

ОТЗЫВ

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

1. Актуальность темы диссертации

Эффективное решение проблемы рационального использования природных ресурсов нефти и газа состоит в расширении сырьевой базы промышленного производства ароматических углеводородов и легких алкенов за счет внедрения в практику новых процессов химической переработки углеводородов C_1-C_4 , являющихся компонентами природного и попутного нефтяного газов, а также отходящих газов нефтехимических производств.

Процессы прямой переработки попутных нефтяных газов привлекают особое внимание, поскольку могут обеспечивать существенное сокращение объемов выбросов парниковых газов с одновременным получением высокомаржинальных химических продуктов. Реализация подобных технологий естественным образом требует создания новых каталитических систем, проявляющих высокую активность, селективность и стабильность своего действия.

Представленная диссертация посвящена созданию одностадийного каталитического процесса превращения компонентов природного и попутного нефтяных газов в жидкие углеводороды. Учитывая огромные количества попутных нефтяных газов, сжигаемых в настоящее время в местах добычи нефти, тема работы представляется чрезвычайно актуальной. Создание нового катализатора всегда требует проведения большого объема как теоретических, так и экспериментальных работ, одновременно направленных с одной стороны на установление физико-химических закономерностей формирования гетерогенных систем в зависимости от свойств их отдельных составляющих, способа приготовления, фазового состава, структуры и т.д., а с другой на определение факторов, влияющих на активность, селективность и стабильность разрабатываемых катализаторов в конкретной химической реакции. Получению ответов как минимум на ряд подобных вопросов, возникающих при рассмотрении проблемы переработки легких алканов на цеолитсодержащих катализаторах, и посвящена диссертационная работа Л.Н. Восмериковой.

2. Новизна и достоверность основных выводов и результатов, полученных и сформулированных в диссертационной работе

В диссертационной работе автором представлены новые результаты о закономерностях превращения легких алканов в ароматические углеводороды на металлсодержащих цеолитных катализаторах в зависимости от состава и способа их приготовления, установлены закономерности формирования активных центров металлсодержащих пентасилов и их роль в процессе превращения алканов C_2-C_4 в ароматические углеводороды. Впервые установлены особенности дезактивации рассматриваемых катализаторов в ходе протекания процесса. На основании полученных данных предложена схема формирования и накопления коксовых отложений на катализаторах, дифференцированы формы образующегося кокса. Впервые получены сведения о природе активных центров и распределении компонентов в элементоалюмосиликатах (Э-АС), содержащих катионы цинка, галлия, циркония, индия, и показано их возможное участие в активации пропана. Впервые выявлена роль структурообразователя в формировании Zn-содержащего цеолита и установлено, что наибольшая активность и стабильность Zn-содержащего цеолитного катализатора достигается в случае использования при синтезе цеолита в качестве темплата гексаметилендиамина. В результате систематического изучения различных факторов, влияющих на каталитические свойства металлсодержащих цеолитных катализаторов, установлено, что наиболее значимыми из них являются элементный и фазовый состав катализатора, природа модифицирующих катионов, их локализация и электронное состояние. Автором предложен механизм реакций превращения легких алканов, протекающих на поверхности цеолитных катализаторов, который согласуется с известными литературными данными.

Достоверность результатов диссертационной работы не вызывает сомнения. Сделанные в диссертационной работе выводы надежно подкреплены экспериментальными данными, полученными с использованием современных методов исследования (ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, температурно-программированная десорбция аммиака и др.). Результаты работы не противоречат друг другу и воспроизводимы.

Основное содержание работы представлено в 80 печатных работах, включающих 27 статей в изданиях, включенных в список ВАК, в том числе 17 статей, входящих в базу научного цитирования Web of Science и/или Scopus, и материалы и тезисы 51 доклада на международных и российских конференциях, получено 2 патента РФ.

3. Практическая значимость результатов

Значимость результатов диссертации для практики заключается в разработке научных основ технологии производства ароматических углеводородов из компонентов попутных нефтяных газов, в разработке новых способов получения модифицированных цеолитных катализаторов для ароматизации газообразных углеводородов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Полученные в работе результаты целесообразно использовать на предприятиях топливно-энергетического комплекса, особенно в регионах добычи и переработки нефти и газа (АО «Томскгазпром», ПАО «Газпром нефть», ПАО «СИБУР Холдинг» и др.).

4. Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа Восмериковой Л.Н. изложена на 277 страницах и состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы из 496 наименований.

Во введении дано обоснование актуальности, новизны и практической значимости диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных. В обзоре рассмотрено состояние исследований в области каталитической ароматизации легких углеводородов, важнейшие результаты и современные научные представления о составе, строении, структуре и свойствах высококремнеземных цеолитов (ЦВК), о природе активных центров немодифицированных и модифицированных цеолитных катализаторов, механизме превращения углеводородов с их участием, об основных способах синтеза и модифицирования высококремнеземных цеолитов с целью повышения их активности, селективности и стабильности. В главе также содержатся сведения о природе и локализации продуктов дезактивации, образующихся на поверхности цеолитных катализаторов в ходе превращения углеводородов. Следует отметить, что обзор выполнен на высоком уровне, проделана большая работа по изучению состояния и определению уровня исследований в рассматриваемой области на сегодняшний день.

Вторая глава представляет собой методическую часть работы, в которой описаны способы синтеза высококремнеземных цеолитов и методы приготовления катализаторов на их основе, физико-химические методы исследования, включающие ИКС, СЭМ, ПЭМВР, РФА, ТГА, РФЭС и др., методики исследования каталитических свойств.

В третьей главе приводятся и обсуждаются результаты исследования превращения этана на металлосодержащих цеолитных катализаторах. Представлен большой объем экспериментальных данных по изучению физико-химических и каталитических свойств Zn-

содержащих пентасилов. Рассмотрено влияние способа введения и концентрации оксида цинка, структуры исходного цеолита, природы структурообразователя на активность и селективность катализатора в процессе превращения этана в ароматические углеводороды. Изучено влияние условий проведения процесса на состав и выход продуктов превращения этана. Установлена взаимосвязь между кислотными и каталитическими свойствами Zn-содержащих цеолитных катализаторов и показано, что введение в цеолит цинка приводит к формированию сильных апротонных кислотных центров, способных ускорять протекание дегидрирования этана, являющейся лимитирующей стадией общего процесса превращения, а также реакции дегидроциклизации образующихся алкенов. Особую практическую ценность представляют результаты по изучению закономерностей протекания процесса коксообразования Zn-содержащего цеолитного катализатора. На основе результатов исследований автором предложена общая схема образования углеродистых отложений на поверхности катализаторов по мере их дезактивации.

Одним из важных результатов работы является синтез и рассмотрение свойств биметаллических цеолитных систем. Автором показано, что дополнительное введение в состав галлоалюмосиликата платины существенно повышает его каталитическую активность в превращении этана. Анализ данных по изучению состояния активных центров этих катализаторов позволил утверждать, что стадия дегидрирования этана реализуется на Pt-Ga кластерах.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследований по превращению пропана на цеолитных катализаторах. Автором обнаружены эффекты влияния способов модифицирования цеолита катионами Ga, Zn, Pt, Cd, In и Zr на его каталитические свойства в реакции ароматизации пропана. Проведена оптимизация химического состава катализаторов и методов их приготовления, обеспечивающих высокий уровень их активности и селективности. Показана зависимость каталитических свойств изучаемых систем от локализации и электронного состояния вводимого в цеолит катиона и кислотных характеристик самого цеолита.

Интерес вызывают разработанные автором подходы к гидротермальному синтезу элементоалюмосиликатов. Установлено, что введение на стадии гидротермального синтеза выбранных модифицирующих элементов (In, Zr, Zn) приводит к частичному изменению морфологии цеолита. Определен их оптимальный химический состав, обеспечивающий высокий выход ароматических углеводородов из пропана.

Автором проведено исследование кинетики процесса превращения пропана в ароматические углеводороды на галлийсодержащем цеолитном катализаторе. В результате подтвержден наиболее вероятный из возможных маршрутов превращения пропана в

ароматические углеводороды на галлийсодержащем цеолитном катализаторе: пропан → олефины C_2-C_3 → олефины C_6-C_{12} → арены. При этом делается вполне обоснованный вывод о необходимости оптимизации соотношения дегидрирующей и кислотной функций катализаторов, что может составлять основу научного подхода к разработке способов приготовления цеолитных катализаторов ароматизации легких алканов.

В пятой главе обсуждаются результаты исследований по превращению алканов C_3-C_4 на металлсодержащих цеолитных катализаторах. Автором изучены превращения бутана в присутствии каталитических систем H-BKЦ, Zn-BKЦ, Ga-AC и Pt/Ga-AC, природного газа и пропан-бутановой фракции (ПБФ) на образцах Zn-BKЦ и Ga-AC, проявивших наибольшую каталитическую активность. Установлен следующий ряд активности катализаторов в процессе ароматизации бутана: Ga-AC > Pt/Ga-AC > Zn-BKЦ > H-BKЦ. Проведенные исследования показали, что при превращении ПБФ на цеолитсодержащих катализаторах выход ароматических углеводородов существенно выше, чем в случае использования природного газа, что связано с высокой термодинамической устойчивостью его основного компонента – метана. Это объясняется тем, что с увеличением содержания в сырье углеводородов с большим числом атомов углерода в молекуле растет скорость протекания реакции ароматизации. Показано, что при температуре 550 °C исходная пропан-бутановая фракция практически полностью превращается на образцах Ga-AC и Zn-ZSM-5, а селективность образования ароматических углеводородов достигает соответственно 44,6 и 37,8 %. В составе жидких продуктов реакции преобладает бензол-толуол-ксилольная фракция (БТК-фракция) – более 70 %, концентрация нафталиновых углеводородов составляет не более 30 %.

Выполненный в работе сравнительный анализ активности созданных катализаторов и известных промышленных аналогов в ароматизации ПБФ свидетельствует о том, что по эффективности работы в лабораторных условиях полученные катализаторы не уступают отечественным и зарубежным аналогам.

При ознакомлении с результатами работы, изложенными в диссертации, возникли следующие вопросы:

1. Учитывая, что в работе были получены серии образцов катализаторов, для которых по данным метода ТПД аммиака характерны различия в количестве кислотных центров от нескольких сотен до тысячи мкмоль/г и их силе, какие требования можно предъявлять к кислотности наиболее эффективных катализаторов? Какое значение имеет при этом природа кислотных центров (Бренстедовские и Льюисовские)?

2. В каком направлении возможно развитие подходов по применению альтернативных гексаметилендиамину структурообразующих компонентов (мочевина, бутанол, бикарбонат

аммония или т.п.) для синтеза цеолитных катализаторов ароматизации с высокими показателями активности, селективности и стабильности ?

3. В ряде экспериментов, где используются серии цеолитов разного состава, условий синтеза/модификации или способа нанесения металлов, для каждого из образцов производится нанесение одинакового количества металлов (например, 1.85 % галлия в Ga-VKЦ-И, -С, -П из Гл. IV или 3 % цинка в Zn/ZSM-5, -8, -11, -12 из Гл. III). Является ли выбранное содержание металлов оптимальным для каждого случая наряду с условиями проведения каталитических испытаний ?

4. Чем обоснован выбор предшественников для нанесения благородных металлов (Pt и Pd)? Каким образом нанесение этих металлов из катионных/анионных форм может влиять на электронное состояние, дисперсность и другие свойства нанесённых металлов ?

5. Проводилась ли регенерация каталитических систем и последующее исследование их свойств? Сохраняют ли они структуру, кислотные и их каталитические свойства после удаления углеродных отложений ?

Диссертационная работа Восмериковой Л.Н. представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне. Важным достоинством работы является ее фундаментальность и ориентированность на решение важнейшей проблемы газовой и нефтяной отраслей - создании эффективной и гибкой технологии переработки легких алканов в продукты большей химической ценности. Автором системно изучено влияние методов синтеза и разнообразных приемов модифицирования цеолитов на их физико-химические, кислотные и каталитические свойства. Получены новые данные о природе активных центров металлсодержащих цеолитных катализаторов, предложен механизм их действия. Рассмотрено влияние активных металлических добавок на протекание процессов ароматизации и коксообразования в присутствии металлсодержащих цеолитов. В итоге разработан ряд эффективных катализаторов, соответствующих по основным показателям современному мировому уровню.

Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы.

5. Заключение

Считаю, что тема диссертационной работы актуальна, характеризуется новизной и имеет высокое практическое значение. Представлен, проанализирован и обобщен большой объем экспериментальных данных. Работа выполнена на высоком научном уровне. Полученные результаты расширяют наши знания в области синтеза высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 и приготовления катализаторов на их основе, эффективных в процессах

переработки газообразных углеводородов в высококачественные продукты, имеющие важное значение для газопереработки и газохимии.

По объему и качеству выполненных исследований, актуальности сформулированных и решенных задач, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов представленная работа «Закономерности ароматизации алканов C₂-C₄ с участием активных центров металлсодержащих цеолитных катализаторов» соответствует требованиям п.9 «Положения 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, Восмерикова Людмила Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

Директор Центра новых химических технологий ИК СО РАН (ЦНХТ ИК СО РАН)
Доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия; 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), доцент Лавренов Александр Валентинович
Я, Лавренов Александр Валентинович, согласен на автоматизированную обработку персональных данных, приведенных в настоящем документе.


_____ А.В. Лавренов

Подпись Лавренова Александра Валентиновича заверяю.
Учёный секретарь ЦНХТ ИК СО РАН
канд. хим. наук



_____ А.В. Сырьева

Дата составления отзыва: 13.10.2023 г.

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал), (ЦНХТ ИК СО РАН)

Почтовый адрес: 644040, Омская обл., г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54

тел: +7(3812) 67-33-32, e-mail: direct@ihcp.ru, официальный сайт: www.catalysis.ru