

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Егоровой Светланы Робертовны «Физико-химические основы синтеза микросферических алюмооксидных носителей в гидротермальных условиях для катализаторов кипящего слоя», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 - «кинетика и катализ».

1. Актуальность выбранной темы

Реакторы с кипящим слоем катализатора используются в таких крупнотоннажных процессах, как каталитический крекинг, гидрокрекинг, в процессах дегидрирования парафинов, окисления органических веществ и др. При этом к катализаторам, работающим в режиме кипящего слоя, предъявляется ряд специфических требований, такие как механическая прочность, возможность его получения в виде сферических гранул малых размеров (микросфер), устойчивость к истиранию, низкая абразивная активность по отношению к стенкам реактора. Выполнение этих требований, применительно к нанесенным катализаторам, определяется, прежде всего, природой носителя катализатора. Важными также являются свойства поверхности носителя, которая не должна содержать активных центров, способствующих протеканию побочных реакций и/или снижающих каталитические свойства активного компонента.

Что касается крупнотоннажных процессов дегидрирования низших парафинов в олефины, широкое применение в этих процессах находят катализаторы на алюмооксидных носителях. Основным сырьем для получения микросферических алюмооксидных носителей является гиббсит, который перерабатывается в соответствующие носители по технологиям переосаждения, термохимической активации. Носители, получаемые по технологии переосаждения, отличаются низкой абразивной активностью, но недостаточной прочностью. Продукты, получаемые по технологии термохимической активации, характеризуются высокой абразивной активностью и низкой термической стабильностью. Автор диссертационной работы поставил перед собой цель изучить возможность получения алюмооксидных носителей из гиббсита по технологии, включающей термическое разложение агломератов гиббсита и гидротермальную обработку продуктов термического разложения, предполагая, что открывающиеся направления варьирования условий, как на первой, так и на второй стадии, делают возможным направленное регулирование свойств микросферического алюмооксидного носителя, отвечающего необходимым для

условий конкретного промышленного процесса требованиям прочности и термической стабильности, наряду с низкими абразивной способностью и склонностью к катализу побочных реакций.

2. Обоснованность научных положений и выводов

Результаты диссертационной работы Егоровой С.Р., научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечена их воспроизводимостью, использованием современных физико-химических методов исследования и оборудования, обоснованием и сопоставлением полученных результатов с данными, представленными в научной и патентной литературе. В результаты выполненного исследования разработаны научные принципы технологии синтеза микросферических алюмооксидных носителей для катализаторов дегидрирования в кипящем слое, основанной на гидротермальной обработке продуктов термического разложения гиббсита. По результатам проведенных Егоровой С.Р. исследований разработаны алюмооксидные носители, обладающие необходимым набором специфических свойств (высокой прочностью, низкой абразивной активностью, высокой термической стабильностью, низкой кислотностью поверхности), и на их основе созданы катализаторы дегидрирования, показавшие высокую эффективность в реакциях дегидрирования изобутана и изопентана, как на лабораторном уровне, так и на стадии опытно-промышленных испытаний.

3. Новизна полученных результатов

В ходе выполнения диссертационного исследования Егоровой С.Р. впервые получены следующие результаты:

Предложен способ получения микросферических носителей на основе оксидов алюминия, основанный на термическом разложении гиббсита и последующей гидротермальной обработке продуктов термического разложения, отличающийся возможностью направленного регулирования таких характеристик носителя, как фазовый состав, термическая стабильность, прочность, абразивная способность и др.

Подробно изучена стадия термического разложения агломератов гиббсита, для продуктов разложения установлена зависимость характеристик пористости и величины удельной поверхности, устойчивости к истиранию от длительности стадии термического разложения и температуры процесса. На основе анализа фазового состава продуктов разложения предложен метод расчета и определены коэффициенты, учитывающие вклад отдельных фаз (γ - Al_2O_3 , χ - Al_2O_3 , крупнокристаллический бемит, мелкокристаллический бемит) в величину удельной поверхности продукта

термического разложения. Установлено, что составляющие фазы распределены по агломератам продуктов термического разложения неравномерно: в ядре агломерата формируется мелкокристаллический бемит, его окружает слой крупнокристаллического бемита, а поверхность агломерата сформирована преимущественно фазой χ - Al_2O_3 .

Установлен факт образования при гидротермальной обработке продуктов термического разложения гиббсита агломератов, содержащих бемит трех типов: крупнокристаллического, формирующего каркас агломерата, кристаллов чешуйчатой формы внутри агломерата, кристаллов в виде ромбов и параллелепипедов на периферии, причем основной вклад в систему образования пор вносят именно кристаллы чешуйчатого бемита. Доказана связь повышения такого показателя, как устойчивость к истиранию, с наличием кристаллизационных связей между чешуйчатым и крупнокристаллическим бемитом. Установлено влияние pH среды на характеристики пористой системы: так для гиббсита и χ - Al_2O_3 характерно (в условиях гидротермальной обработки в щелочной среде) формирование замкнутых мезопор диаметром 4 нм и менее, вскрывающихся при последующем прокаливании, что приводит к росту удельной поверхности алюмооксидного носителя в 3-7 раз.

Детально изучены кислотные свойства поверхности алюмооксидного носителя. Установлено, что основной вклад в концентрацию кислотных центров (КЦ) носителя со структурой γ - Al_2O_3 , вносит сопутствующая фаза χ - Al_2O_3 , влияние этой фазы становится значительным при содержании выше 4,5% масс. и приводит к увеличению общего количества КЦ в 2,4 раза, а концентрации сильных КЦ в 5-9 раз.

В рамках разработанной технологии решена задача по получению фазовооднородного γ - Al_2O_3 путем гидротермальной обработки γ - Al_2O_3 , содержащего рентгеноаморфный продукт, с последующим прокаливанием образующегося бемита. Полученный носитель хорошо себя зарекомендовал в катализаторах скелетной изомеризации н-бутенов.

4. Практическая значимость работы.

Разработанная автором технология получения бемитных и алюмооксидных носителей получила практическое воплощение на АО «Химический завод им. Л. Я. Карпова» (г. Менделеевск), где было создано производство производительностью 1000 т в год, а на ПАО «Нижекамскнефтехим» (г. Нижнекамск) было создано производство мощностью 2000 т в год. На основе данных носителей были наработаны опытно-промышленные партии алюмохромовых катализаторов, которые показали улучшенные,

по сравнению с традиционными катализаторами, показатели в процессе дегидрирования изобутана (снизился перепад температуры между верхней и нижней частями реактора на 33,5 С, выход изобутилена вырос на 1,5-2,0 %, и устойчиво держался на уровне 33-37%, выход продуктов крекинга снизился на 0,5-1,0 %, увеличился межремонтный пробег реактора и снизился расход катализатора с 30 до 6 – 12 кг на тонну продукта). При дегидрировании изопентана выход метилбутенов устойчиво составлял около 30%, расход катализатора снизился с 20 до 4-8 кг на тонну продукта.

Материал, представленный в диссертационной работе, представляет интерес для специалистов, работающих в области физической химии и катализа, а её результаты могут быть использованы в работах, проводимых в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Институте нефтехимии и катализа РАН, Институте нефтехимического синтеза РАН, Институте проблем переработки углеводородов СО РАН, Московском государственном университете, Национальном исследовательском Новосибирском государственном университете, Национальном исследовательском Томском политехническом университете, исследовательских центрах промышленных предприятий.

5. Оценка содержания диссертации.

Диссертационная работа Егоровой С.Р. изложена на 393 страницах, состоит из шести глав, содержит 149 рисунков, 56 таблиц, библиографический список из 310 источников и приложения.

Работа изложена в доступной форме, выбранная структура работы выдержана по всему тексту. Основные результаты диссертации опубликованы в 35 работах, в числе которых 6 публикаций в зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых в международных библиометрических базах Web of Science и Scopus, 29 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора наук. По теме диссертационной работы получено 4 патента РФ. Опубликованные работы и автореферат диссертации правильно и полно отражают её содержание.

При прочтении диссертационной работы Егоровой С. Р. возник ряд вопросов и замечаний:

А. По изложению научных вопросов:

1. На стр. 21 диссертации автор приводит расчет величины теоретического удельного объема пор продукта термического разложения гиббсита, содержащего фазы

χ - Al_2O_3 , бемита, γ - Al_2O_3 и сообщает «...величина теоретического удельного объема пор...составит 0,27 см³/г при формировании смеси бемита и χ - Al_2O_3 и 0,33 см³/г - χ - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 . Хотелось бы знать, какое соотношение фаз было положено в основу этого расчета?

2. На стр. 37 диссертации автор упоминает о «...экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что при фазовом превращении гиббсита марки ГД 00 формируются бемит и χ - Al_2O_3 в массовом соотношении ~ 1:1? О каких экспериментальных данных идет речь и как они соотносятся с теорией? Там же, на стр. 37, автор пишет «...Бемит с крупными кристаллами мы относим к крупнокристаллическому (Бм), а с меньшим размером – к мелкокристаллическому (МБм)...». Следовало бы сопроводить эту фразу указанием на размер (интервал размеров) частиц, служащий пороговым для отнесения к одной, либо другой фазе.

3. На стр. 41 диссертации автор приводит информацию о трех математических моделях, используемых для описания химических реакций твердых тел, однако в дальнейшем автор использует только одну модель – уравнение Авраами – Ерофеева – Колмогорова. Чем был обусловлен выбор именно этой модели?

4. На стр. 52 диссертации автор сообщает о размерах «...ОКР мелкокристаллического бемита...», рассчитанных «...исходя из вклада каждого из образующихся бемитов в величину ОКР...». Каким образом рассчитывались вклады двух форм бемита в результирующую величину ОКР?

5. Почему автором выбрано (стр. 89) именно три варианта оптимальных условий термического разложения агломератов гиббсита?

6. Диаграммы 1 и 2 на рис. 2.6 (стр. 98) отличаются, хотя автор относит их к одной фазе – бемиту. Автору следовало бы дать пояснение этому факту.

7. Интересно услышать мнение автора, почему при разложении гиббсита в условиях термической обработки происходит рост двумерных зародышей бемита, а при разложении в условиях гидротермальной обработки растут трехмерные зародыши (стр. 110)?

8. Вопрос по схеме регулирования свойств бемитного и алюмооксидных носителей (рис. 3.15, стр. 243). Зачем на стадии термической обработки выделять 4 типа носителя, если на последующей стадии ГТО вариabельность снижается до двух продуктов?

Б. По оформлению текста диссертации:

1. По тексту диссертации встречаются ошибки и опечатки, например, на стр. 35 (в продолжении таблицы 1.5), стр. 36 (на рисунке 1.5), стр. 56 (пропущено слово), стр. 59 (на рисунке 1.17), стр. 80, стр. 86 и 88 (представлены два рисунка с одним номером), стр. 96 (пропущено слово), стр. 105 (опечатка в описании эффектов), стр. 242 (пропущено слово), стр. 288 (в таблице 4.12 дважды упомянут катализатор К-6).

2. Какую разницу закладывает автор в определение терминов «коалесценция пор» и «коалесцентное спекание пор»?

3. Как количественно рассчитывается величина абразивной активности?

Представленные выше замечания не затрагивают сути и выводов диссертационной работы.

Квалификационное заключение на диссертационную работу. Содержание рассматриваемой диссертационной работы соответствует предметной области, определенной паспортом ВАК при Минобрнауки РФ, научной специальности 02.00.15 – «кинетика и катализ», пункту 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 пункту 8 «Разработка новых и усовершенствование существующих каталитических процессов и технологий. Макрокинетика. Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов. Нестационарные химические процессы».

В целом, диссертационная работа Егоровой С. Р. «Физико-химические основы синтеза микросферических алюмооксидных носителей в гидротермальных условиях для катализаторов кипящего слоя» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная научная проблема, связанная с разработкой физико-химических основ синтеза алюмооксидных носителей для катализаторов крупнотоннажных процессов дегидрирования парафинов путем гидротермальной обработки продуктов термического разложения гиббсита с регулируемыми свойствами. В работе представлены научно-обоснованные технологические решения, реализация которых на практике в виде промышленных производств, созданных на базе АО «Химический завод им. Л.Я. Карпова» (г. Менделеевск) и ПАО «Нижнекамскнефтехим» (г. Нижнекамск) вносит значительный вклад в развитие страны. Исследование выполнено на современном экспериментальном и

теоретическом уровне. По критериям актуальности, научной новизны и практической значимости работа отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК. Диссертационная работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор – Егорова Светлана Робертовна – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.15. – «кинетика и катализ».

Отзыв составил

Доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии наук, научный руководитель Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук

 Владимир Александрович Лихолобов

Адрес: 644040, г. Омск, Нефтезаводская, д.54

Тел.: +7 (3812) 67 26 16, www. ihcp.ru, e-mail: val@ihcp.ru

«15» мая 2018 г.

Подпись заверяю
Ученый секретарь, к.х.н.
Сайфулина Л.Ф.
«15» мая 2018 г.



Вход. № 05-5394
« 50 » 05 2018 г.
подпись 