

Отзыв официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата химических наук Ефимова Андрея Владимировича

на тему: «Деактивация цеолитных катализаторов структурного типа MFI в

ходе олигомеризации бутиленов»

по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Актуальность темы диссертации

Ужесточение экологических характеристик к моторным топливам вызывает дальнейший интерес к развитию альтернативных процессов получения октанообразующих компонентов. Среди таких способов, олигомеризация легких алкенов остается одним из наиболее привлекательных и хорошо освоенных промышленных процессов получения высокооктанового компонента автомобильных бензинов – олигомеризата или полимербензина, состоящего из нормальных и изо-алканов, ароматических углеводородов и олефинов. Дальнейшее углубление нефтепереработки, а также развитие газо- и нефтехимических производств, в частности установок каталитического крекинга, пиролиза, Фишера-Тропша и др. приведут к расширению богатых алкенами углеводородных фракций, а значит станут драйвером для дальнейшей эволюции процессов олигомеризации.

Несмотря на почти 100 летнюю историю развития процесса гетерофазной олигомеризации C₃-C₄, поиск новых катализаторов и их совершенствование находятся в фокусе внимания как ученых, так и промышленных компаний. Сегодня цеолиты относятся к числу наиболее перспективных катализаторов олигомеризации легких алкенов в компоненты моторных топлив, а ведущие западные компании (ExxonMobil, ConocoPhillips, UOP и др.) продолжают заниматься разработками данных процессов. Определенные успехи цеолитного процесса были достигнуты за последние десятилетия и отечественными компаниями (Олкат, САПР-Нефтехим, ВНИИОСНК и др.). По сравнению с катализаторами на основе

фосфорной кислоты, катионнообменными смолами и алюмосиликатами, при проведении процесса на цеолитах требуются более высокая температура и высокое давление, положительно оказывающие влияние на скорость процесса. Однако при высокой температуре начинают протекать побочные реакции крекинга, ароматизации, перераспределения водорода, поликонденсации и коксообразования, что приводит к дезактивации катализатора и сокращению эксплуатационного цикла.

Вышесказанное определяет безусловную актуальность представленной диссертации Ефимова А.В., направленной на решение задач по изучению способов подавления ускоренной дезактивации цеолитов структурного типа MFI и разработке нового эффективного катализатора олигомеризации бутиленов.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов

Научная новизна работы не вызывает сомнений. Результаты диссертации и научные положения, выносимые на защиту, являются новыми и оригинальными, обоснованы экспериментальными данными и теоретическими представлениями. Необходимо отметить следующие принципиальные моменты, свидетельствующие о новизне выполненных исследований.

Впервые разработан подход, позволяющий оценивать устойчивость к дезактивации исследованного типа катализаторов благодаря формированию кокса только одного, полиароматического, типа.

Впервые установлено, что стабильность работы катализатора олигомеризации олефинов зависит от концентрации кислотных центров на внешней поверхности цеолитных кристаллов.

Автором предложен оригинальный способ синтеза композитного цеолитного катализатора, устойчивого к дезактивации в реакции олигомеризации за счёт инертной силикалитной оболочки, а также

совокупность приемов (водяная обработка, силикатный и металлический модификаторы), позволившие создать более эффективный катализатор олигомеризации.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений

Научные положения, выводы и рекомендации, представленные в диссертации Ефимова А.В. в целом достоверны и соответствуют полученным результатам. Выбор объектов и цели исследования обоснованы, логичны и своевременны, что следует из анализа большинства доступных литературных источников, посвященных изучению процесса олигомеризации и катализаторов для его реализации, структуры и типа цеолитов, их модифицирования для повышения эффективности процесса. Основные положения, выносимые на защиту, и выводы диссертационной работы основаны на конкретном и достаточном материале, полученном с применением экспериментальных и современных физико-химических методов исследования, аргументированы, следуют из обобщения полученных результатов, находятся в согласии с современными научными положениями гетерогенного катализа.

Достоверность представленных в диссертации результатов обусловлена надежностью использованных экспериментальных методов (азотной порометрии, рентгенофазовый анализ, элементный анализ, ТПД аммиак, ИК-спектроскопия адсорбированных молекул-зондов, ДТА-ТГА), их согласованностью между собой и результатами каталитических экспериментов на различных по объему и загрузкам катализаторов реакторах.

Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики

Научная значимость результатов исследования заключается в разработке методологических подходов к тестированию катализаторов олигомеризации

на основе цеолитов и создании способа получения нового эффективного промышленного катализатора.

Практическая значимость результатов диссертации тоже очевидна – создан и внедрён новый катализатор олигомеризации, позволяющий увеличить по сравнению с промышленным аналогом межрегенерационный пробег более чем в два раза, а выход целевых продуктов – на 35 %. Полученные в работе закономерности обработки и модифицирования цеолитов будут полезны при совершенствовании других промышленных катализаторов, содержащих цеолит MFI.

Общая характеристика диссертационной работы

Содержание отдельных глав, диссертации в целом и автореферата изложено четко и последовательно. Существенных недостатков общего характера, которые могли бы значительно изменить или опровергнуть представленные автором результаты, характер их обсуждения, корректность выводов и научных положений, в диссертации не обнаружено.

Несмотря на то, что в тексте диссертации встречается некоторое количество опечаток, качество оформления работы следует признать довольно хорошим. Представлялось бы целесообразным в литературном обзоре посвятить раздел механизмам модифицирования цеолитов переходными и редкоземельными металлами, а также практическими данными реализации процесса олигомеризация отечественными разработчиками, первое позволило бы обосновать выбор модификатора (Ga) в промышленном катализаторе, а второе, оценить уровень и место разработки среди промышленных аналогов.

К числу других замечаний и пожеланий частного и дискуссионного характера в работе можно отнести следующие:

1. Экспериментальная часть. Не указан объем или масса загрузки катализаторов и исследовалась ли область протекания реакции на

установке УЛКат-1 (кинетическая, диффузионная, смешанная).
Какая проводилась пропоподготовка отработанных катализаторов перед проведением физико-химических анализов?

2. Почему детально не исследовались отработанные образцы катализаторов? Возможно, сопоставление данных по порометрии, количестве и распределении кислотных центров в свежих и отработанных катализаторах позволили бы яснее проследить взаимосвязь между составом и устойчивостью цеолитов.
3. Обработка водяным паром оказывала существенное влияние на характеристики цеолитов и каталитические свойства, почему в работе не уделено более системное внимание влиянию условий парообработки?
4. Почему падение конверсии на образце H-MFI-40 (рис. 3.6) кратно выше, чем у близкого по силикатному модулю лабораторного образца H-MFI-45 (табл.3.3) и отличается от образца H-MFI-40 (табл. 3.5)? Хотелось бы увидеть общую закономерность или попытку автора сопоставить характеристики всех изученных в работе цеолитов с их каталитическими свойствами.
5. Табл. 3.11, указанные нормируемые значения физико-химических показателей олигомеризата по ТУ 38.401-58-248-99 приведены как строго зафиксированные, без критериев «не более» или «не менее», препятствующих сравнению с результатами экспериментального образца.
6. Вопросы регенерации катализатора остались вне рамок диссертационного исследования. Насколько используемые новые подходы могут оказывать эффект на процедуру выжига кокса и повторное использование катализаторов?

Приведенные выше замечания не имеют принципиального характера и не могут повлиять на положительную оценку работы в целом.

Диссертационная работа оставляет приятное впечатление, достаточно компактна, содержит необходимую для всестороннего анализа информацию.

Содержание автореферата в целом соответствует содержанию диссертационной работы и адекватно отражает полученные результаты и основные положения, выносимые на защиту.

Основные результаты диссертации опубликованы в 3-х статьях, индексируемых в Web of Science и Scopus, 4-х патентах, а также в тезисах 3 международных и российских конференциях.

Тема и содержание диссертационной работы Ефимова А.В. соответствуют специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ» по химическим наукам и свидетельствует о том, что её автор владеет как экспериментальными, так и теоретическими методами изучения катализа на уровне соответствующем ученой степени кандидата химических наук.

Заключение

Рассматриваемая диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему создания устойчивых к дезактивации катализаторов олигомеризации бутиленов на основе модифицированных цеолитов структурного типа MFI.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Ефимов Андрей Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент

Доктор химических наук,

Заместитель генерального директора по науке

Акционерного общества «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»

Никульшин Павел Анатольевич

02.00.15 – Кинетика и катализ

02.00.13 – Нефтехимия

30 ноября 2022 года

111116, Москва, ул. Авиамоторная, 6, стр. 2

АО «ВНИИ НП», дирекция

Тел. (495)7874887

e-mail: nikulshinpa@vniinp.ru

Подпись П.А. Никульшина заверяю:

Начальник отдела по персоналу и социальным программам

Акционерного общества «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»



И.Н. Воеводина