

## 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.

Рецензируемая работа выполнена на кафедре физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Цель диссертационной работы Гайдамаки С.Н. состояла в разработке нового метода «мягкой» низкотемпературной регенерации дорогостоящих катализаторов нефтеперерабатывающей и химической промышленности, дезактивированных трудноудаляемыми побочными продуктами целевого синтеза.

Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, списка литературы и приложений.

Во введении в полной мере раскрыта актуальность данного исследования, которая обусловлена тем, что традиционные высокотемпературные методы восстановления катализаторов приводят к нежелательным и необратимым изменениям в их структуре. Научная новизна состоит в совместном использовании высококонцентрированного озона как мощного окислителя «продуктов уплотнения» в процессах регенерации двух существенно разных гетерогенных платинорениевого и палладиевого катализаторов, а также сверхкритического диоксида углерода как специфического растворителя, стабилизирующего озон, и способного эффективно удалять возникающие в ходе окисления «осколки продуктов деструкции». Задачи поставлены лаконично и адекватно. Для своего исследования автор выбрал интересные, разноплановые катализаторы. Это платинорениевые катализаторы риформинга и палладиевые катализаторы гидродехлорирования.

Обзор литературы достаточно актуален, включает 148 ссылок, 35 из которых на научные работы последних 10 лет. Обзор посвящен изучаемым каталитическим процессам и механизмам дезактивации катализаторов. Платинорениевые катализаторы используются давно и достаточно известны. Автор показал группы целевых и побочных продуктов риформинга, описал влияние платины, рения и оксида алюминия на ход реакции. При описании палладиевых катализаторов автором была рассмотрена реакция гидродехлорирования. Эта реакция позволяет экологически безопасно перерабатывать хлорорганические соединения, которые использовались в качестве реагентов для органического синтеза, в том числе для смазочных масел и присадок к ним. Механизм реакции гидродехлорирования предполагает участие активных промежуточных частиц, карбенов. Но при этом процесс осложняется образованием непредельных соединений, которые являются главным источником продуктов уплотнения, откладывающихся на поверхности катализаторов. В обзоре рассмотрены методы исследования дезактивированных катализаторов и описаны различные способы их регенерации, среди которых интересным выглядит низкотемпературная плазмохимическая обработка. Подробно рассмотрены свойства озона как одного из сильнейших окислителей, а также сверхкритического диоксида углерода как экологически безопасного растворителя, способного растворять широкий спектр органических соединений и молекулярных газов. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертации.

В экспериментальной части, автор подробно представил новую методику регенерации гетерогенных катализаторов. Обработка состоит из синтеза высоконцентрированного озона, растворения его в диоксиде углерода, внесения полученной смеси в реактор с дезактивированным катализатором и доведение диоксида углерода, путем увеличения давления и температуры, до сверхкритического состояния. В обсуждении результатов в первой части исследования большое внимание уделяется поиску оптимальных условий удаления продуктов уплотнения с образцов. При обработке закоксованного,

отработавшего свой ресурс платинорениевого катализатора автор планомерно варьировал температуру, длительность обработки и количество озона, а методами спектроскопии комбинационного рассеяния, элементного анализа, термогравиметрии и масс-спектрометрии сравнивал характеристики обработанных образцов. Главным достижением этой части работы, является то, что в итоге удалось достичь достаточной температуры удаления продуктов уплотнения всего в 50° С.

Во второй части работы метод был применен для очистки образца катализатора той же марки, но извлеченного из действующего промышленного реактора нефтеперерабатывающего завода. Конверсия исходного реагента (н-гептана) на данном катализаторе, обработанном озоном в сверхкритическом CO<sub>2</sub>, выше на 20% по сравнению с конверсией достигаемой на свежем катализаторе. В заключительной части исследования на основании хромато-масс-спектрометрических анализов автор предположил, что для полноценного использования обработанного озоном катализатора может потребоваться дополнительная обработка хлорирующими и сульфорирующими реагентами для стабилизации его селективности, как это делается после высокотемпературного удаления продуктов уплотнения.

В третьей части исследований с палладиевым катализатором гидродехлорирования автор по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обнаружил, что применение нового метода наряду с удалением продуктов уплотнения так сильно окисляет палладий, что последующая обработка водородом в условиях проведения реакции не позволяет в полной мере восстановить активный металл. Тем не менее было найдено, что увеличение температуры при обработке водородом до 280° С и времени обработки до 1 часа позволяет решить эту проблему. Для сравнительной оценки эффективности дезактивированных образцов палладиевых катализаторов, восстановленных новым методом, автор применил расчет «числа оборотов реакции» и наглядно показал полное восстановление функций этих катализаторов.

В целом соискатель провёл большое систематическое исследование в области химии озона, сверхкритических флюидных технологий и катализа.

Полученные экспериментальные данные о регенерации гетерогенных катализаторов можно рекомендовать к рассмотрению в работе научно-исследовательских лабораторий Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН и Российского государственного университета нефти и газа имени И. М. Губкина.

Принципиальных недостатков в рецензируемой работе нет, однако необходимо сделать следующие замечания:

1. В описании актуальности работы автор указывает на высокие экономические затраты и негативное влияние высокотемпературной регенерации катализаторов на природу, полагая, что новый низкотемпературный метод их регенерации призван нивелировать эти недостатки. Однако известно, что производство озона не так дешево, а его высокие концентрации опасны для окружающей природы.

2. На странице № 59 диссертационной работы не указана марка газового хроматографа с масс-анализатором, на котором проводили идентификацию продуктов каталитической реакции методом хромато-масс-спектрометрии.

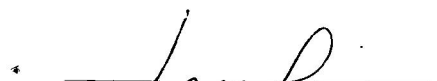
3. Форма кривых на графиках, описывающих содержание исходного реагента, четыреххлористого углерода, от времени в реакции гидродехлорирования на палладиевом катализаторе (рис. 24, 27, 29, 31) несколько не привычна. Обычно направление кривых увеличения исходного реагента в продуктах реакции, характеризующее снижение конверсии на графиках изображают снизу вверх, а в работе же значения процентного содержания  $CCl_4$  на оси ординат расположены в порядке уменьшения, что меняет направление кривых.

Высказанные замечания не меняют общего хорошего впечатления о работе. Диссертация Гайдамаки С.Н. представляет собой завершённое научное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном

уровне, и посвящено решению актуальной задачи регенерации гетерогенных катализаторов химической и нефтехимической промышленности.

На основании изложенного выше считаю, что диссертационная работа “Регенерация гетерогенных катализаторов озоном в среде сверхкритического диоксида углерода” по актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует всем требованиям п. 9 «Положения 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, заслуживает присуждения искомой степени по специальности 02.00.13 — нефтехимия.

Заместитель генерального директора  
ОАО "Всероссийский научно-исследовательский  
институт по переработке нефти",  
доктор технических наук по специальности  
05.17.07 – химическая технология топлива  
и высокоэнергетических веществ, профессор  
Адрес: 111116; г. Москва, Авиамоторная улица, 6.  
e-mail: [KhavkinVA@vniinp.ru](mailto:KhavkinVA@vniinp.ru)  
Тел: +7-495-787-48-87#1302



Хавкин В.А.

**7 октября 2015 г.**

Подпись доктора тех. наук, профессора Хавкина В.А.  
заверяю:

генеральный директор ОАО "ВНИИ НП", к.т.н.



Теляшев Р.Г.

