

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию

Гайдамаки Сергея Николаевича

**“Регенерация гетерогенных катализаторов озоном в среде
сверхкритического диоксида углерода”**
представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук
по специальности 02.00.13 — нефтехимия.

Известно, что все гетерогенные катализаторы крупномасштабных нефтехимических процессов дезактивируются в ходе их эксплуатации. Это происходит, чаще всего, в результате действия одной из двух причин: безвозвратной гибели каталитических центров и постепенной блокировки каталитических центров так называемыми «продуктами уплотнения», веществами, возникающими из исходного сырья в ходе его каталитической переработки. Второй вариант дезактивации потенциально обратим. Катализатор не гибнет безвозвратно и его можно очистить и реактивировать. В целом ряде случаев регенерация катализатора выглядит более предпочтительной как технологически, так и экономически по сравнению с заменой катализатора на свежий. Тем более, очень многие гетерогенные катализаторы включают в свой состав весьма дорогие металлы. Однако традиционная высокотемпературная регенерация, которая представляет собой окисление продуктов уплотнения молекулярным кислородом с последующей химической активацией, в конечном итоге приводит к потере активных центров катализатора и изменению носителя. Поэтому исследования в области регенерации катализаторов направленные на решение описанных выше проблем исключительно актуальны.

Рецензируемая работа Гайдамаки С.Н., выполненная на кафедре физической химии, является развитием сверхкритических флюидных технологий на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

Соискателем разработан метод низкотемпературной регенерации гетерогенных катализаторов, основанный на обработке закоксованных катализаторов концентрированным озоном, растворённым в сверхкритической среде диоксида углерода.

В основе работы лежит открытие научной группой под руководством академика РАН, профессора В.В. Лунина того факта, что в сверхкритическом диоксиде углерода озон устойчив к термическому распаду.

Диссертация изложена на 130 страницах, включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, выводы и приложения. Работа содержит 39 рисунков и 15 таблиц. Литературный обзор достаточно актуален, содержит 148 библиографических названия и позволяет получить представление о состоянии исследований в области применения изучаемых катализаторов, механизмах их дезактивации, методах анализа, а также традиционных и перспективных способах их регенерации.

В экспериментальной части синтез высококонцентрированного озона из чистого кислорода осуществляли по методике М. Григгса в статических условиях при температуре 77 К. Осуществлялось растворение озона в сверхкритической среде диоксида углерода. Применение озона в СК-СО₂ при температуре 50° С для регенерации дезактивированных продуктами уплотнения каталитических систем описано впервые.

Выводы в работе обеспечены применением современных инструментальных методов на высоком технологическом уровне. Степень содержания органических отложений на поверхности

неорганических носителей определяли методами элементного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии. Величину удельной поверхности изучаемых систем до и после проведения экспериментов определяли методом низкотемпературной десорбции азота. Для описания состояния активных центров использовались рентгеноструктурный анализ и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Продукты каталитической реакции анализировались методом хромато-масс-спектрометрии. Определено, что обработка образцов катализаторов смесью O_3 и $SK-CO_2$ приводит к снижению содержания в загрязнённом носителе органических отложений. Как следствие, восстанавливаются конверсия и селективность каталитического процесса. Соискателем определены оптимальные условия удаления продуктов уплотнения с платинорениевых катализаторов риформинга и палладиевых катализаторов гидродехлорирования.

С практической точки зрения, полученные данные могут в дальнейшем быть использованы при разработке промышленной установки регенерации различных катализаторов, в том числе, для которых высокотемпературные методики регенерации неприменимы.

Результаты работы будут интересны научным сотрудникам института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, а также Института нефтехимии и катализа РАН.

Материалы диссертации опубликованы в 11 печатных работах, из них 3 статьи в журналах из списка ВАК РФ, 3 статьи в сборниках трудов конференций, 5 тезисов докладов международных и российских научных конференций.

Автореферат, научные публикации, а также доложенные на научных конференциях материалы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Рецензируемая работа лишена серьёзных недостатков, тем не менее, можно сделать ряд замечаний:

1. Для осуществления восстановления катализаторов по новому методу, разработанному автором, требуется достижения давления от 15 до 18 МПа. Такое условие может сильно усложнить техническое исполнение процесса регенерации.

2. По-видимому, представленный новый метод регенерации гетерогенных катализаторов высококонцентрированным озоном не применим для катализаторов на основе углерода. Автор не упомянул данный факт. Хотелось бы увидеть исследования для катализаторов такого типа.

3. На странице 82, в предложении «О внешнем виде исходных экструдатов образцов I, II и III, а также их виде в размолотом состоянии....» слово «исходных» для обозначения внешнего вида образцов может ввести читателя в заблуждение, потому что в остальных случаях оно обозначает свежий катализатор.

4. В диссертационной работе в списке цитируемой литературы под номером 130 в слове «сверхкритическом» закралась опечатка. Так же самая опечатка присутствует и в автореферате на странице 23 при ссылке на тот же источник под номером 2.

Отмеченные недостатки и замечания не ставят под сомнение полученные в ней результаты и выводы. Диссертация Гайдамаки С.Н. представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему по низкотемпературному восстановлению гетерогенных катализаторов.

По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, обоснованности научных положений и выводов, достоверности и практической значимости полученных результатов представленная работа “Регенерация гетерогенных катализаторов озоном в среде сверхкритического диоксида углерода” удовлетворяет

всем требованиям п. 9 «Положение о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор, Гайдамака Сергей Николаевич, достоин присуждения искомой степени по специальности 02.00.13 — нефтехимия.

Доктор технических наук (05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), профессор


Капустин Владимир Михайлович

Должность:

Генеральный директор,
д.т.н., профессор

Наименование
организации:

ОАО «Научно-исследовательский
и проектный институт
нефтеперерабатывающей и
нефтехимической
промышленности».

Почтовый адрес:

105005, Москва, ул. Ф.Энгельса,
32, стр.1

Телефон:

+7-495-795-31-30

Адрес электронной
почты:

vnipineft@vnipineft.ru,
VMKapustin@rambler.ru

9 октября 2015 г.

Подпись Капустина В.М. заверяю:


ЗАМ. НАЧАЛЬНИКА ОТДЕЛА
ПО РАБОТЕ С ПЕРСОНАЛОМ
А.С. КОНОВАЛОВА