

ОТЗЫВ

официального оппонента - д.х.н., доцента Григорьевой Н.Г. на диссертационную работу Хомякова Ивана Сергеевича «Превращение бензиновой фракции в высокооктановые компоненты бензина на модифицированных цеолитных катализаторах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия»

1. Актуальность темы диссертации

По данным Федерального дорожного агентства в 2013 г. российский автопарк составлял около 40 млн. штук, при этом доля автомобилей экологических классов Евро-4, Евро-5 превышает 65%. Кроме структуры автопарка, качество топлив, в особенности его экологические показатели, жестко ограничиваются законодательными инициативами. В связи с этим качество моторных топлив и повышение их конкурентоспособности является важной проблемой нефтеперерабатывающей промышленности.

Требования экологического законодательства по уменьшению в автомобильных топливах содержания серы, ароматических углеводородов, бензола, при одновременном повышении их детонационной стойкости, вызывают серьезные изменения в технологии производства компонентов и балансах компаундирования автомобильных бензинов на НПЗ, что сопряжено со значительными капитальными затратами.

В России основным источником высокооктановых компонентов является бензин каталитического риформинга, содержание бензола в котором доходит до 7%. Доля риформата в составе бензинового фонда России превышает 50%, а его содержание в высокооктановых бензинах достигает 90%.

Однако, процессу риформинга присущ ряд недостатков: использование дорогих катализаторов; их невысокая термическая стабильность и необходимость проведения сложной регенерации, применение высокого давления; циркуляция водородсодержащего газа; значительные энергетические затраты.

Получение высокооктановых компонентов автомобильного топлива из низкооктанового сырья возможно путем его каталитической переработки с помощью вторичных процессов. Наиболее перспективны для этой цели процессы риформирования прямогонных бензинов (без их предварительной гидроочистки) в высокооктановые компоненты, обогащенные ароматическими углеводородами, основанные на использовании цеолитных катализаторов. Работы по созданию активных, селективных и легко регенерируемых цеолитных каталитических систем, позволяющих получить экологически чистое высококачественное высокооктановое топливо весьма востребованы.

Поэтому не вызывает сомнения актуальность диссертационной работы Хомякова И.С., цель которой - исследование влияния модифицирующих добавок нанопорошков Mo и W и гетерополиосоединений вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта, а также нетрадиционного метода активации на физико-химические свойства и каталитические свойства цеолитных катализаторов в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции газового конденсата в высокооктановые компоненты моторных топлив.

2. Достоверность результатов и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Представленные в диссертации Хомякова И.С. результаты, научные положения, выводы и обобщения являются достоверными и обоснованными.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием сертифицированных реактивов и материалов, современных средств и методов проведения исследований: рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, термического анализа, адсорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака, газохроматографического анализа. Обработка экспериментальных данных проведена с использованием компьютерной техники.

Выводы и рекомендации, сделанные автором, логично вытекают из полученных результатов.

3. Новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций

Новизна диссертационной работы Хомякова И.С. заключается в том, что:

- установлен эффект повышения каталитической активности цеолита H-ZSM-5 в процессе ароматизации прямогонной бензиновой фракции, обусловленный введением в цеолит нанопорошка W в количестве 1-3%;
- впервые исследован процесс превращения прямогонной бензиновой фракции под действием модифицированных гетерополисоединениями вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта цеолитов H-ZSM-5; показано повышение выхода ароматических углеводородов на 4-10 % по сравнению с не модифицированным катализатором;
- впервые показана эффективность использования УФ-облучения с различной длиной волны для повышения активности модифицированных гетерополисоединениями вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта цеолитных катализаторов в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции в высокооктановый компонент бензинов;
- в результате изучения кислотных свойств модифицированных нанопорошками Mo и W, а также гетерополисоединениями вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта цеолитных катализаторов установлено увеличение концентрации слабых кислотных центров в указанных системах; аналогичный эффект установлен и для цеолитных катализаторов, подвергнутых УФ-облучению с длиной волны 222 нм, 286 нм и 308 нм;

4. Ценность результатов для науки и практики

Ценность результатов диссертационной работы Хомякова И.С. для науки и практики заключается в том, что в ней разработаны научные основы приготовления перспективных модифицированных цеолитных катализаторов для процесса превращения прямогонных бензиновых фракций в высокооктановые компоненты топлив.

Практическая ценность работы заключается в том, что

- на основе пентасила ZSM-5, модифицированного нанопорошками Mo и W, гетерополисоединениями вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта, разработаны активные катализаторы ароматизации прямогонных бензиновых фракций газового конденсата, позволяющие получать с высоким выходом (50-74%) жидкую углеводородную фракцию с октановым числом 91-94 (и.м.)
- найдены оптимальные условия воздействия на модифицированные цеолитные катализаторы УФ-излучения, позволяющие проводить процесс ароматизации прямогонной бензиновой фракции при более низкой температуре, с пониженным выходом олефинов и высоким выходом высокооктановой фракции (октановое число достигает 92-95 пунктов по и.м.);

Кроме того, материалы диссертационной работы представляют интерес для специалистов, работающих в области гетерогенно-каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии.

5. Оценка содержания диссертации

Содержание работы. Диссертационная работа Хомякова И.С. изложена на 135 страницах и состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы из 112 наименований.

Во введении Хомяков И.С. кратко изложил проблемы производства высококачественных топлив в России, в том числе, отсутствие эффективных катализаторов для процессов получения высокооктановых компонентов бензинов. В завершении введения четко сформулирована цель и задачи диссертационного исследования.

Обзор литературы изложен на 40 стр. и состоит из 6 разделов. В 1-ом разделе приведены сведения о структуре и кислотных свойствах цеолитов типа MFI (ZSM-5). В следующих разделах описаны промышленные процессы переработки легких углеводородов («Цеоформинг», «Циклар», «Аромакс», платформинг, M-2-форминг, альфа-процесс); рассмотрены механизмы превращения углеводородов на цеолитных катализаторах, представлены данные о строении и структуре гетерополисоединений. В 5-ом разделе описаны основные способы модифицирования цеолитных катализаторов металлами и указано, что данные о влиянии модифицирующих добавок на активность и селективность действия цеолитов носят противоречивый характер. Кроме того, приведены данные об активации оксидных катализаторов под действием УФ-облучения.

Во 2-ой главе- экспериментальной- описаны объекты и методы исследования .

В 3-ей главе приведены результаты изучения превращения прямогонного бензина в присутствии цеолитных катализаторов на основе цеолита ZSM-5, модифицированного нанопорошками Mo и W, а также гетерополисоединениями вольфрамо-молибдено-висмутата кобальта. Показано, что введение этих добавок способствует повышению выхода ароматических углеводородов в продуктах превращения прямогонной бензиновой фракции.

Исследовано влияние УФ-облучения с различной длиной волны на повышение активности модифицированных гетерополисоединениями вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта цеолитных катализаторов в процессе превращения прямогонного бензина в высокооктановые компоненты.

В диссертационной работе Хомякова И.С. решены следующие задачи:

- исследовано влияние модифицирования цеолита H-ZSM-5 нанопорошками Mo и W, а также гетерополисоединениями вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта на их физико-химические свойства, активность и селективность в процессе ароматизации прямогонной бензиновой фракции;

- исследовано влияние УФ-облучения Хе-С1-эксилампой в определенном интервале длин волн модифицированных гетерополисоединениями вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта цеолитных каталитических систем на их кислотные и каталитические свойства в процессе получения высокооктановых компонентов бензинов;

- на основе модифицированных цеолитов H-ZSM разработаны активные катализаторы ароматизации прямогонных бензиновых фракций газового конденсата,

позволяющие получать с высоким выходом (50-74%) высокооктановую фракцию с содержанием ароматических соединений до 39% и октановым числом 91-94 пункта (и.м.).

По тщательно выполненной и хорошо написанной работе принципиальных замечаний нет. В тоже время, работа не лишена отдельных недостатков:

1. Автор изучал каталитические системы, полученные на основе цеолита ZSM-5. К сожалению, в литературном обзоре кислотным свойствам цеолита именно этого структурного типа практически не уделено внимания. Автор ограничился общими сведениями о кислотных свойствах цеолитов, хотя в последнее 10-летие появилось много зарубежных публикаций, в которых приводится очень детальная, количественная информация о природе, количестве и силе кислотных центров цеолита ZSM-5.

2. Процесс получения аренов из алканов под действием цеолитных катализаторов, как известно (и как отмечает автор в литературном обзоре), проходит через стадии деструкции (крекинга) или дегидрирования углеводородов, которые осуществляются с участием сильных кислотных центров цеолитов. Между тем, автором в работе неоднократно подчеркивается большая роль слабых кислотных центров, концентрация которых увеличивается при модифицировании цеолита HZSM-5 нанопорошками Mo и W, а также гетерополисоединениями вольфрамо-молибдено-висмутата кобальта, в увеличении каталитической активности в процессе превращения прямогонного бензина в высокооктановые компоненты. По-видимому, автору следовало бы уточнить влияние слабых кислотных центров на активность и селективность исследованных катализаторов с учетом известных механизмов реакции.

3. Не указано, каким образом определяли октановое число продуктов реакции – экспериментально или расчетным путем.

4. При обсуждении результатов текст зачастую повторяет данные, приведенные в таблицах. Встречаются повторы.

5. На наш взгляд, список цитируемой литературы ограничен небольшим количеством публикаций – 112 наименований, хотя работы в исследованном направлении ведутся довольно активно.

Эти замечания несколько не умаляют достоинств диссертационной работы Хомякова Ивана Сергеевича, выполненной на высоком методическом и научном уровне.

6. Заключение

Диссертация Хомякова И.С. «Превращение бензиновой фракции в высокооктановые компоненты бензина на модифицированных цеолитных катализаторах» представляет собой законченную исследовательскую работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном уровне. В работе разработаны научные основы приготовления перспективных модифицированных цеолитных катализаторов для процесса превращения прямогонных бензиновых фракций в высокооктановые компоненты топлив.

Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы.

Работа базируется на большом объеме экспериментальных данных. Она написана в доступной и ясной форме, ее содержание логично выстроено и хорошо оформлено. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

Основные результаты работы опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, апробированы на международных и отечественных конференциях.

Основное содержание диссертационной работы с достаточной полнотой отражено в автореферате и опубликованных автором печатных научных трудах.

Диссертационная работа по критериям актуальности, научной новизны и практической значимости, на наш взгляд, отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения научным и научно-педагогическим работникам ученых степеней и присвоения научным работникам ученых званий» ВАК Минобрнауки РФ, а ее автор, Хомяков Иван Сергеевич, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия»

Старший научный сотрудник
лаборатории приготовления
катализаторов ИНК РАН,
д.х.н., доцент

Григорьева Нелля Геннадьевна

Подпись Григорьевой Н.Г. заверяю,
Учёный секретарь ИНК РАН,
к.х.н., с.н.с.



Спивак Анна Юльевна

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа РАН