

ОТЗЫВ

официального оппонента д.т.н., проф. Ламберова Александра Адольфовича на диссертационную работу Алтынковича Евгения Олеговича «Цеолитсодержащие катализаторы превращения углеводородов С₄ в этилен и пропилен с регулируемой активностью в реакциях переноса водорода», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

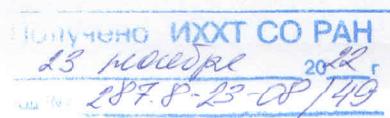
1. Актуальность темы диссертации

В последние десятилетия отмечается увеличение спроса на этилен и пропилен, а также ароматические углеводороды бензол-толуол-ксилольной фракции. Традиционно основными процессами для производства продуктов нефтехимии являются процессы каталитического крекинга, риформинга и пиролиза. Однако, каждый из указанных процессов имеют свои недостатки, что вынуждает нефтеперерабатывающие предприятия развивать альтернативные способы получения продуктов нефтехимии – крекинг легких углеводородных фракций, метатезис олефинов, дегидрирование пропана и т.д. В работе в качестве такого процесса предложено превращение углеводородов С₄ на цеолитсодержащих катализаторах. Главной сложностью альтернативных способов производства продуктов нефтехимии является поиск эффективного катализатора.

В связи с этим, диссертационная работа, Алтынковича Евгения Олеговича, посвященная изучению и разработке катализаторов с регулируемой активностью в реакциях переноса водорода, позволяющие получать олефины С₂-С₃ и ароматические углеводороды является актуальной и имеет важное практическое значение.

2. Новизна и достоверность основных выводов и результатов, полученных и сформулированных в работе

Впервые установлено, что модификация цеолита ZSM-5 соединениями фосфора, снижает его активность в реакциях переноса водорода, а щелочная обработка приводит к росту активности цеолита в указанной реакции. Установлено, что после обработки катализатора на основе цеолита H-ZSM-5 при 760 °C в среде



водяного пара уменьшаются его текстурные характеристики и образуются вторичные мезопоры. Модифицирование цеолита соединениями фосфора позволяет сохранить площадь поверхности и объем микропор на исходном уровне.

Подобраны оптимальный состав катализатора превращения бутан-бутиленовой фракции, включающий цеолит P-ZSM-5 с модулем 80 и 4% содержанием фосфора, оксид алюминия, бентонитовую глину. Оптимальными условиями процесса, позволяющие получить наибольший выход этилена и пропилена являются температура 590 °С и МСПС = 2,5 ч⁻¹.

Достоверность экспериментальных результатов определяется тем, что они получены с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, низкотемпературная адсорбция азота, температурно-программируемая десорбция аммиака, ЯМР MAS спектроскопия, газовая хроматография, хромато-масс-спектроскопия). Приведенные результаты хорошо воспроизводимы и согласуются с литературными данными.

Основные результаты исследования обсуждались на 8 конференциях различного уровня и были опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ. Также по результатам исследования получен 1 патент РФ.

3. Научная и практическая значимость работы

Научная ценность работы заключается в установлении влияния модифицирования цеолита ZSM-5 соединениями фосфора и щелочной обработки на активность катализатора в реакциях переноса водорода.

Значимость результатов с практической точки зрения заключается в создании подхода к разработке катализаторов с регулируемой активностью в реакциях переноса водорода. Катализатор на основе цеолита ZSM-5, модифицированного соединениями фосфора, может использоваться не только в процессе превращения бутан-бутиленовой фракции, но и в каталитическом крекинге легкого углеводородного сырья различного вида с целью повышения выхода легких олефинов. Катализатор на основе цеолита ZSM-5, обработанный щелочью, имеет перспективу использования в качестве добавки к катализаторам крекинга, позволяющей повысить выход толуол-ксилольной фракции.

4. Оценка содержания диссертации

Текст диссертация изложен на 137 страницах, состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, список литературы из 159 наименований работ отечественных и зарубежных авторов. В основном тексте содержится 40 рисунков и 23 таблицы.

Во введении дано обоснование актуальности, новизны и практической значимости диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе представлен анализ научной литературы, касающейся основных и альтернативных процессов получения легких олефинов и ароматических углеводородов из алифатических спиртов и углеводородных фракций С₄. Приведены возможные механизмы превращения низкомолекулярных алифатических спиртов, бутанов и бутенов на цеолитсодержащих катализаторах. Рассмотрена возможность применения ряда цеолитов (ZSM-5, Y, морденит, феррьеит) для превращения легких углеводородных фракций, а также особенность их структуры, оказывающая влияние на распределение получаемых продуктов. Уделено внимание модифицированию цеолитов различными элементами.

Во второй главе описаны способы модификации цеолитов соединениями фосфора и гидроксидом натрия для изменения их селективности в образовании легких олефинов и ароматических углеводородов бензол-толуол-ксилольной фракции; методика приготовления образцов катализаторов; исследования физико-химических свойств разработанных цеолитов и катализаторов; методика проведения каталитических испытаний и анализа получаемых продуктов.

В третьей главе проведено исследование физико-химических свойств цеолитов ZSM-5, модифицированных соединениями фосфора и гидроксидом натрия. Получены результаты влияния модификации на химический состав цеолитов; кислотные и текстурные характеристики; координацию атомов алюминия и кремния.

В четвертой главе получены результаты влияния модификации цеолита ZSM-5 соединениями фосфора и гидроксидом натрия на протекание реакций переноса водорода при превращении 3-метилбутанола-1. Предложена обобщенная схема превращения алифатических спиртов С₂-С₅ и углеводородных фракций С₄. Для разработки катализатора превращения бутан-бутиленовой фракции было изучено влияние модуля цеолита, присутствие соединений фосфора в цеолите, влияние состава матрицы катализатора на выход этилена и пропилена. Также

подобраны оптимальные параметры процесса – температура и массовая скорость подачи сырья.

При ознакомлении с результатами исследований возникли некоторые вопросы и замечания.

1. В табл. 7 (стр. 34) написано, что цеолит Y используется редко, но это наиболее многотоннажный цеолит, который сегодня используется в нефтехимии и нефтепереработки.
2. Судить по изотерме адсорбции по количеству «дополнительных мезопор» (стр. 70, рис. 17) достаточно проблематично, а распределение пор не представлено. Это может быть пористая система фосфата или оксида алюминия.
3. Паровая обработка модифицированных фосфором цеолитов как-то была использована для приготовления катализаторов? Обоснование этой использованной операции также не приводится.
4. Абсолютно не понятно, как произошло «повышение содержания алюминия от 4,59 до 13,82%» при обработке щелочью (стр. 80). На стр. 86 говорится об удалении неструктурного алюминия.
5. Заключение об удалении кремния при обработке щелочью (стр. 85) весьма сомнительно, так как из ^{29}Si ЯМР это не следует, анализ на SiO_2 (табл. 15) представлен не точно, данные РФА отсутствуют.
6. Рассуждения о кислотности матриц (стр. 109) не подтверждены экспериментальным материалом или ссылкой на литературу.

Высказанные замечания не снижают ценности диссертационной работы, представляющие собой законченное научное исследование. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы, опубликованные работы достаточно полно отражают ее основное содержание.

Материал, представленный в диссертации, изложен в доступной и ясной форме, структура работы выдержана по всему тексту. Исследование выполнено на хорошем экспериментальном и теоретическом уровне. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием ряда современных физико-химических методов анализа и каталитического оборудования.

Вышесказанное, позволяет считать, что диссертационная работа «Цеолитсодержащие катализаторы превращения углеводородов C_4 в этилен и

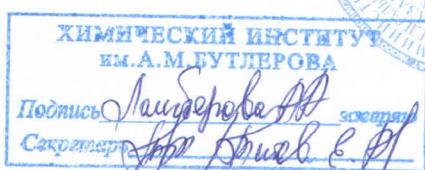
пропилен с регулируемой активностью в реакциях переноса водорода» полностью соответствует требованиям ВАК РФ п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. В ходе выполнения работы автором была решена важная задача по разработке катализаторов и добавок катализаторов крекинга нефтехимического направления. Использованный автором подход к модифицированию низкомодульных цеолитов соединениями фосфора позволяет получать цеолиты близкие по активности и селективности к высокомодульным цеолитам, которые не производятся в России в промышленном масштабе.

Таким образом, Алтынкович Евгений Олегович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник лаборатории сорбционных и каталитических процессов отдела физической химии, заместитель директора по связям с промышленностью и коммерциализации

Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», профессор, доктор технических наук (05.17.04 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ)



Ламберов Александр Адольфович

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Химический институт им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Тел.: +7(843) 233-73-46

Эл. почта: lamberov@list.ru