

ОТЗЫВ

официального оппонента Щелчкова Алексея Валентиновича 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

На официальный отзыв представлена диссертация объемом 136 стр., включая 21 таблицу и 56 рисунков, которая состоит из введения, четырех глав, заключения, список использованных литературных источников, приложений, а также автореферат.

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

В первой главе описаны процессы гетерогенного катализа. Рассмотрены катализаторы на основе ионообменных смол и катализаторы со сложным составом. Проанализированы процессы извлечения изобутилена и гидрирования фракции C₆-C₈, где используются ионообменный и никель-молибденовый катализаторы. Выявлены причины дезактивации гетерогенных катализаторов. Проведен критический анализ промышленных методов регенерации катализаторов. Рекомендован процесс сверхкритической флюидной экстракции, как перспективный метод регенерации катализаторов, удовлетворяющий принципам ресурсо – и энергосбережения, вместо традиционного высокотемпературного промышленного способа регенерации катализаторов.

Во второй главе описана природа сверхкритического флюидного состояния. Отмечен факт того, что вещества, находящиеся в

сверхкритическом флюидном состоянии (СКФ), не только хорошо растворяют, но и легко проникают внутрь высокопористых твердых матриц, имеют высокий коэффициент диффузии. Отмечается, что сверхкритический диоксид углерода (СК-СО₂) наиболее востребован в качестве экстрагента. К преимуществам которого можно отнести: удобные критические параметры, нетоксичность выпускаемой продукции, взрыво- и пожаробезопасность, экономическая целесообразность. Раскрыты пути использования СКФ технологий в различных областях индустрии. Представлены термодинамические характеристики, растворимости бинарных систем «СКФ-растворитель – вещество», законы и уравнения состояния.

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

Описаны экспериментальные установки для осуществления экстракционных процессов, измерения растворимости веществ в СКФ растворителях и изучения 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.

Актуальность. Цель и задачи исследования, решаемые в диссертационной работе актуальны, поскольку посвящены исследованию процесса сверхкритической флюидной экстракции, уверенно завоевывающему в настоящее время достойное место в науке и промышленности.

Одним из наиболее перспективных направлений использования сверхкритической флюидной экстракции для нефтехимической промышленности является регенерация дезактивированных катализаторов с использованием в качестве растворителя сверхкритического диоксида углерода. Данный процесс позволяет эффективно удалять дезактивирующие соединения из катализатора без влияния на структуру и состав последнего, что неизбежно имеет место в традиционных методах. Оптимальное сочетание сверхкритического диоксида углерода и соразтворителя позволяет осуществлять процесс СКФ экстракционной регенерации катализаторов при существенно более низких температурах.

Научная новизна основных выводов и результатов диссертационной работы. Необходимо отметить следующие основные результаты соискателя:

- создана экспериментальная установка, обладающая патентной новизной;
- получены данные по растворимости антрацена в чистом СК-СО₂ при давлениях от 9 до 22 МПа на изотермах 423, 435, 448 К экспериментальным путем в значительной степени впервые;
- установлены впервые наиболее эффективные соразтворители к СО₂ и их концентрации в ряду: хлороформ, ацетон, этанол и гексан;
- получены впервые 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;
- получена впервые 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;
- получены впервые экспериментальные данные по фазовому равновесию (бинодаль) бинарной системы «фенол-пропан/бутан» на изотерме 413К;

- осуществлена впервые регенерация катализаторов КУ-2ФПП и LD-145 с использованием СКФЭ метода и СК-CO₂, СК-пропан/бутана в качестве экстрагента.

Достоверность и обоснованность полученных результатов

- Подтверждается применением термодинамических законов фундаментального характера, отработанных методологий экспериментальных исследований и измерительного комплекса с высоким классом точности.

- Работоспособность экспериментальных установок, корректность использованных методик проведения эксперимента подтверждается сопоставлением полученных результатов экспериментов с данными из других источников.

- В работе проведена оценка неопределенности значений результатов измерений растворимости антрацена.

- Степень обоснованности и достоверности представленных автором научных положений не вызывают сомнений в силу их подтверждения в опубликованных работах и патентах, а так же справками об использовании результатов диссертационной работы АО «ТАНЕКО», ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг» и ОАО «ТАИФ-НК».

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

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.

Тема «Термодинамические характеристики систем процесса сверхкритической флюидной регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов» и содержание диссертационной работы М.Р. Хазипова, результаты численного моделирования полностью соответствуют паспортам специальностей:

1) 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника по пунктам:

П.1 «Экспериментальные исследования термодинамических и переносных свойств чистых веществ и их смесей в широкой области параметров состояния»;

П.7. «Экспериментальные и теоретические исследования процессов совместного переноса тепла и массы в бинарных и многокомпонентных смесях веществ, включая химически реагирующие смеси»;

П.9. «Разработка научных основ и создание методов интенсификации процессов тепло- и массообмена и тепловой защиты»;

2) 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»;

Диссертация представляет собой самостоятельно выполненное автором научное исследование, результаты которого обеспечивают решение важных задач в области регенерации катализаторов.

В соответствии с областью исследования специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника создана методическая и лабораторная база для исследований теплофизических свойств термодинамических систем, технологических закономерностей процессов регенерации гетерогенных катализаторов, осуществляемых в сверхкритических флюидных (СКФ) условиях. Изучен широкий спектр неисследованных ранее равновесных и переносных свойств термодинамических систем, участвующих в процессах сверхкритической флюидной регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов.

В соответствии с областью исследования специальности 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий усовершенствована установка для экспериментального измерения растворимости веществ в СК-СО₂ и реализации СК-СО₂ экстракционного процесса регенерации, обладающая патентной новизной, в рамках исследования технологических закономерностей процесса регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов, осуществляемого в СКФ условиях, установлены пути снижения энергозатрат на регенерацию исследуемых образцов, исследованы и предложены инновационные пути решения существующих проблем промышленной регенерации гетерогенных катализаторов, предполагающие использование метода сверхкритической флюидной экстракции.

Подтверждение опубликования основных результатов диссертации в научной печати. По теме диссертации автором опубликовано 22 научные работы, в том числе 10 статей опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях. По теме

выполненной работы получены 2 патента РФ на полезную модель и 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации. Автореферат выдержан по форме и объему и отражает основные положения диссертационной работы.

Общая оценка содержания диссертации. Считаю, что диссертационная работа Хазипова М.Р. является законченной научно-квалификационной работой. Проведенные исследования возможности применимости метода СКФЭ в решении задачи регенерации катализаторов КУ-2ФПП и LD-145 отвечают предъявленным требованиям к научным специальностям, заявленным на защиту, выполнены с использованием современных технических средств и апробированных методик. Полученные результаты представляют существенный научный и практический интерес. Диссертация содержит новые результаты в исследуемой области, которые аргументированы в достаточной степени, что позволяет рассматривать их как научно обоснованные теоретические и технологические разработки, обеспечивающие решение важных прикладных задач.

В то же время при анализе представленного материала возникли следующие замечания:

1. В процессе исследований установлена оптимальная концентрация соразтворителя – 2 % масс. при $T=433$ К и $P=20$ МПа, однако не исследовалось влияние данной концентрации на эффективность процесса регенерации при других температурах и давлениях.

2. В плане оформления материала диссертации следует отметить использование двух размерностей температуры, градус Цельсия и Кельвина, следовало остановиться на одной.

3. Несоответствие режимных параметров исследования растворимости антрацена и осуществления сверхкритического флюидного экстракционного процесса.

4. Отмечены небольшие описки и опечатки.

Указанные недостатки не портят общего положительного впечатления о работе.

Считаю, что диссертация отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842) предъявляемым ВАК России к кандидатским диссертациям, соответствует специальностям 01.4.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника и 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий, может быть допущена к публичной защите, а соискатель Хазипов Марат Рифович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Доктор технических наук, доцент, ФГУП
«Всероссийский научно-
исследовательский институт
расходомерии», ведущий научный
сотрудник научно-исследовательского
отдела метрологического обеспечения
средств и систем измерений расхода и
количества жидкости

А.В. Щелчков

Подпись А. В. Щелчкова удостоверяю

Первый заместитель директора по
научной работе - Заместитель директора
по качеству ФГУП «ВНИИР»,
д.т.н., профессор



В. А. Фафурин

16.05.2019

Россия, 420088, Республика Татарстан, г. Казань, ул. 2-я Азинская, 7А,
телефон: +7 (843) 272-70-62, факс: + 7 843 272 00 32, e-mail: office@vniir.org,
официальный сайт: <http://www.vniir.org>