

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

Углеводороды C_2-C_4 традиционно являются важной частью сырья нефтехимических производств. Нефтехимическая промышленность США традиционно использует это сырье для производства низших олефинов, прежде всего этилена и пропилена; компания «Сибур» на своих производствах в качестве одного из основных компонентов сырья использует СУГи и этан, новые российские производства ориентированы на этан как основное нефтехимическое сырье. В то же время, ароматические углеводороды традиционно получают из продуктов переработки нефти и газового конденсата – легких бензиновых фракций (из продуктов пиролиза получают бензол; нефтехимическим риформингом – фракцию БТК). Использование газового сырья, фракции низших алканов алканов C_2-C_4 для получения ароматических углеводородов используется лишь в очень небольшом числе случаев, что объясняется недостаточными в настоящее время достигнутыми показателями процесса. Совершенствование этих процессов, в частности за счет разработки и создания новых версий катализаторов, использования различных нетрадиционных подходов к активации низкорреакционных молекул легких алканов является важной задачей, которую необходимо решить для широкой практической реализации таких процессов. Это подтверждает **актуальность** проводимых в работе Восмериковой Л.Н. исследований, направленных на совершенствование процессов переработки газообразных углеводородов с использованием металлсодержащих цеолитных катализаторов.

В соответствии с поставленной целью и для решения обозначенных в работе задач автор провел комплекс исследований, включающий в себя разработку процедур приготовления катализаторов, изменения их свойств путем варьирования химического состава и условий приготовления, изучение их физико-химических свойств, природы и распределения активных центров, оценку каталитических свойств контактов и оптимизацию условий их применения в реакциях превращения низших алканов C_2-C_4 в ароматические углеводороды.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературных источников, включающего 496 наименований. Материал работы изложен на 277 страницах машинописного текста, содержит 60 таблиц и 114 рисунков.

Во введении дано обоснование актуальности, новизны и практической значимости диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава посвящена обобщению и анализу литературных данных по переработки углеводородного сырья C_2-C_4 с использованием цеолитных катализаторов. В этом разделе рассмотрены вопросы синтеза цеолитов и способов их модифицирования, приводится анализ закономерностей превращения углеводородов C_2-C_4 на цеолитных катализаторах. В заключение обзора сформулирована цель и обозначены задачи исследования, а также пути их решения.

Во второй главе перечислены экспериментальные методики, приведена схема каталитической установки, описаны условия проведения экспериментов, методики приготовления катализаторов. Большое внимание уделено физико-химическим методам анализа, что очень важно для установления механизма реакций, протекающих на поверхности бифункциональных катализаторов. Используемые современные инструментальные методы анализа и методики позволяют считать полученные результаты корректными, не вызывающие сомнений в их достоверности.

В третьей, четвертой и пятой главах диссертационной работы представлены экспериментальные данные и их обсуждение. Вначале рассмотрено превращение более термодинамически устойчивого компонента попутного нефтяного газа – этана. Выявлены основные особенности и направления его превращения на немодифицированном цеолите и металлсодержащих цеолитных катализаторах. Показано, что на исходном цеолите в образующихся продуктах реакции содержится большое количество метана и этилена, что свидетельствует о преимущественном протекании реакций крекинга. На основании проведенных исследований установлены оптимальные условия синтеза ароматических соединений на металлсодержащих цеолитных катализаторах, их компонентный состав и выход. Показано, что для получения максимально возможного количества ароматических углеводородов процесс следует проводить при температуре 600-650 °С и объемной скорости подачи этана 500-800 ч⁻¹. Для различных Zn-содержащих цеолитных катализаторов выявлены особенности их активных центров, ответственных за превращение этана в ароматические углеводороды. Обнаружено, что наибольший эффект достигается на цеолитных катализаторах, содержащих 3,0 % мас. ZnO, полученных твердофазным механическим смешением и методом пропитки. Это объясняется, в первую

очередь, тем, что оба способа модифицирования приводят к формированию в катализаторе примерно одинакового количества активных центров близкой природы, осуществляющих активацию молекул этана и дальнейшие превращения промежуточных продуктов в ароматические углеводороды.

С применением методов термопрограммированной десорбции аммиака, дифференциального термического анализа, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и спектроскопии характеристического рентгеновского излучения детально изучен процесс дезактивации Zn-содержащего цеолитного катализатора на различных стадиях превращения этана, установлены природа и распределение активных фаз и коксовых отложений на его поверхности. Показано, что в ходе реакции конверсии этана на поверхности цеолитного катализатора происходит постепенное наложение и накопление углеродных отложений, которые блокируют его активные центры, приводя к потере каталитической активности.

Представляют интерес результаты, полученные при выявлении закономерностей формирования активных центров галлоалюмосиликатов, модифицированных Pt и Pd. Установлено присутствие кластеров платины в каналах всех полученных Pt-содержащих галлоалюмосиликатов. Избыток Pt локализуется на внешней поверхности цеолита в виде грубодисперсных частиц размером до 30 нм, форма которых огранена. На внешней поверхности галлоалюмосиликата, содержащего 0,2-0,5 % Pt, наблюдаются сферические образования частиц Ga. Это связано, в первую очередь, с тем, что в процессе протекания процесса ароматизации этана происходит изменение состава внутриканальных кластеров в сторону обогащения их атомами платины, а восстановление ионов галлия приводит к образованию сферических частиц металлического Ga на поверхности носителя. Полученные автором данные показали отсутствие палладия в каналах цеолита в образцах после проведения процесса ароматизации этана и его агрегирование с образованием частиц с размером около 4 нм, при этом галлий сохраняет устойчивое состояние в цеолите. Высказано предположение, что более низкая дисперсность палладия по сравнению с платиной является одной из причин того, что его добавка не приводит к существенному повышению ароматизирующей активности катализатора в процессе превращения этана, наблюдаемому для платиновых систем.

Четвертая глава диссертации посвящена изучению каталитического процесса превращения пропана, как одного из основного компонента попутного нефтяного газа, в ароматические углеводороды.

Большое внимание в этой главе уделено созданию новых каталитических систем – элементоалюмосиликатов цеолитной структуры ZSM-5 (MFI) со встроенными в кристаллическую решетку различными элементами, например Zn, Zr, In и Ga. Получение бифункциональных катализаторов на основе элементоалюмосиликатов и установление влияния вводимых в решетку цеолита элементов на механизм превращения легких углеводов представляет большой научный интерес. Восмериковой Л.Н. получены новые данные о природе активных центров элементоалюмосиликатов, местах их локализации, о силе и концентрации кислотных центров. Показано, что при введении на стадии гидротермального синтеза выбранных модифицирующих элементов происходит формирование частиц, которые отличаются по своей форме и химическому составу. Методом локального рентгеновского микроанализа установлено равномерное распределение элементов по объему каждой из морфологических форм, отсутствие отдельных фаз либо кластерных окисленных форм элементов, что указывает на локализацию ионов Zr^{4+} , Zn^{2+} и In^{3+} в объемной структуре алюмосиликата, происходящую за счет изоморфного замещения ионов Si^{4+} в кристаллической решетке цеолита. Использование современных физико-химических методов исследования позволили Восмериковой Л.Н. выявить основные закономерности в синтезе элементоалюмосиликатов, в формировании их поверхностных и соответственно каталитических свойств. Полученные результаты важны как в фундаментальном аспекте в области синтеза высококремнеземных цеолитов с заданными каталитическими свойствами, так и в вопросе практического использования катализаторов, полученных на их основе, в процессе переработки попутного нефтяного газа.

В данной главе также приводится большой объем экспериментальных данных по исследованию физико-химических и каталитических свойств Ga-содержащих катализаторов при вариациях методов их приготовления. Установлена зависимость активности и селективности каталитических систем от локализации и электронного состояния вводимого в цеолит галлия и кислотных характеристик самого цеолита. Показано, что наибольшее количество ароматических углеводов при превращении пропана образуется на Ga-содержащем цеолитном катализаторе, в который галлий введен методом пропитки. Проведен сравнительный анализ устойчивости к дезактивации Ga-содержащих цеолитных катализаторов, полученных различными способами, определена природа и установлено распределение коксовых отложений, образующихся на катализаторах в ходе протекания процесса превращения пропана. На основании полученных данных обнаружено, что для всех Ga-содержащих цеолитов характерно

небольшое отложение графитированного углерода в виде слоя с толщиной до 5 нм, который приводит к дезактивации их поверхности, а также наблюдается присутствие нитевидных отложений волокнистого углерода графитоподобной структуры с толщиной волокон 20-30 нм с расположенными на концах частицами железа. Установлено влияние структурообразующего агента, вводимого при синтезе катализатора на основные показатели ароматизации. .

Пятая глава содержит сравнительные результаты по превращению компонентов природного и попутного нефтяного газов на цеолитных катализаторах, содержащих добавки различных металлов. На основании проведенных исследований установлено, что процесс ароматизации низших алканов протекает на немодифицированном и металлсодержащем катализаторах цеолитной структуры, химический состав которых зависит от соотношения углеводородных компонентов в исходном газообразном сырье. При превращении природного газа и этана наиболее эффективным катализатором является цеолит, модифицированный цинком. Пропан и пропан-бутановая смесь селективно превращается в ароматические углеводороды на элементо- и алюмосиликатах, компонентами структуры или промоторами которых являются галлий, цинк и цирконий. В зависимости от состава исходного сырья ароматизация легких алканов с высокой селективностью протекает при температуре 550-650 °С и объемной скорости подачи сырья 250-800 ч⁻¹.

Важно отметить, что автором разработаны катализаторы, демонстрирующие относительно высокие каталитические показатели при переработке низших алканов в ароматические углеводороды.

Оценивая представленную к защите докторскую диссертацию Восмериковой Л.Н., следует, в первую очередь, подчеркнуть, что в ней получены важные результаты фундаментальных исследований, направленные на установление механизма синтеза ароматических соединений из алканов C₂-C₄, так и данные прикладных исследований, связанные с созданием новых каталитических систем для этого процесса. Автор получил ряд новых научных результатов, расширяющих современные представления о закономерностях гидротермальной кристаллизации цеолитов семейства пентасила, формировании и распределения активных центров цеолита и особенностях каталитического действия этих систем в превращении низкомолекулярных парафинов. **Научная новизна исследования** состоит в разработке новых способов синтеза металлцеолитных катализаторов, что подтверждается патентами на изобретения. Кроме того, в результате систематического изучения различных факторов, влияющих на

каталитические свойства цеолитов (элементный и фазовый состав катализатора, природа и распределение активных центров, локализация и электронное состояние модифицирующей добавки), найдены условия направленного регулирования протекания исследованных процессов. В диссертации значительное внимание уделено исследованию дезактивации катализаторов в процессе конверсии низших алканов, установлены факторы, влияющие на процесс коксообразования. Это позволило автору обосновать механизм формирования продуктов уплотнения.

Практическая ценность диссертации заключается в том, что ее результаты могут служить основой для получения эффективных катализаторов полифункционального действия, и для разработки исходных данных на проектирование каталитических установок различной производительностью по газообразному углеводородному сырью. Автором разработаны каталитические системы и определены условия проведения процесса, позволяющие получать ароматические углеводороды с высоким выходом из различного по составу газообразного углеводородного сырья. Это делает перспективной промышленную реализацию полученных результатов.

Материал диссертационной работы представляет интерес для специалистов, работающих в области гетерогенного катализа, нефтехимии и органического синтеза, а также для специалистов, занимающихся получением и изучением свойств цеолитных катализаторов, поиском направлений их возможного применения в газопереработке и нефтехимии.

На основании полученных экспериментальных результатов и их всестороннего анализа автором сделаны выводы, которые позволяют заключить, что поставленные в работе задачи им успешно решены. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

Хотелось бы отметить некоторые замечания по работе, которые не снижают ее ценности, высокий научный уровень и практическую значимость.

1. Одним из основных препятствий реализации процесса ароматизации C_2 - C_4 углеводородов на практике является образование метана. Высокая селективность по этому продукту делает использование такого сырья не всегда оправданным для получения ароматических соединений. Хотелось бы видеть в диссертации больший акцент на этом процессе, причина его протекания и подходах к его возможному подавлению. Есть ли принципиальные ограничения на достижение низких селективностей по метану, в особенности при использовании пропан-бутановых фракций?

Как это связано с механизмом реакции и является ли образование метана неизбежным спутником таких превращений или происходит по параллельному пути?

2. Значительное количество данных, приводимых автором на рисунках и в таблицах касается конверсии и селективности процесса. В то же время для многих катализаторов наблюдается быстрая дезактивация с падением конверсии и (или) изменением селективности. Для какого времени проведения реакции приведены все указанные данные? Это имеет принципиальное значение с учетом различных скоростей дезактивации изменением селективности в процессе дезактивации.

3. При исследовании превращения пропана в главе 4 в таблицах часто приводится селективность крекинга пропана в C1-C2 углеводороды и во многих случаях отсутствует селективность по метану. Данные по образованию этана и метана имело бы смысл представить не только в Таблице 4.3, но и в других таблицах, тем более что отношение между этими продуктами согласно данным указанной таблицы меняется с изменением температуры. Будет ли оно меняться в процессе дезактивации и при изменении времени контакта?

4. В Таблице 4.4 при сравнении превращения этана и пропана приводится показатель отношение селективности по ароматическим соединениям к селективности по метану. Имело бы смысл добавить показатель селективность по ароматическим соединениям к селективности по продуктам крекинга. Это позволит оценить влияние конкурирующих реакций крекинга более полно

5. В работе имеется ряд довольно интересных данных по влиянию используемого структурообразующего агента на активность и селективность катализатора ароматизации. Имеются данные об особенностях строения кислотных и металлсодержащих центров и об особенностях протекания процесса. Но сами эти данные не увязаны в отдельный вывод ни в главе 4, ни в выводах к работе. Представляется, что это было бы целесообразным

6. В разделе 4 в выводах речь идет о кинетической модели. Последняя предполагает определение констант и решение обратной кинетической задачи. Хотелось бы видеть эти данные, если они были получены. Если этого не было сделано, имеет смысл говорить о связи кинетических закономерностей и предполагаемого механизма процесса

7. При приведении данных по превращению немодельного сырья важным является селективность по метану. Она приводится не везде. Для фракции ПБФ-2 важным является вопрос о степени вовлечения этана в процесс ароматизации. Сам этот вопрос, касающийся одновременного превращения C₂ и C₃-C₄ углеводородов, подробно не обсуждается в работе, но он является принципиально важным для промышленной реализации процесса.

Какова возможность вовлечения низших углеводородов в процесс при в одновременном превращении и каков диапазон температур и объемных скоростей, где этот процесс является наиболее вероятным

Высказанные замечания не затрагивают основных выводов и положений диссертационной работы, представляющей собой законченное научное исследование, выполненное на высоком теоретическом и практическом уровнях в области нефтехимии и катализа. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием широкого спектра современных физико-химических методов исследования и подтверждена представительными данными каталитических измерений с применением индивидуальных газообразных углеводородов и их различных смесей. Все это позволяет квалифицировать работу как важное достижение в области создания научных основ одностадийной химической переработки алканов C_2-C_4 в ароматические углеводороды.

Основные результаты диссертации представлены в 27 статьях в рецензируемых научных изданиях, а также в 51 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях. Получено 2 патента РФ.

В целом можно отметить, что диссертационная работа, направленная на создание новых фундаментальных подходов к получению бифункциональных катализаторов ароматизации низших алканов, выявление взаимосвязей между каталитическими свойствами контактов и природой их активных центров, оптимизацию состава и способа приготовления соответствующих катализаторов и развитие практически важных каталитических процессов получения ценных химических продуктов, по своей актуальности, научной и практической значимости полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор, Восмерикова Людмила Николаевна, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)
Доктор химических наук (специальность 02.00.13 – Нефтехимия), член-корреспондент РАН, профессор Максимов Антон Львович
Я, Максимов Антон Львович, согласен на автоматизированную обработку персональных данных, приведенных в настоящем документе.

 Максимов А.Л.

Подпись Максимова Антона Львовича заверяю.
И.О. Учёного секретаря ИНХС РАН
К-т хим. наук, доцент



И.С. Калашникова/

Дата составления отзыва: 16.10.2023

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Тел.: 84959554201

E-mail: director@ips.ac.ru