

О Т З Ы В

на автореферат диссертационной работы Восмериковой Л.Н. «Закономерности ароматизации алканов C₂–C₄ с участием активных центров металлсодержащих цеолитных катализаторов»

Диссертационная работа Восмериковой Л.Н. посвящена установлению закономерностей превращения низших алканов в ароматические углеводороды на металлсодержащих цеолитных катализаторах, отличающихся составом и способом приготовления, природой и локализацией активных центров, а также выявлению особенностей их дезактивации в ходе протекания процесса. Поскольку задачи эффективного использования низкомолекулярных углеводородов (в первую очередь, попутных нефтяных и природного газов), масштаб добычи которых исчисляется сотнями млрд м³, являются весьма важными и перспективными для получения большого ассортимента ценных химических продуктов, то актуальность диссертационной работы Восмериковой Л.Н. не вызывает сомнения.

Оценивая научную значимость работы, следует отметить полученные автором новые фундаментальные данные о влиянии природы, концентрации и способа введения модифицирующих добавок на физико-химические и каталитические свойства цеолитных катализаторов в процессе ароматизации алканов C₂–C₄. Установлено, что наиболее эффективными катализаторами данного процесса являются цеолиты, модифицированные галлием, платиной, цинком и цирконием. При этом выявлено, что высокая каталитическая активность промотированных платиной галлоалюмосиликатов в процессе ароматизации этана обусловлена ускорением ключевой стадии процесса превращения этана – дегидрирование этана за счёт отрыва гидрид-иона от его молекулы с образованием этилена с участием Pt-Ga кластеров. Впервые разработана кинетическая модель ароматизации пропана в присутствии галлийсодержащего цеолитного катализатора, позволяющая сформировать различные варианты протекания химических реакций и рассчитать наиболее вероятный маршрут превращения пропана: пропан → олефины C₂–C₃ (диеновые и ацетиленовые соединения) → олефины C₆–C₁₂ → арены. Впервые показано, что на формирование углеродных отложений на поверхности Ga-содержащих цеолитов в процессе ароматизации пропана влияет способ получения катализатора. Так, на Ga-содержащих цеолитах присутствуют нитевидные отложения углерода графитоподобной структуры с включениями железа (толщина волокон ~20 нм), а также небольшие отложения углерода на поверхности кристаллов цеолитов с толщиной слоя ~1 нм. Формирование углеродных отложений на частицах цинка происходит при взаимодействии цинка с продуктом дегидрирования этана до ацетилену с образованием неустойчивого карбида металла, который при последующем распаде дает углерод в виде тонких графеновых слоев.

Автором впервые получены новые сведения о природе активных центров элементоалюмосиликатов, содержащих катионы цинка, галлия, циркония и индия, о механизме формирования таких центров и их роли в активации пропана.

Важным результатом работы является разработка эффективных бифункциональных катализаторов, сочетающих дегидрирующие и кислотные центры, которые обеспечивают превращение молекул низших алканов в ароматические соединения. Разработанные автором каталитические системы позволяют получать ароматические углеводороды с

селективностью от 43 до 70 % в зависимости от углеводородного состава исходного сырья и химического состава катализатора.

Выявлена зависимость конверсии и селективности образования продуктов превращения алканов C2–C4 от условий проведения процесса. Определены оптимальные условия проведения процесса ароматизации газообразных углеводородов -этана, пропана и их смесей различного состава.

Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Автореферат написан в доступной и ясной форме, его содержание логично выстроено и хорошо оформлено.

По работе имеется следующее небольшое замечание:

Из приведенных в автореферате данных (рис. 29) сложно сравнивать каталитические свойства исследованных катализаторов и промышленных образцов, поскольку в изученных условиях конверсия пропан-бутановой фракции составляет на всех катализаторах 100%, разница в выходах ароматических соединений незначительна (так видно на рисунке), состав аренов не приводится, также как и информация по стабильности работы катализаторов.

Указанное замечание не снижает научную и практическую ценность полученных результатов и не портит хорошего впечатления о работе. В целом, диссертационная работа **Восмериковой Л.Н. «Закономерности ароматизации алканов C2–C4 с участием активных центров металлосодержащих цеолитных катализаторов»** представляет собой законченную научную работу, отвечает всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, **Восмерикова Людмила Николаевна**, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.12–Нефтехимия.

Ведущий научный сотрудник
лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН,
д.х.н., доцент

Григорьева Н.Г.

Подпись Григорьевой Н.Г. заверяю,
Первый заместитель директора ИНК УФИЦ РАН,
к.х.н.



Шепелевич И С.

16.10.2023 г.