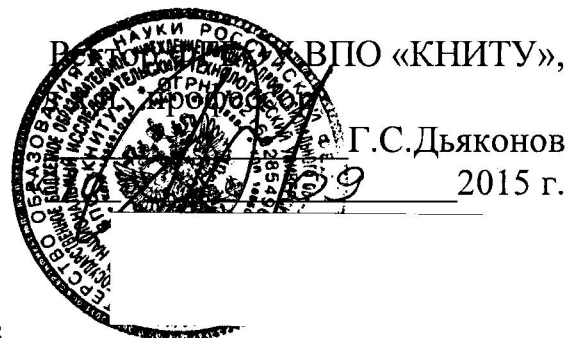


Утверждаю



ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе Гайдамаки С.Н. на тему: «Регенерация гетерогенных катализаторов озонем в среде сверхкритического диоксида углерода», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия.

Актуальность работы.

В промышленных технологиях переработки углеводородного сырья регламентом предусматривается стадия регенерации отработанных катализаторов. Это связано с нестабильностью, снижением эффективности каталитически активного компонента, используемых в этих процессах гетерогенных катализаторов.

Ключевыми факторами полноценного восстановления главных эксплуатационных показателей того или иного каталитического материала - его активности и селективности, являются сохранение химического и фазового состава катализатора, его структурных и текстурных характеристик, в первую очередь – природы и концентрации каталитически активных центров. Разработанные к настоящему времени методы удаления кокса с поверхности отработанных катализаторов в полной мере не удовлетворяют всем этим требованиям. Так, широко применяемый способ восстановления отработанных катализаторов путем термоокислительной обработки, т.е. выжигания кокса в токе воздуха, зачастую приводит к спеканию каталитически активного компонента – уменьшению удельной поверхности и изменению пористой структуры. В случае же нанесенных катализаторов наиболее уязвимым при их высокотемпературной обработке является именно активный компонент – его состав и дисперсность. Кроме того, если иметь в виду объемы ежегодно перерабатываемого углеводородного сырья, то термоокислительная регенерация закоксованных катализаторов, содержащих до 10 мас.% продуктов уплотнения, неизбежно приводит к значительным выбросам в атмосферу далеко экологически небезопасных оксидов углерода. Еще меньшей эффективностью, как в экономическом, так и в природоохранном аспектах, обладает экстракционный способ удаления олигомерных и полимерных продуктов уплотнения с поверхности гетерогенных катализаторов. Такой способ не позволяет полностью освободить от этих блокирующих поверхность продуктов, и, кроме того, возникает серьезная проблема утилизации

использованных органических растворителей. Указанные выше обстоятельства в полной мере определяют актуальность поиска принципиально новых путей регенерации дезактивированных коксом катализаторов, не приводящих к нежелательным и необратимым изменениям их характеристик, а также отвечающих жестким требованиям реализации экологически чистых технологий каталитических процессов.

Научная новизна. К новым и существенно важным результатам, полученным в результате диссертационных исследований, можно отнести следующее: впервые разработан оригинальный способ низкотемпературной регенерации закоксованных Pt-Re катализаторов риформинга, а также Pd катализаторов гидродехлорирования CCl_4 путем обработки высококонцентрированным раствором озона в сверхкритическом диоксиде углерода.

Публикации и апробация работы

По результатам работы опубликовано 3 научные статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и 8 тезисов докладов, представленных на международных и российских научных конференциях

Научная и практическая значимость работы

Результаты, изложенные в диссертации, могут быть применены в дальнейшем при разработке регламента регенерации отработанных катализаторов, используемых в действующих процессах превращения органических соединений.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитированной литературы (148 наименований), и приложений. Общий объем диссертации 130 страниц машинописного текста

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, а также защищаемые положения.

В первой главе диссертационной работы дан обширный обзор литературы по теме диссертационной работы. В обзоре рассмотрены реакции, протекающие на изучаемых в диссертационной работе катализаторах, механизмы их дезактивации, а также методы анализа дезактивированных катализаторов. Проведен сравнительный анализ различных способов регенерации катализаторов, рассмотрены их ограничения и недостатки. Подробно рассмотрены свойства озона как окислительного агента, а также СК- CO_2 как растворителя.

В второй главе приведены характеристики использованных катализаторов, веществ и материалов, приведена методика обработки дезактивированных катализаторов озоном, растворенным в СК- CO_2 , а также методы определения физико-химических и каталитических свойств образцов катализаторов.

Третья глава посвящена разработке методики низкотемпературного удаления коксовых отложений с поверхности модельного катализатора риформинга с помощью озона. Особое внимание сосредоточено на отработке самого метода $O_3/СК-CO_2$ очистки, в основном, на предельно загрязненном

отработавшем ресурс образце RU-125. Во второй части главы описан наиболее эффективный вариант нового метода на очередном цикле регенерации (вместо принятого по заводскому регламенту высокотемпературного окисления в токе кислорода при 500-600 °С) действующего катализатора RU-125. В заключительной части главы описано применение разработанного метода для регенерации Pd/TiO₂ катализатора гидродехлорирования.

В качестве замечаний по диссертационной работе Гайдамаки С.Н. хотелось бы отметить следующее:

1. В разделе актуальности тематики диссертационного исследования автор отмечает, что метод термоокислительной регенерации гетерогенных катализаторов энергозатратен, способствует потере качества катализатора и экологически небезопасен. Касательно экстракционного способа регенерации автор заключает, что этот метод обладает еще меньшей эффективностью как с точки зрения экономики, так и экологии. С этим в связи хотелось бы отметить, что в США и Европе 90-95% регенерационных процедур осуществляется за пределами реакционных колонн с каталитической насадкой (ex-situ), что отвечает, в том числе и экстракционному методу регенерации, и лишь 5-10% регенерационных процедур осуществляется непосредственно в реакционных колоннах (in-situ) и, прежде всего, методом термоокислительной регенерации.

2. Вывод по результатам исследования текстурных характеристик где-то расходится с часто встречающимися представлениями. Поверхность и объем пор по результатам регенерации, как правило, достаточно значительно увеличиваются. Изменения же в диаметре пор, установленные диссертантом, превосходят 5% погрешность и не вписываются в представленную трактовку.

3. Вывод об эффективности «трехкратной» обработки может быть воспринят как нечто универсальное для обсуждаемого метода регенерации, тогда как представляется методически более выверенной корреляция «состав дезактивирующих катализатор соединений – своего рода ХПК с соответствующим ему количеством озона».

4. Отсутствует и в то же самое время представляется важной информация об экономических показателях возможной реализации регенерационного процесса с использованием озона и, прежде всего, исходя из себестоимости этого окислителя. К примеру, рентабельность промышленно реализованному в Южной Корее СКВО процессу обеспечило лишь предпочтение отданное кислороду воздуха в качестве окислителя, в противовес дорогому пероксиду водорода.

Высказанные замечания не снижают научной и практической ценности этой интересной, масштабной и многоплановой работы, которая в полной мере удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Заключение. В целом диссертация Гайдамаки С.Н. представляет собой законченную научную работу, в которой получены новые результаты, имеющие как научную, так и практическую значимость. Основные

результаты работы опубликованы в научных журналах и представлены на российских и международных конференциях. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном и техническом уровнях, представляет собой законченное научное исследование, в которой изложены новые научно обоснованные технические, технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития нефтехимической и химической промышленности, и соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым ВАК РФ, а ее автор Гайдамака С.Н. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13-нефтехимия.

Диссертационная работа Гайдамака С.Н на тему «Регенерация гетерогенных катализаторов озоном в среде сверхкритического диоксида углерода» и отзыв обсуждены и одобрены на расширенном заседании кафедры «Теоретические основы теплотехники» (ТОТ) КНИТУ (протокол № 2 от 09.09.2015 г.).

Отзыв составили:

Зав. кафедрой «Теоретических основ теплотехники»

ФГБОУ ВПО «КНИТУ»,

д.т.н., профессор

Фарид Мухамедович Гумеров

Зав. кафедрой «Общей химической технологии»

ФГБОУ ВПО «КНИТУ»,

д.х.н., профессор

Харлампи́й Эвкли́дович Харлампи́ди

420015. Казань, ул. К.Маркса, 68

Тел.: (843) 231-42-11, gum@kstu.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО КНИТУ).

Подписи профессором Ф.М.Гумерова, Х.Э. Харлампи́ди
заверяю.

Ученый секретарь

Ученого совета КНИТУ, к.п.н.



З.В.Коновалова

Сведения о ведущей организации

1. Полное и сокращённое наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»).

2. Место нахождения – г. Казань.

3. Почтовый адрес: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68; +7 (843) 231-42-11; gum@kstu.ru; <http://www.kstu.ru>

4. Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет.

1. Биалов Т.Р., Гумеров Ф.М. Процессы производства и регенерации катализаторов/ Термодинамические основы процессов производства и регенерации палладиевых катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. Dudweiler Landstr. 99, 66123 Saarbrucken, Germany. 2011, 153 С.

2. Гумеров Ф.М., Сагдеев А.А., Биалов Т.Р. и др. Катализаторы: регенерация с использованием сверхкритического флюидного CO₂-экстракционного процесса. Казань. Изд. «Бриг». 2015. 264 С.

3. Т.Р. Биалов, Ф.М.Гумеров, Ф.Р.Габитов, Х.Э.Харлампи, Г.И.Федоров, А.А.Сагдеев, Р.С.Яруллин, И.А.Якушев. Синтез и регенерация палладиевых катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2009. Т.4. №2, С. 34-52.

4. Р.Ф.Галлямов, А.А.Сагдеев, Ф.М.Гумеров, Ф.Р.Габитов. Регенерация катализатора «никель на кизельгуре» с использованием сверхкритического диоксида углерода // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2010. Т.5. №1, С. 40-51.

5. А.Т.Галимова, А.А.Сагдеев, Ф.М.Гумеров. Исследование растворимости веществ, дезактивирующих катализатор оксид алюминия активный в сверхкритическом диоксиде углерода // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т.56, Вып. 6, С. 65- 68.

6. F.M.Gumerov, A.A.Sagdeev, R.F.Gallyamov, A.T. Galimova, K.A..Sagdeev. Regeneration of the catalysts by supercritical fluid extraction // Int. J. of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography. 2014. Vol.2, P. 1-14.

7. К.А.Сагдеев, А.А.Сагдеев, Ф.М.Гумеров, Р.Ф.Галлямов. Исследование процесса регенерации алюмопалладиевого катализатора методом сверхкритической флюидной экстракции // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2014. Т.57, Вып. 8, С. 64-67.

8. А.Т.Галимова, А.А.Сагдеев, В.З.Кузьмин, Ф.М.Гумеров. Регенерация катализатора «оксид алюминия активный» в среде сверхкритического диоксида углерода // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2014. Т.9. №4, С. 32-41.