

Отзыв

на автореферат диссертации Егоровой Светланы Робертовны
«Физико-химические основы синтеза микросферических алюмооксидных носителей в
гидротермальных условиях для катализаторов кипящего слоя»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ

Известные крупнотоннажные нефтехимические процессы дегидрирования низших парафинов (изобутан, изопентан) основаны на использовании микросферических катализаторов кипящего слоя. В частности, на предприятиях РФ применялся катализатор ИМ-2201, получаемый методом распылительной сушки катализаторной суспензии.

Промышленные технологии производства катализаторов кипящего слоя различны. Один из способов их производства основан на получении микросферического алюмооксидного носителя методом термохимической или центробежно-термической активации гиббсита в неравновесных условиях. Технологии направлены на получение агломератов химически активированного оксида алюминия с высокой удельной поверхностью устойчивых к истиранию в кипящем слое. Однако, в условиях термического разложения агломератов гиббсита в стационарных условиях возможно получение смесей гидроксидов и оксидов алюминия. Полученные агломераты, не смотря на сохранение формы, обладают низкими показателями прочности и термической стабильности.

В связи с этим, изучение закономерностей формирования бемитных и алюмооксидных носителей, полученных гидротермальной обработкой продуктов термического разложения гиббсита имеет научный и практический интерес. Представленная диссертационная работа Егоровой С.Р. посвящена детальному исследованию физико-химических основ синтеза алюмосиликатных катализаторов и содержит инструменты позволяющие управлять процессом синтеза каталитических систем кипящего слоя.

Научная новизна диссертационной работы Егоровой С.Р. состоит в детальном исследовании физико-химических основ синтеза микросферических алюмооксидных носителей, полученных термическим разложением гиббсита. При этом автором были разработаны способы направленного регулирования свойств микросферических алюмооксидных носителей, в частности, их состав, структурные и физико-механические характеристики.

Автором подробно изучен процесс термического разложения агломератов гиббсита с размерами частиц 40÷180 мкм в широком интервале температур 200÷500°C, изучены кинетические характеристики образования различных фаз в продукте разложения, таких как χ -Al₂O₃, крупнокристаллический и мелкокристаллический бемиты, γ -Al₂O₃. Подробно изучено влияние температуры на характер формирования мезо- и макоропор, определены их размеры. Детально было исследовано образование фазы мелкокристаллического бемита в продуктах термического разложения гиббсита, определены условия формирования и доказан механизм ее образования. Используя различные методы физико-химического анализа, были определены влияние температуры на удельную поверхность полученных образцов, объем пор. Автором были рассчитаны коэффициенты, учитывающие величину поверхности, которая обеспечивается единицей массы образующихся соединений алюминия, позволяющие рассчитать с высокой точностью величину поверхности при известном фазовом составе продуктов разложения гиббсита.

Особое внимание Егорова С.Р. уделяет изучению влияния условий термического разложения гиббсита на такую характеристику катализаторов кипящего слоя как устойчивость к истиранию. Исходя из полученных результатов, Егоровой С.Р. были определены оптимальные условия термического разложения гиббсита, приводящие к

полному его разложению и получению образцов бемита и оксида алюминия с наибольшей устойчивостью к истиранию в кипящем слое.

Следующий этап работы заключался в изучении закономерностей кристаллизации индивидуальных компонентов продукта термического разложения гиббсита при гидротермальной обработке. Автором было подробно изучено влияние условий гидротермальной обработки гиббсита и продуктов его термического разложения, χ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 в широком интервале температур, кислотности среды на такие характеристики получаемого бемита как, размеры кристаллов, удельная поверхность, размеры и формы кристаллов, определены кинетические параметры его образования.

На основании полученных кинетических данных подтверждено, что рост кристаллов бемита при гидротермальной обработке гиббсита имеет трехмерный характер с образованием кристаллов имеющих форму ромбов и параллелепипедов. При этом, не смотря на быстрый рост кристаллов бемита, образующиеся агломераты не имеют прочных связей. Это приводит к тому что, получаемые таким образом микросферические носители имеют низкую устойчивость к истиранию и не позволяет использовать продукт гидротермальной обработки гиббсита на практике.

При изучении закономерностей гидротермальной обработки индивидуальной χ - Al_2O_3 было показано, что основными продуктами являются гиббсит и бемит. Показано, что образование кристаллов гиббсита и бемита образуются одновременно и параллельными маршрутами. Автором была выявлена зависимость размеров морфологии и размеров кристаллов образующегося бемита и удельной поверхности образующихся частиц от щелочности суспензии, продолжительности и температуры гидротермальной обработки. Аналогичные закономерности были получены при изучении гидротермальной обработки γ - Al_2O_3 .

Следующим этапом стало изучение влияния гидротермальной обработки продуктов термического разложения гиббсита. Показано, что основным продуктом такой обработки является крупнокристаллический бемит. Определен механизм образования крупных кристаллов бемита, который заключается в процессе растворения-осаждения оксидов алюминия. Было показано, что образование крупнокристаллического бемита приводит к получению агломератов повышенной прочности и пониженной абразивной активностью.

Автором было показано, что термическая обработка бемитного носителя до температуры 1100°C приводит к уменьшению размеров агломератов двухступенчато: в интервале температур $600\div 800^\circ\text{C}$ за счет скопления кристаллов вдоль соприкасающихся плоскостей (1 этап) и при температуре $900\div 1100^\circ\text{C}$ за счет спекания пор носителя (2 этап). Определено, что степень усадки сильно зависит от фазового состава исходного носителя и изменяется в интервале $15\div 25\%$.

Также установлено, что устойчивость к истиранию при термической обработке бемитного носителя также сильно зависит от фазового состава. В зависимости от исходного соотношения различных фаз оксида алюминия степень устойчивости к истиранию уменьшается на величину от 3 до 25%. Автором установлено, что кислотность поверхности бемитных носителей и ее изменение также зависит от исходного соотношения различных фаз оксида алюминия и температуры обработки носителя.

Результаты проведенных исследований физико-химических основ синтеза алюмооксидных носителей положены в основу разработанной технологии получения хромсодержащих микросферических катализаторов дегидрирования изобутана и изопентана.

В рамках данной работы по разработке катализатора дегидрирования изобутана автором были приготовлены образцы катализаторов с содержанием хрома от 6,6 до 14,5%. Сравнение физических свойств приготовленных образцов показывает, что при увеличении

содержания хрома падает удельная поверхность, уменьшается объем пор, падают сила и количество кислотных центров.

Испытания полученных катализаторов проводили в стационарном и кипящем слое при температуре 570°C. Наибольший выход изобутилена и низкий выход продуктов крекинга наблюдался у образцов катализатора с содержанием хрома в пределах 9,5÷12,5%. Применение этих катализаторов позволило достичь селективности по изобутилену 92÷93%, выход изобутилена на пропущенный изобутан составил 49÷51%.

Наиболее важной составляющей представленной работы является непосредственное участие автора в организации производства опытных партий катализаторов, проведение опытно-промышленных испытаний катализаторов и создании постоянно действующего производства катализатора КДИ.

Опытно-промышленные испытания, проведенные на ПАО «Нижнекамскнефтехим» показали, что при использовании разработанного автором катализатора КДИ в реакторе снизился перепад температуры на 33,5°C, выход изобутилена возрос на 1,5÷2,0%, селективность возросла на 5,4%, снизился выход продуктов крекинга на 0,5÷0,8%, уменьшился расход катализатора с 30 до 6÷11 кг. При испытании катализатора КДИ-М выход изобутилена возрос на 3÷4%, выход продуктов крекинга снизился на 1%, увеличился межремонтный пробег реактора с 270 до 400 суток.

Аналогичные опытно-промышленные испытания были проведены на установке дегидрирования изопентана, которые показали, что выход изоамиленов стал выше на 2%, снизился расход катализатора с 20 до 4÷8 кг/т.

В настоящее время разработанный катализатор КДИ-М успешно используется на действующих блоках дегидрирования изобутана и изопентана.

В целом работа выполнена на высоком уровне, с привлечением современных методов анализа, автор демонстрирует способность ставить практические задачи, решать их самостоятельно, грамотно интерпретировать результаты экспериментов. Диссертационная работа представляет собой законченное исследование и по своей актуальности, содержанию, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, а ее автор Егорова Светлана Робертовна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ.

Заместитель главного инженера
по науке и развитию
ПАО «Казаньоргсинтез»
д.т.н., профессор



Сафин Дамир Хасанович

13.06.2018 г.

Почтовый адрес: 420051, Российская Федерация, Республика Татарстан
г. Казань, ул. Беломорская, д. 101, ПАО «Казаньоргсинтез»

Тел.: 8 (843) 533-99-47

Электронная почта: Safin_Damir@kos.ru

Подпись Сафина Дамира Хасановича заверяю

Руководитель аппарата Генерального директора
ПАО «Казаньоргсинтез»



Эбель А.О.

Вход. № 05-5416
«13» 06 2018 г.
подпись 