехники (Майнц, Германия). Определены технико-экономические и технологические показатели эффективности возможного производства жидких углеводородов методом каталитической трансформации с использованием разработанных катализаторов.

Общие подходы и методы исследования, которые использовал автор, подробно описан в автореферате и введении диссертации (стр. 12 - 13). Результаты проведенного диссертационного исследования прошли апробацию на различных международных конференциях и симпозиумах.

Диссертационная работа Долуды В.Ю. характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

В первой главе приведен литературный обзор, в котором проводится сравнение методов получения синтетических углеводородов; описывается трансформация диметилового эфира и/или метанола в углеводороды, и влияние на этот процесс различных параметров (температура, давление, удельная скорость подачи метанола и др.). Большое внимание уделено рассмотрению особенностей использования цеолитов в качестве катализаторов в процессе трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды.

Вторая глава посвящена описанию методов проведения экспериментов и анализов. Эта глава является системно значимой для понимания последовательности проведения диссертационного исследования и оценки

правомерности и обоснованности сделанных выводов. Важно отметить, что в работе были использованы современные физико-химические методы анализа катализаторов (рентгенофлуоресцентный анализ, низкотемпературная адсорбция азота, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, трансмиссионная электронная микроскопия, изучение протяженной тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения, исследование ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения). В этой главе автор рассмотрел также вопросы планирования экспериментов и возможности оценки ошибок проводимых измерений.

Третья глава работы содержит результаты расчетов термодинамических характеристик процесса трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды. Показано, что можно считать область температур 350 – 370 °C оптимальной для достижения максимального выхода жидких углеводородов, состоящих, в основном, из парафинов, полиметилбензолов и олефинов.

Четвертая глава работы является основной, в ней описаны и проанализированы результаты проведенных экспериментов. В начале изложения приводятся данные по оценке влияния массопереноса на процесс каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды и делается вывод о незначительности вклада внешнедиффузионных факторов на процесс каталитической трансформации диметилового эфира в углеводороды. Основное содержание главы посвящено описанию систематического скрининга каталитических систем, методам модификации и синтезу цеолита H-ZSM-5.

В пятой главе приводятся 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 основании полученных данных была создана математическая модель процесса по типу Элея-Риделя, позволившая определить выход основных продуктов реакции, а также выполнить расчет каталитической ячейки трансформации диметилового эфира в углеводороды.

Шестая глава посвящена определению основных структурных характеристик катализатора, определяющий преимущественный выход того или иного продукта. В ней делается вывод о том, что на основании проведенных расчетов для всех веществ наблюдается схожая характеристическая картина зависимости соотношения столкновений “молекула - поверхность” и межмолекулярных столкновений.

Седьмая глава является определяющей для оценки возможности практического использования результатов диссертационного исследования. На основании проведенных экспериментов и расчетов автор рассматривает возможные варианты технологической реализации каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды и приводит полученные технико-экономические показатели для наиболее активного образца синтезированного катализатора. Имеющиеся данные позволяют сделать вывод о возможности использования полученных результатов для разработки крупных установок трансформации метанола в углеводороды с использованием в этом процессе разработанного катализатора.

По диссертационной работе Долуды В.Ю. имеются следующие вопросы и замечания:

- 1) В тексте имеются опечатки и неточности. В частности, в главе 4 (см. содержание работы) сбита нумерация разделов; на стр. 285 и 286 появляются рисунки 3.95 и 3.96, а это четвертая глава и т.д.
- 2) В литературном обзоре обсуждается терминология пористости цеолитов, такая как микропористые цеолиты с размером пор 4,4-4,7 А и мелкопористые цеолиты с размером пор 2-4 А. По классификации ИЮПАК понятие «мелкопористые» материалы отсутствует и необходимо привести ссылку где регламентируется данное понятие.
- 3) В главе 4, с. 208 обсуждается активность немодифицированного цеолита ZSM-5-НКС в реакции трансформации диметилового эфира в зависимости от времени и цикла регенерации. Уменьшение активности

связываются с изменениями текстуры цеолита и количества активных центров. При этом причины, по которым происходят изменения в катализаторе, не обсуждаются. Предлагается обсудить данное явление дополнительно.

- 4) В главе 4, с.218 и далее, обсуждается активность модифицированных щелочью цеолитов. При временной развертке наблюдается стабильное увеличение активности катализаторов на начальном этапе их испытаний. Данный факт является неожиданным и требует объяснений. Также интересным фактом является зависимость селективности образования жидких УВ от текстуры цеолита, которая меняется от времени ультразвуковой обработки. При увеличении доли мезопор уменьшается содержание ароматических продуктов и увеличивается доля легких УВ. Этот интересный факт также желательно обсудить.
- 5) В целом в главе 4 рассматривается влияние различных способов модифицирования цеолита ZSM-5, включая обработку щелочью, органическими и минеральными кислотами, модифицирование металлами. Выявлены основные закономерности их влияния на активность и стабильность в целевых реакциях. Однако обобщения полученных результатов сделано не было в заключении к главе 4. Необходимо сформулировать рекомендации по модифицированию цеолита ZSM-5 для достижения максимальных целевых показателей – конверсия, выход, селективность, скорость трансформации.
- 6) В разделе 5.1.2. обсуждается влияние скорости подачи сырья на выход углеводородов. Было показано, что уменьшение времени контакта приводит к образованию ароматических продуктов, а увеличение времени контакта – преимущественно к газообразным. Из этого можно предположить, что при трансформации ДМЭ и метанола в общем механизме процесса присутствуют стадии крекинга ароматических продуктов. Хотелось бы, чтобы этот вопрос был обсужден дополнительно.

- 7) В разделе 5.1.4. изучается влияние общего давления на выход углеводородов. Анализ зависимостей на рисунках 5.20 и 4.25 (скорее всего 5.25) выявил некоторое несоответствие зависимостей между собой. Необходимо пояснить различия. Заодно желательно пояснить – почему общее давление отрицательно влияет на скорость трансформации.
- 8) В разделе 5.2. рассматривается вопрос по регенерации катализатора. Обсуждается вопрос о необратимой деградации катализатора после нескольких циклов регенерации. При этом регенерация осуществляется отжигом углеродных отложений потоком воздуха. Общепринятая практика регенерации катализаторов рекомендует отжиг разбавленным инертном (как правило, азотом) потоком воздуха, чтобы избежать локальных перегревов слоя катализатора. Локальные перегревы поверхности катализатора могут приводить к необратимой дезактивации катализатора. Данное замечание следует воспринимать как рекомендацию на будущее.
- 9) В разделе 5.3 рассматривается моделирование кинетики. По данному разделу возник вопрос – в схеме 5.6 предусматривается маршрут образования этилена и пропилена из полиметилбензолов (это созвучно с вопросом №6), но в схеме на рис.5.47 и таб. 5.13 этого маршрута нет. Требуется комментарии.

Вместе с тем, замечаний принципиального характера по диссертационной работе Долуды В.Ю. нет. Основные положения диссертации получили полное отражение в 34 публикациях, 19 из которых включены в международные реферативные базы данных Scopus и Web of Science и опубликованны в научных журналах из рекомендованного перечня ВАК Минобрнауки РФ, были получены два патента, работа апробирована на многочисленных научно-технических конференциях и симпозиумах.

Диссертация Долуды В.Ю. является завершённой научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на

основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений.

Полученные в диссертации данные могут быть рекомендованы к использованию на базе Химического факультета МГУ, Института органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, Института нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН, Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Самарского государственного технического университета, Новосибирского государственного университета, Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и в других исследовательских и образовательных организациях.

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. «О порядке присуждения ученых степеней», а Долуда Валентин Юрьевич бесспорно заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Диссертация заслушана и обсуждена на семинаре Отдела тонкого органического синтеза и возобновляемых источников энергии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» 2 августа 2019 г., протокол № 11.

Заместитель директора по научной работе
Института катализа СО РАН, д.х.н.



В.А. Яковлев

"2" августа 2019 г.