


УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (УФИЦ РАН)

д-р биол. наук, профессор

 В.Б. Мартыненко

« _____ » _____ 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (УФИЦ РАН) на диссертационную работу Восмериковой Людмилы Николаевны «Закономерности ароматизации алканов C_2-C_4 с участием активных центров металлосодержащих цеолитных катализаторов», представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Восмериковой Л.Н. посвящена изучению особенностей и закономерностей селективного превращения углеводородных компонентов попутного нефтяного газов на металлосодержащих цеолитных катализаторах в зависимости от их химического состава и способов получения с целью создания эффективных бифункциональных катализаторов превращения легких углеводородов в ароматические соединения.

Актуальность проводимых диссертантом исследований обусловлена необходимостью поиска новых эффективных подходов для решения проблемы рационального использования попутного нефтяного газа. Существующие в настоящее время технологии переработки природных углеводородных газов неэффективны или малорентабельны. Перспективным направлением рационального использования этого углеводородного сырья может стать его химическая переработка в одну стадию с получением ароматических углеводородов в присутствии катализаторов на основе синтетических высококремнеземных цеолитов ZSM-5 (тип MFI), обладающих рядом ценных специфических свойств, таких как уникальная кристаллическая структура, регулируемая кислотность и термостабильность. Вместе с тем, до настоящего момента отсутствует единое мнение о природе и структуре каталитически активных центров и механизмах каталитических реакций даже для наиболее широко используемых цеолитных систем. Решение данных задач позволит вести целенаправленный синтез цеолитов ZSM-5 и на их основе каталитических систем с прогнозируемыми свойствами. В связи с этим представленная диссертационная работа Восмериковой Л.Н., в которой решается важная научная проблема – установление закономерностей превращения алканов C_2-C_4 в ароматические углеводороды на металлосодержащих катализаторах на основе цеолитов ZSM-5, является, несомненно, актуальной.

Обоснованность научных положений и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Представленные в диссертации результаты, научные положения, обобщения и выводы являются достоверными и обоснованными. Это обеспечивалось квалифицированным применением комплекса современных физических и физико-химических методов исследования, таких как рентгенофазовый анализ; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; дифференциальная сканирующая калориметрия – термогравиметрия; сканирующая электронная микроскопия; просвечивающая

электронная микроскопия высокого разрешения, совмещённая с рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией; инфракрасная спектроскопия и др. Обработка результатов измерений проводилась с помощью современных информационных средств и компьютерных программ.

Научная новизна. В результате систематического исследования превращения алканов C_2-C_4 на каталитических системах, представляющих собой металлосодержащие цеолиты ZSM-5, модифицированные на стадии их гидротермального синтеза, а также постсинтетических обработок (пропитка, ионный обмен или твердофазное смешение с модификатором) установлено:

1. Превращения алканов C_2-C_4 сопровождаются блокировкой активных металлосодержащих и кислотных центров цеолитного катализатора коксовыми отложениями различной структуры, приводящей к их дезактивации. Предложен механизм дезактивации катализаторов конверсии низших алканов коксовыми отложениями.

2. Физико-химические и каталитические свойства цеолита ZSM-5, модифицированного цинком на стадии кристаллизации, зависят от природы используемого темплата. Наибольшая активность и стабильность в ароматизации этана наблюдается у каталитической системы, при кристаллизации которой в качестве темплата использован гексаметилендиамин.

3. В результате модифицирования галлоалюмосиликата платиной на его поверхности формируются Pt-Ga кластеры, с участием которых при вращении этана происходит отрыв гидрид-иона от молекулы этана с образованием этилена, что приводит к ускорению ключевой стадии процесса превращения этана. Наиболее высокой активностью в превращении этана и селективностью в образовании ароматических углеводородов обладает галлоалюмосиликат с добавкой 0,3 % Pt, что связано с увеличением концентрации Pt в самой дисперсной форме и оптимизацией состава и соотношения активных центров различной природы.

4. При превращении этана происходит блокировка кислотных центров цеолита ZSM-5 коксовыми отложениями различной структуры, приводящая к его дезактивации. Образуются углеродные отложения с высоко разупорядоченной графитоподобной структурой и в форме нитей, в которых углерод находится в виде сильно искривленных графитоподобных слоев.

5. Изучены кинетические закономерности и разработана кинетическая модель превращения пропана в ароматические углеводороды на галлийсодержащем цеолитном катализаторе. Установлены отличительные особенности формирования углеродных отложений на поверхности Ga-содержащих цеолитов со структурой цеолита ZSM-5 в процессе ароматизации пропана в зависимости от способа их получения. Показано, что в процессе ароматизации пропана весь галлий переходит в катионо-дисперсное состояние. Обнаружено, что на Ga-содержащих цеолитах присутствуют нитевидные отложения углерода графитоподобной структуры (толщина волокон ~20 нм), а также небольшие отложения углерода на поверхности кристаллов цеолита с толщиной слоя ~1 нм.

6. С применением комплекса современных физико-химических методов исследования получены новые сведения о природе и механизме формирования активных центров элементалюмосиликатов (Э-АС), содержащих катионы цинка, галлия, циркония и индия и их роли в активации пропана. Показано, что добавление соединений Zn, Zr и In в реакционную смесь приводит в процессе гидротермального синтеза цеолита к образованию частиц элементалюмосиликатов различной морфологии и отличающиеся элементным составом. При введении в цеолит указанных промотирующих добавок формируются более активные в процессе ароматизации пропана каталитические системы по сравнению с алюмосиликатными аналогами, при этом наиболее активные и селективные из них, содержат в качестве модификаторов цинк и галлий.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что получены новые знания: а) о формировании и распределении кислотных центров в цеолитах ZSM-5 в зависимости

от природы структурообразующей добавки и силикатного модуля; б) о формировании и распределении активных центров в каталитических системах, представляющих собой алюмосиликаты или элементоалюмосиликаты со структурой цеолита ZSM-5, модифицированные соединениями Ga, Zn, Zr и In различными способами (на стадии гидротермального синтеза цеолита или постсинтетическими обработками: пропитка, ионный обмен или твердофазное смешение с модификатором); в) о превращении алканов C_2-C_4 , в том числе, в ароматические углеводороды на указанных каталитически активных материалах.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработаны новые бифункциональные катализаторы, обладающие дегидрирующей и кислотной функциями, которые обеспечивают превращение термодинамически устойчивых молекул низших алканов в ароматические соединения. Определены условия превращения газообразных углеводородов и их смесей различного состава, обеспечивающие максимальный выход ароматических углеводородов на новых катализаторах.

Предложенный автором процесс превращения алканов C_2-C_4 в ароматические углеводороды на разработанных катализаторах можно рассматривать как дополнительный способ их производства из доступного сырья.

Полученные в работе результаты вносят вклад в создание научной основы для совершенствования технологии химической переработки газообразных углеводородов и могут быть использованы при проектировании демонстрационных установок переработки попутного нефтяного газа или его компонентов.

Материал диссертационной работы представляет интерес для специалистов, занимающихся исследованиями в области приготовления и изучения свойств цеолитных катализаторов, поиском направлений их возможного применения в газо- и нефтепереработке, и может быть использован в следующих научных организациях и высших учебных заведениях: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного научного бюджетного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (химический факультет), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и других учреждениях, а также на промышленных предприятиях газо- и нефтехимического профиля: ПАО «Газпром», ПАО «СИБУР Холдинг», ООО «ВНИИГАЗ», АО «Томскгазпром» и др.

Оценка содержания диссертации. Диссертационная работа содержит введение, пять глав, выводы и библиографический список из 492 источников. Общий объем работы составляет 278 страниц, содержит 114 рисунков и 60 таблиц.

Во введении представлены общие положения диссертации: актуальность работы; цель и задачи исследования; научная новизна и практическая значимость полученных результатов; положения, выносимые на защиту; апробация работы и научные публикации; вклад автора в выполненные исследования.

В первой главе представлен обзор отечественной и зарубежной литературы, освещающей вопросы синтеза цеолитов и способов их модифицирования, природы активных центров немодифицированных и металлсодержащих цеолитных катализаторов. Особое внимание уделено основным закономерностям превращения углеводородов C_2-C_4 на пентасилсодержащих катализаторах. Рассмотрены особенности их дезактивации. На основе проведенного анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе представлено описание используемых в работе методов приготовления цеолитов и металлсодержащих катализаторов на их основе. Металлсодержащие цеолитные катализаторы были получены методами ионного обмена, пропитки, механического смешения и изоморфного замещения.

При проведении исследований был использован комплекс современных физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопия, рентгенофазовый и термический анализы, электронная микроскопия, температурно-программированная десорбция аммиака, ИК-спектроскопия адсорбированных молекул, ЯМР-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота и др.

Каталитические свойства образцов изучали на стендовой установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». В качестве исходного углеводородного сырья использовали этан, пропан, н-бутан, пропан-бутановую фракцию разных составов, а также природный газ.

В третьей главе приведены результаты исследований физико-химических и каталитических свойств металлсодержащих цеолитных катализаторов в процессе конверсии этана. Показано, что наибольшее количество ароматических углеводородов из этана образуется на цеолитных катализаторах, содержащих 3,0 % мас. ZnO , полученных механическим смешением и методом пропитки, а также на биметаллической системе 0,3 % $Pt/Ga-AC$. С применением физико-химических методов установлены особенности формирования активных центров Zn -, Ga - и Pt -содержащих пентасилов. Обнаружено, что при модифицировании кислотного цеолита цинком образуются сильные электроакцепторные центры, ответственные за отрыв гидрид-ионов от этана и обеспечивающие его высокую активность и селективность по ароматическим углеводородам в превращении этана. Установлено, что при введении платины в галлоалюмосиликат происходит образование активных центров, включающих как галлий, так и платину. При увеличении концентрации платины в галлоалюмосиликате более 0,1 % наблюдается миграция галлия на внешнюю поверхность кристаллов цеолита, при этом платина образует кластеры в его каналах. Показано, что с участием $Pt-Ga$ кластеров происходит отрыв гидрид-иона от молекулы этана с образованием этилена, что приводит к ускорению ключевой стадии процесса превращения этана. Добавка палладия к галлоалюмосиликату приводит к менее значительному повышению его ароматизирующей активности в процессе превращения этана и объясняется более низкой дисперсностью, а также преимущественной локализацией палладия на внешней поверхности кристаллов цеолита.

Установлены особенности процесса образования кокса при превращении этана на Zn -содержащем цеолитном катализаторе, и определена природа образующихся продуктов уплотнения. На основании полученных результатов сделано заключение о блокировке активных кислотных центров коксовыми отложениями (наиболее быстро в начальный период работы), приводящее к дезактивации катализатора. Установлено формирование углеродных отложений с сильно разупорядоченной графитоподобной структурой и в виде нитевидных структур, в которых углерод находится в форме сильно искривленных графитоподобных слоев. Предложен механизм образования коксовых отложений на Zn -содержащем цеолитном катализаторе.

В четвертой главе рассмотрен процесс превращения пропана на цеолитных катализаторах, модифицированных различными металлами, и выявлены особенности его

превращения на их активных центрах. Для введения металлов в цеолит использовали методы пропитки, ионного обмена и механического твердофазного смешения, а также непосредственно на стадии гидротермального синтеза цеолита. Установлено, что введение в цеолит Zr методом пропитки не приводит к увеличению конверсии пропана, но повышает ароматизирующую активность катализатора. Обнаружено, что промотирующий эффект от введения Zn в цеолит существенно выше при использовании катализатора в процессе конверсии этана по сравнению с превращением пропана. Введение в состав цеолита Pt приводит к резкому повышению каталитической активности катализатора, но не способствует повышению селективности по ароматическим углеводородам.

Показано, что Ga-содержащие цеолитные катализаторы, приготовленные различными способами, отличаются по кислотным свойствам и каталитической активности в процессе ароматизации пропана, что обусловлено локальными неоднородностями в распределении алюминия и галлия в алюмосиликатном кристаллическом каркасе. Установлены отличительные особенности формирования углеродных отложений на поверхности Ga-содержащих цеолитов в ходе ароматизации пропана в зависимости от способа получения катализатора. Показано, что образующийся на катализаторах кокс обладает практически однородной структурой. На основе экспериментально полученных кинетических зависимостей и имеющихся литературных данных разработана кинетическая модель ароматизации пропана.

Показано, что введение в состав цеолита на стадии гидротермального синтеза In, Zr и Zn приводит к образованию частиц, отличающихся по морфологии и элементному составу. Zn-алюмосиликаты, синтезированные с использованием различных структурообразующих добавок, отличаются по каталитическим свойствам в процессе ароматизации пропана, что обусловлено локальными неоднородностями в распределении цинка в алюмосиликатном кристаллическом каркасе и различной кислотностью катализаторов. Установлено, что наибольшей каталитической активностью и стабильностью обладают Zn-содержащие цеолиты, синтезированные с использованием в качестве структурообразователя соответственно бикарбоната аммония и гексаметилендиамина.

В пятой главе представлены результаты исследований превращения н-бутана, пропан-бутановой фракции и природного газа на наиболее активных цеолитных катализаторах. Установлено, что для Zn-содержащего цеолита выход ароматических углеводородов не зависит от состава используемого газообразного углеводородного сырья. В то же время, для образца Ga-AC наблюдается иная зависимость – выход ароматических углеводородов существенно зависит от конверсии исходного углеводородного сырья, резко увеличиваясь при высоких степенях его превращения (более 70 %). Обнаруженные отличия в поведении катализаторов связаны с различными функциональными особенностями их активных центров, формирующихся при введении металлов в цеолитную матрицу.

Показано, что по своим каталитическим свойствам лабораторные образцы катализаторов не только не уступают известным отечественным и зарубежным каталитическим системам, создаваемым для производства ароматических соединений из легких алканов, но и обладают более высокой активностью и стабильностью.

Выводы, сделанные на основании полученных результатов исследований, соответствуют научным положениям, целям и задачам диссертационной работы.

По тексту диссертации и автореферата имеются следующие замечания и пожелания

1. В экспериментальной части диссертации желательно было указать, что каталитические эксперименты проводили в условиях отсутствия диффузионных ограничений (кинетическая область реализации процесса).
2. В экспериментальной части диссертации указано, что при приготовлении катализаторов их подвергали термообработке при 550 °С, в то же время каталитические эксперименты по

ароматизации этана проводили при 650 °С. По-видимому, перед каталитическими экспериментами образцы катализаторов подвергали стабилизации, однако в тексте диссертации эта информация отсутствует.

3. Правильно называть цеолиты ZSM-5 и т.д. (структурный тип MFI), а не цеолит структурного типа ZSM-5.

4. В тексте диссертации несколько раз, например на стр.10, упоминается, что разработаны эффективные бифункциональные катализаторы. Вряд ли катализаторы, дезактивирующиеся в течение короткого времени, можно называть эффективными.

5. В тексте диссертации, например на стр. 10 и 11, говорится о том, что определены оптимальные условия проведения процесса ароматизации газообразных углеводородов. В этом случае нужно указывать критерий оптимизации.

6. На стр.77 при описании характеристик катализатора ИК-17М говорится, что он создан на основе низкомолекулярного цеолита ИК-17-1, а ниже приводится мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равное 60-83. Можно предположить, что это опечатка.

7. На стр.102 диссертации изменение состава образующихся продуктов реакции при увеличении продолжительности каталитического эксперимента объясняется образованием разных форм коксовых отложений. Непонятно, почему образование разных форм продуктов уплотнения влияет на состав образующихся жидких и газообразных продуктов реакции?

8. В таблице 4.8 приведены результаты исследования текстурных характеристик Ga-содержащих цеолитных катализаторов, отличающихся способом введения Ga в цеолит. Желательно было привести для сравнения характеристики исходного цеолита.

9. Встречаются неудачные фразы, например:

Стр.121 диссертации: большинство гетерогенных катализаторов, используемых в настоящее время на практике, состоят из одного или нескольких каталитически активных соединений, нанесенных на материалы-носители.

Стр.137 диссертации: Глава 4. Превращение пропана на металлсодержащих цеолитных катализаторах. Непонятно, зачем нужен первый абзац. Информация, приведенная в нем, изложена ранее.

Стр.148 диссертации: По-видимому, методом ионного обмена не удастся прочно закрепить Ga на поверхности цеолита. Очевидно, что при ионном обмене катионы Ga^{3+} должны находиться в каналах цеолита, иначе это не ионный обмен.

Стр. 4 автореферата: не ясна роль металлсодержащих центров на различных стадиях и в ходе протекания процесса ароматизации.

Указанные выше замечания не вызывают сомнений в обоснованности положений и основных выводов диссертации. Диссертация написана в доступной форме, в ней прослеживается внутреннее единство и логика изложения результатов. Основные результаты работы опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, входящих в перечень ВАК, защищены патентами и апробированы на международных и отечественных конференциях, симпозиумах и совещаниях. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

Заключение. Диссертационная работа представляет самостоятельное, законченное исследование, имеющее важное научное и практическое значение. Полученные в ней результаты углубляют наши знания о формировании и распределении активных центров в каталитических системах, представляющих собой алюмосиликаты или элементоалюмосиликаты со структурой цеолита ZSM-5, модифицированные соединениями Ga, Zn, Zr и In различными способами и о превращении алканов $\text{C}_2\text{-C}_4$, в том числе, в ароматические углеводороды на указанных каталитически активных материалах. Эти результаты можно квалифицировать как значительный вклад в развитие научного направления – каталитические превращения углеводородов, их реализация позволит получать дополнительное количество ароматических углеводородов из альтернативных нефти видов сырья.

По критериям актуальности, научной новизны и практической значимости диссертационная работа «Закономерности ароматизации алканов C_2-C_4 с участием активных центров металлосодержащих цеолитных катализаторов» соответствует требованиям п.9 «Положений о порядке присуждения учёных степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание учёной степени доктора химических наук, а её автор, Восмеригова Людмила Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Диссертационная работа Восмериговой Л.Н. и отзыв на неё обсуждены и одобрены на научном семинаре ИНК УФИЦ РАН – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (протокол № 9 от 5 октября 2023 г.).

Первый заместитель директора Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,

кандидат химических наук

И.С. Шепелевич

Заведующий лабораторией приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ),

д-р хим. наук, профессор

Б.И. Кутепов

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (УФИЦ РАН), 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа. Проспект Октября, д. 71, <http://ufic.ufaras.ru>, тел. +7 (347) 235-60-22, e-mail: presidium@ufaras.ru

Копии И.С. Шепелевича и Б.И. Кутепова
заверяю
Главной ученой секретарь



И.Раттахова