

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования «Поволжский
государственный технологический
университет»
(ФГБОУ ВО «ПГТУ»)
пл. Ленина, д.3, г.Йошкар-Ола,
Республика Марий Эл, 424000
Телефон (8362) 68-68-70, факс (8362) 41-08-72
E-mail: info@volqatech.net,
<http://www.volqatech.net/>
ИНН/КПП 1215021281/121501001,
№ _____
На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВО

«Поволжский государственный
технологический университет»,

 В.Е. Шебашев

«07» 05 2019 г.



ОТЗЫВ

ведущей организацией ВО «Поволжский государственный технологический университет» на диссертационную работу Хазипова Марата Рифовича «Термодинамические характеристики систем процесса сверхкритической флюидной регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника и 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Актуальность работы

Недостатки применяемых на сегодняшний день газовой и паровой регенерации катализаторов, прежде всего в части высоких температурных режимов, приводят с одной стороны к высоким ресурсо- и энергозатратам, с другой – к изменениям состава и структуры катализаторов. Также остатки продуктов выжигания и частицы разрушенного катализатора негативно влияют на селективность процесса. Поиск новых способов очистки катализаторов вызван повышением технико-

экономических и экологических требований, а также требований к качеству продуктов нефтехимии.

Альтернативным подходом в решении указанных проблем выступает использование сверхкритических флюидов (СКФ) в процессе регенерации катализаторов методом сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) как растворителей и экстрагентов, в частности, использование сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂). Диоксид углерода обладает целым комплексом преимуществ: с точки зрения экологической безопасности не представляет угроз человеку и атмосфере, дешев и доступен.

Выше изложенное предопределило актуальность диссертационного исследования.

Объект исследования: термодинамические характеристики систем процесса сверхкритической флюидной регенерации гетерогенных катализаторов.

Предмет исследования: влияние термодинамических характеристик систем процесса сверхкритической флюидной СО₂ экстракции на эффективность регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов.

Целью диссертационного исследования является оценка целесообразности использования метода сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) в решении задачи регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов.

Структура диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка. Диссертация изложена на 136 страницах машинописного текста, включающих 56 иллюстрации и 21 таблицу.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования.

В первой главе описаны процесс гетерогенного катализа и его виды, а также применяемые катализаторы на основе ионообменных смол и катализаторы со сложным составом. Подробно рассмотрены процессы извлечения изобутилена и гидрирования фракции C₆-C₈, где используются ионообменный и никель-молибденовый катализаторы. Выявлены причины дезактивации гетерогенных катализаторов, изучены промышленные методы их регенерации. В качестве альтернативы высокотемпературным промышленным способам регенерации катализаторов предложен метод сверхкритической флюидной экстракции, удовлетворяющий принципам ресурсо – и энергосбережения.

Во второй главе описана природа сверхкритического флюидного состояния. Отмечен факт того, что вещества, находящиеся в СКФ состоянии, не только хорошо растворяют, но и легко проникают внутрь высокопористых твердых матриц, имеют высокий коэффициент диффузии. Отмечается, что СК-СО₂ наиболее распространен в качестве СКФ растворителя вследствие таких преимуществ, как удобные параметры критической точки, экологичность, безопасность, относительная дешевизна и доступность. Перечислены наиболее распространенные направления использования СКФ технологий. Представлены информация о растворимости веществ в СКФ средах и элементы теории растворимости веществ в СКФ растворителях.

В третьей главе приведены физико-химические характеристики ионообменного (КУ-2ФПП) и никель-молибденового (LD-145) катализаторов.

Описаны экспериментальные установки, использованные для экспериментального измерения растворимости веществ в СК-СО₂ и реализации СК-СО₂ экстракционного процесса регенерации, для осуществления экстракционного процесса с пропан/ бутановым экстрагентом и исследования фазового равновесия бинарных систем.

Описаны методики проведения количественного и качественного анализа веществ, полуколичественного спектрального анализа, оценки

содержания углерода в порах катализатора и определения его текстурных характеристик. Представлены схемы и описание установок для исследования каталитической активности исследуемых образцов ионообменного и никель-молибденового катализаторов.

В четвертой главе приведены результаты контрольных измерений растворимости антрацена в СК-СО₂ для оценки достоверности получаемых данных и работоспособности методики проведения эксперимента.

Представлены результаты исследования СКФЭ процесса регенерации ионообменного марки КУ-2ФПП и никель-молибденового марки LD-145 катализаторов, а так же результаты исследования растворимости антрацена динамическим методом. Проведено исследование фазового равновесия бинарной системы «фенол-пропан/бутан» на изотерме 413К. Получена зависимость значений параметров бинарного взаимодействия σ и β системы «антрацен – СК-СО₂» от температуры, позволяющая интерполировать значения растворимости на базе существующих экспериментальных данных. Определена величина доверительного интервала результатов измерения растворимости антрацена в чистом СК-СО₂

Научная новизна работы:

1. Созданная (усовершенствованная) экспериментальная установка обладает патентной новизной.

2. Данные по растворимости антрацена в чистом СК-СО₂ при давлениях от 9 до 22 МПа на изотермах 423, 435, 448 К получены экспериментальным путем в значительной степени впервые.

3. Наиболее эффективные соразтворители к СО₂ и их концентрации в ряду: хлороформ, ацетон, этанол и гексан установлены впервые.

4. Экспериментальные данные по растворимости антрацена в СК-СО₂ с включением этанола (2% масс.) и гексана (2% масс.), на изотерме 435 К при давлениях от 9 до 20 МПа получены впервые.

5. Температурная зависимость параметров бинарного взаимодействия в рамках алгоритма описания растворимости антрацена в СК-СО₂ с

применением уравнения состояния Пенга-Робинсона в диапазоне температур от 310 до 450 К получена впервые.

6. Экспериментальные данные по фазовому равновесию (бинодаль) бинарной системы «фенол-пропан/бутан» на изотерме 413К получены впервые.

7. Регенерация катализаторов КУ-2ФПП и LD-145 с использованием СКФЭ метода и СК-CO₂ и СК-пропан/бутана в качестве экстрагента осуществлена впервые. Установлены предпочтительные условия осуществления процессов.

8. Программный комплекс для численного моделирования кинетики СКФ экстракционной регенерации гетерогенного катализатора обладает патентной новизной.

Практическая и научная значимость работы:

1. Результаты исследования термодинамических свойств систем, участвующих в процессе сверхкритической флюидной экстракционной регенерации гетерогенных катализаторов, обогащают теорию и пополняют базу данных по свойствам, необходимую на этапах моделирования и масштабирования лабораторных результатов на коммерческий уровень.

2. Результаты исследования термодинамических свойств бинарных систем («фенол-пропан/бутан», «антрацен-диоксид углерода»), имеющих фазовое поведение I и VI типов, соответственно, крайне важны в рамках обсуждения проблемного до настоящего времени вопроса о применимости в тех или иных случаях такого понятия, как растворимость веществ в СКФ растворителях.

3. Результаты исследования термодинамических характеристик систем и технологических закономерностей процесса СКФЭ регенерации катализаторов КУ-2ФПП и LD-145 включены в реестр АО «ТАНЕКО», ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг» и ОАО «ТАИФ-НК» на предмет изучения перспектив промышленного внедрения обсуждаемой технологии.

**Соответствие содержания диссертации заявленной специальности
и теме:**

01.04.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника в части области исследования: «Экспериментальные исследования термодинамических и переносных свойств чистых веществ и их смесей в широкой области параметров состояния».

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий в части области исследования: «Способы, приемы и методология исследования гидродинамики движения жидкости, газов, перемещения сыпучих материалов, исследование тепловых процессов в технологических аппаратах и технологических схемах, исследования массообменных процессов и аппаратов».

Соответствие содержания диссертационной работы специальностям 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника и 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий, по которым она представляется к защите, подтверждается ее апробацией, научной новизной и практической значимостью. Диссертация представляет собой самостоятельно выполненное автором научное исследование, результаты которого обеспечивают решение важных задач в области регенерации катализаторов.

В соответствии с формулой специальности 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника» экспериментальные и расчетные данные по термодинамическим свойствам систем процесса СКФЭ регенерации катализаторов марок КУ-2ФПП и LD-145, бинарных систем «фенол-пропан/бутан» и «антрацен-диоксид углерода», зависимости значений параметров бинарного взаимодействия σ и β системы «антрацен – СК-СО₂», растворимости антрацена в чистом и модифицированном СК-СО₂ при различных параметрах, являются важной составляющей базы данных, которая необходима как для развития фундаментальной теплофизики, так и для моделирования, оптимизации и масштабирования соответствующих перспективных технологий.

В соответствии с формулой специальности 05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий» разработаны оригинальные установка для экспериментального измерения растворимости веществ в СК-СО₂ и реализации СК-СО₂ экстракционного процесса регенерации, обладающие патентной новизной, реализованы процессы регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов в СКФ условиях. Соискателем были проведены исследования, направленные на совершенствование аппаратного оформления технологических процессов с позиции энерго- и ресурсосбережения.

Личный вклад соискателя заключается в усовершенствовании лабораторной установки, проведении исследований эмпирическим методом, анализе и обобщении полученных результатов исследования, создании математической модели

Достоверность результатов работы подтверждается применением термодинамических законов фундаментального характера, отработанных методологий экспериментальных исследований и измерительного комплекса с высоким классом точности, соответствием данных, представленных в литературных источниках, результатам настоящих исследований и оценкой параметров, характеризующих неопределенность результатов измерений.

Имеют место замечания по диссертационной работе:

1. Не приведены данные параметров бинарного взаимодействия, поэтому не совсем ясно почему дана температурная зависимость только для β и σ (рис. 4.22 и 4.23), где такой же график для параметра γ .

2. Утверждение автора в том, что результаты сопоставления данных по растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода, полученные ранее (¹ Lou, X.; Janssen, H.-G.; Cramers, C. A. J. Chromatogr. A (1997), 785 (1-2), 57-64; ² Miller, D. J.; Hawthorne, S. B. Anal. Chem. (1995), 67(2), 273-279) и автором на оригинальной установке, «практически совпадают» чересчур оптимистично. Отличия могут достигать 10 %.

3. Проблемой традиционной термической регенерации является спекание катализатора. Основным преимуществом предлагаемой сверхкритической флюидной CO₂-экстракционной регенерации является сохранение структуры. Хотелось бы увидеть, возможно, в последующих исследованиях, насколько предлагаемый метод позволит продлить жизнь катализатора, по сравнению с традиционным.

4. Автор позиционирует процесс сверхкритической флюидной экстракционной регенерации как энергосберегающий, так как он проводится при более низких температурах по отношению к традиционному процессу. Одно лишь снижение температуры не является достаточным показателем его энергоэффективности. В работе не приводятся сравнительные характеристики энергозатратности исследованного и традиционного процессов регенерации катализатора.

Заключение

Следует отметить, что представленные выше замечания не носят принципиального характера и в целом диссертационная работа Хазипова Марата Рифовича является законченной научно-квалификационной работой, которая по актуальности, объему и уровню исполнения, научной новизне и практической значимости отвечает требованиям п. 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальностям 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника и 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий.

Результаты исследования растворимости веществ, дезактивирующих катализаторы КУ-2ФПП и LD-145, реализация СКФЭ-процесса регенерации катализаторов имеют существенное значение для промышленности, а также для научно-исследовательских организаций, занимающихся процессами в сверхкритическом состоянии.

Диссертационная работа доложена соискателем и обсуждена на заседании кафедры физики ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет», протокол № 7 от « 16 » мая 2019г

д.х.н., профессор кафедры физики
ФГБОУ ВО «Поволжский
государственный технологический
университет»



Ю.Б. Грунин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Поволжский государственный технологический
университет»

424000, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д.3

Раб. тел. +7 (8362) 68-68-64

E-mail: Gruninyb@volgatech.net

Сайт: <http://www.volgatech.net>

ЗАБЕРЯЮ:
Начальник управления кадров
и документооборота
Поволжского государственного
технологического университета



*Начальник сектора
по работе с НТД
Э.В. Морозов Е.Ю.*