

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Восмериковой Людмилы Николаевны** «Закономерности ароматизации алканов C_2-C_4 с участием активных центров металлсодержащих цеолитных катализаторов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Актуальность темы диссертации. Существующие технологии переработки природного газообразного углеводородного сырья в ценные химические продукты характеризуются высокой капиталоемкостью и энергозатратностью. В связи с этим, возникает необходимость разработки новых более эффективных процессов его химической переработки. Рациональным вариантом использования природного и попутных нефтяных газов является их каталитическое превращение в практически важные продукты, в частности, в ароматические соединения. Для реализации разрабатываемой технологии необходимы фундаментальные исследования, связанные с подбором катализаторов, установлением природы состояний, через которые происходит формирование и трансформация структуры активного центра, определением влияния условий проведения реакций на свойства катализаторов и выход конечных продуктов, что позволит сформулировать основные принципы научно-обоснованного подбора каталитических систем для проведения соответствующих химических реакций. В связи с этим диссертационная работа Восмериковой Л.Н., направленная на установление особенностей и закономерностей превращения низших алканов в ароматические соединения и разработку перспективных катализаторов на основе цеолитов семейства пентасил для этих целей, несомненно, обладает актуальностью и имеет большое практическое значение.

Научная новизна работы заключается в разработке новых способов синтеза высококремнеземных цеолитов и получения на их основе бифункциональных цеолитных катализаторов. Показаны возможные направления формирования активных центров в металлсодержащих цеолитных катализаторах как в процессе их приготовления, так и в ходе протекания реакции ароматизации низших алканов C_2-C_4 . Выявлены причины и представлен механизм дезактивации катализаторов при превращении алканов C_2-C_4 в ароматические углеводороды. Установлены кинетические особенности превращения пропана в ароматические соединения на галлийсодержащем цеолитном катализаторе и разработана кинетическая модель ароматизации пропана. Предложены научно-обоснованные подходы при установлении зависимости каталитических характеристик от химического состава катализатора и от соотношения углеводородных компонентов в исходной газообразной смеси.

Достоверность выводов и научных положений. Представленные в работе результаты получены с использованием комплекса современных высокочувствительных взаимодополняющих физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопия, РФА, ПЭМ, ПЭМВР, низкотемпературная адсорбция азота, ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия адсорбированного СО, дифференциальная сканирующая калориметрия – термогравиметрия, газовая хроматография, исследование каталитической активности). Все приведенные результаты хорошо воспроизводимы и согласуются с литературными данными.

Основные положения, содержащиеся в диссертации, апробированы на различных научных конференциях и достаточно полно отражены в 80 научных работах, в том числе в 27 статьях в изданиях, включенных в список ВАК, из них 17 статей, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, получено 2 патента РФ.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные результаты вносят значительный вклад в теорию и практику приготовления каталитических систем на основе модифицированных металлами цеолитов для процесса конверсии низших алканов C_2-C_4 в ароматические соединения, расширяют представления о механизме каталитических реакций превращения легких углеводородов на цеолитных катализаторах и о природе коксовых отложений, образующихся на их поверхности. С выводами диссертанта можно полностью согласиться, более того, результаты данной работы могут послужить основой для внедрения данной разработки в промышленность. Это еще раз подчеркивает практическую значимость проведенных исследований. В результате выполнения работы получены новые данные о подходах к управлению функциональными свойствами каталитических систем путем направленного регулирования их физико-химических характеристик. Прикладная значимость работы не вызывает сомнения: активность, селективность и стабильность разработанных автором каталитических систем сопоставимы или превосходят промышленные аналоги катализаторов. Результаты диссертационной работы могут быть использованы как в производстве промышленного катализатора, так и в процессе превращения газообразных углеводородов в жидкие продукты.

Оценка содержания диссертации. Диссертация представляет собой завершённый научный труд, в котором решены поставленные задачи, вытекающие из актуальности темы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 277 страницах и включает 114 рисунков, 60 таблиц, 496 ссылок на литературные источники.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, степень разработанности темы, представлены цель и задачи работы, охарактеризована её научная новизна,

теоретическая и практическая значимость, указана методология исследования, перечислены положения, выносимые на защиту, представлена апробация работы, отмечен личный вклад автора, а также описана структура и объем диссертации.

В первой главе, являющейся литературным обзором, проанализировано состояние исследований в рассматриваемой области, рассмотрены современные представления о механизме реакций с участием активных центров металлосодержащих цеолитных катализаторов. Глубина проработки литературного материала во введении и литературном обзоре позволила автору определить цель работы и наметить основной путь ее достижения.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой описаны методики приготовления катализаторов, проведения их каталитических испытаний в процессе конверсии алканов C_2-C_4 в ароматические соединения, а также анализа образующихся продуктов реакции. Здесь же приведены физико-химические методы исследования, позволяющие детально изучить свойства полученных образцов и охарактеризовать образующиеся продукты реакции.

В третьей главе представлены результаты исследований по превращению этана на металлосодержащих цеолитных катализаторах. Показано, что наиболее эффективным катализатором процесса превращения этана в ароматические углеводороды является цеолит типа ZSM-5, модифицированный цинком, синтезированный с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина. Выявлена зависимость конверсии и селективности образования продуктов превращения этана на Zn-содержащих цеолитных катализаторах от условий проведения процесса. Установлены основные причины и механизм дезактивации Zn-содержащего цеолитного катализатора в процессе ароматизации этана. Обнаружено присутствие двух форм углеродных отложений на поверхности цеолитного катализатора: 1-ая – углеродные отложения с толщиной слоя до 2 нм с сильно разупорядоченной графитоподобной структурой; 2-ая – нитевидные структуры, в которых углерод состоит из сильно искривленных графитоподобных слоев. Установлена сравнительно невысокая температура конца горения кокса для полностью дезактивированного катализатора ~ 750 °C, что свидетельствует об образовании углеродных продуктов с относительно невысокой степенью поликонденсации, и поэтому регенерация зауглероженного катализатора не вызывает серьезных затруднений и не приводит к разрушению кристаллической структуры цеолита.

Автором получены биметаллические цеолитные системы, обладающие высокой активностью и селективностью в процессе превращения этана в ароматические соединения, и установлен механизм формирования их активных центров в ходе превращения этана в

ароматические углеводороды, а также показано участие активных центров в определенных стадиях каталитического процесса. Установлено, что наиболее высокой активностью и селективностью в отношении образования ароматических углеводородов из этана обладает галлоалюмосиликат с добавкой 0,3 % Pt, что связано с увеличением концентрации Pt в высокодисперсной форме и оптимизацией состава и соотношения активных центров различной природы.

Четвертая глава содержит результаты исследования процесса превращения пропана в ароматические углеводороды на металлсодержащих цеолитных катализаторах, полученных различными способами. Получены новые данные о влиянии природы, концентрации и способа введения модифицирующих добавок на физико-химические и каталитические свойства металлсодержащих цеолитных катализаторов. В результате скрининга потенциальных промоторов ароматизации пропана обнаружено, что наиболее эффективными катализаторами являются цеолиты, модифицированные Ga, Zn, Pt и Zr.

Установлено, что формирование активных в ароматизации пропана галлийсодержащих катализаторов достигается в случае введения галлий в цеолит методами пропитки и изоморфного замещения. Выявлены характерные особенности образования углеродных отложений на поверхности Ga-содержащих цеолитов в ходе ароматизации пропана. Установлено образование двух типов углеродных отложений – графитированный углерод в форме слоя с толщиной до 5 нм и графитоподобные отложения углерода. Показано, что на примесях железа в катализаторе кокс формируется в виде углеродных нитей, толщина которых достигает 20-30 нм.

Изучена кинетика процесса превращения пропана в ароматические углеводороды на цеолитсодержащем катализаторе. На основе совокупности химических реакций разработана кинетическая модель ароматизации пропана, позволяющая предложить наиболее вероятные маршруты его превращения.

Автором разработан способ синтеза металлсодержащих пентасилов – элементоалюмосиликатов, с использованием различных структурообразующих добавок, оптимизированы условия их получения и химический состав. Установлено, что синтезированные элементоалюмосиликаты проявляют более высокую активность в процессе ароматизации пропана по сравнению с алюмосиликатом, а наиболее активными и селективными являются катализаторы, содержащие цинк или галлий. Показано, что катионы Zn^{2+} и In^{3+} образуют химические связи с ионами кислорода в каналах цеолита с характерными для соответствующих оксидов энергиями связи, а цирконий присутствует в состоянии Zr^{4+} с окружением катионами Si^{4+} и ионами O^{2-} в первой координационной сфере. Установлено

присутствие этих элементов там, где отсутствуют содержащие их частицы или кластеры, что позволило автору сделать предположение о нахождении атомов этих элементов в максимально дисперсном состоянии внутри структуры цеолита с изоморфным замещением. Значимыми являются полученные результаты по влиянию природы структурообразующей добавки, используемой при синтезе цинкалюмосиликата, на его физико-химические и каталитические свойства в процессе ароматизации пропана. Установлено формирование частиц Zn-AC различной морфологии, что связано с разной природой структурообразователя, в результате наблюдается однородное или неоднородное распределение цинка в катализаторе.

Следует отметить, что представленные в данной главе эксперименты выполнены на высоком методическом уровне, с привлечением широкого набора современных физико-химических методов анализа: ТПД аммиака, ДТА-ТГА, ПЭМВР, ЯМР-спектроскопии и др., что позволило автору с высокой достоверностью интерпретировать выявленные закономерности.

В пятой главе представлены результаты исследований по превращению компонентов природного и попутного нефтяного газов в ароматические соединения в зависимости от состава катализатора и от соотношения углеводородных компонентов в исходной газообразной смеси. Показано, что Zn-содержащий цеолит проявляет более высокую активность и селективность в процессе превращения природного газа, а Ga-содержащий цеолитный катализатор – наибольшую активность в процессе превращения алканов C₃–C₄. Обнаруженные отличия автор объясняет формированием активных центров, обладающих разными функциональными особенностями.

В результате выполнения большого объема экспериментальных исследований автору удалось разработать и создать бифункциональные цеолитсодержащие катализаторы с достаточно высокой активностью и селективностью, а также с повышенным, по сравнению с известными промышленными аналогами, межрегенерационным пробегом. Последнее имеет особенно большое значение, так как для данного типа катализаторов эта характеристика зачастую определяет возможность их практического использования.

В целом, диссертационная работа представляет качественное фундаментальное исследование с возможной перспективой практического использования её результатов. Автором детально изучено влияние природы, концентрации и способа введения металла, типа носителя полученных катализаторов на их физико-химические характеристики, кислотность и каталитические свойства в процессе превращения алканов C₂–C₄ в ароматические углеводороды.

Несмотря на общее положительное впечатление о данной работе, по содержанию диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. В работе отсутствует детальный анализ использованных и синтезированных цеолитов (данные по гранулометрии цеолитов и значениям ОКР; химического состава).

2. Почему цеолиты в диссертации обозначаются по разному (ZSM-5, ВКЦ, АС). Это разные типы цеолитов? К какому классу они относятся?

3. Почему выбрали метод декатионирования через NH_4 форму, а не прямой обработкой кислоты? Какова степень обмена натрия на NH_4^+ ?

4. В качестве катализаторов сравнения выбраны промышленные образцы ИК-17-1 и ZnZSM-5. Для каких процессов и на какое сырье они рассчитаны?

5. Наличие в ИК-спектре полосы при 2950 см^{-1} автор объясняет «наличием в образце остатков структурообразующей добавки» (стр. 80), но все цеолиты прокаливались при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 7 часов. Как это объяснить? Каким методом определяли степень кристалличности: ИК-спектроскопии или методом РФА?

6. Утверждение о том, что для получения максимального количества ароматических углеводородов объемная скорость подачи должна быть $500\text{-}800 \text{ ч}^{-1}$ не подтверждено литературными данными или экспериментом.

7. Почему такая большая разница в активности Zn-содержащих цеолитов, полученных введением цинка пропиткой и ионным обменом? При получении образца смешением (когда оксид цинка практически не взаимодействует с цеолитом), активность тоже достаточно высокая.

8. Образование углеродных нитей автор объясняет наличием железа. Возникает вопрос об источниках появления железа и его количестве в цеолите?

9. В работе много внимание уделяется получению элементоалюмосиликатов и присутствуют несколько противоречивые заключения, которые приводят к следующим вопросам – галлий замещает Si или Al, он находится в решетке или в полостях цеолита и каков структурный тип получаемого цеолита?

10. К сожалению, в работе не представлено обоснование выбора модифицирующих агентов, например, In, Zr и Zn.

11. По содержанию Zn и внекаркасного алюминия образцы Zn-алюмосиликатов, синтезированных с разной структурообразующей добавкой, отличаются друг от друга. Как выделить в этом случае влияние структурообразующей добавки?

12. К сожалению, в работе встречаются описки и неудачные выражения: стр. 94 «... при этом селективность их образования уменьшается незначительно (с 43,0 до 51,8%)»;

рис. 3.1. и далее, как правило, по трем – четырем точкам графики не строят; стр. 95 «... имеют форму с размерами ...», а какую форму имеют не написано; стр. 106 «... даст углерод в виде тонких графеновых слоев», вероятно, это ошибка, т.к. чуть выше по тексту это «углеродные нити»; стр. 138 первый и второй абзац лучше было перенести в экспериментальную часть; на стр. 150 в предпоследнем предложении в слове «наибольшее» пропущена буква «и»; на стр. 211 последние два абзаца дублируют друг друга.

Однако данные замечания либо не очень существенны, либо носят дискуссионный характер, не затрагивая сути и выводов работы, и не снижают ее достаточно высокий научный уровень и важное значение для практики.

Работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, с использованием современных физико-химических методов исследования, а ее основные результаты опубликованы в ведущих научных журналах. Автореферат и опубликованные труды полностью отражают основное содержание диссертации.

Представленная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, и является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны научные подходы к формированию высокоактивных и высокоселективных катализаторов процесса превращения низших алканов в ароматические углеводороды. Исследования Восмериковой Л.Н. вносят существенный вклад в практику каталитических превращений термодинамически устойчивых углеводородов – этана, пропана, бутана и их смесей, на цеолитсодержащих катализаторах, а научно обоснованные принципы подбора химического состава и способов приготовления цеолитных систем, совокупность результатов по механизмам превращения алканов C_2-C_4 на цеолитных катализаторах и формирования на их поверхности углеродных отложений можно квалифицировать как значительный научный вклад в развитие теории катализа на цеолитах.

Считаю, что выполненную работу можно квалифицировать как значимое научное достижение, а её автор, Восмерикова Людмила Николаевна, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник лаборатории сорбционных и каталитических процессов Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Доктор технических наук (специальность 05.17.04 – технология органических веществ, 02.00.15 – кинетика и катализ), профессор Ламберов Александр Адольфович


Ламберов Александр Адольфович

Я, официальный оппонент, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Восмериковой Людмилы Николаевны, и их дальнейшую обработку.


Ламберов Александр Адольфович

Подпись Ламберова Александра Адольфовича
заверяю

Дата составления отзыва 16.10.2023 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18, корпус 1

