

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию Джалиловой Софии Насибуллаевны «Кислотные и**  
**каталитические свойства модифицированных цеолитных катализаторов**  
**в конверсии попутных нефтяных газов C3-C4 в арены»,**  
**представленную на соискание ученой степени кандидата технических**  
**наук по специальности 2.6.12 – Химическая технология топлива и**  
**высокоэнергетических веществ**

**1. Актуальность работы**

Среди различных вариантов утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ) наиболее эффективными являются технологии химической переработки ПНГ в жидкие продукты, характерные для традиционной нефтепереработки. Поэтому большой интерес представляют исследования по каталитическому синтезу ароматических углеводородов из газообразных парафинов и олефинов, в том числе из нефтяных газов C3-C4.

В связи с этим не вызывает сомнения актуальность диссертационной работы Джалиловой С.Н., целью которой являлось исследование влияния модифицирующих добавок, а также низкотемпературного плазменного метода активации на физико-химические и каталитические свойства цеолитных катализаторов в процессе превращения низших алканов пропан-бутановой фракции (ПБФ) в жидкие углеводороды.

**2. Достоверность результатов и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций**

Представленные в диссертации Джалиловой С.Н. результаты, научные положения, выводы и обобщения являются достоверными и обоснованными.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием сертифицированных реактивов и материалов, современных средств и методов проведения исследований: рентгенофазового, термогравиметрического анализов, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), термопрограммированной десорбции

аммиака, газохроматографического анализа; воспроизводимостью экспериментальных данных.

Выводы и рекомендации, сделанные автором, подкреплены фактическими результатами, приведенными в таблицах и рисунках, логично вытекают из полученных результатов.

### **3. Научная новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций**

Джалиловой С.Н. синтезирован ряд неописанных ранее катализаторов на основе цеолита H-ЦКЕ-ХМ (высококремнеземный цеолит структурного типа MFI, синтезированный с использованием многокомпонентной органической структурообразующей добавки «Х-масло»): а) образцы ЦКЕ-ХМ, модифицированные оксидами цинка, железа, нанопорошком железа, гетерополисоединением (ГПС) молибдовисмутата никеля; б) железоалюмосиликат, полученный изоморфным замещением на железо; в) образцы цеолита ZnO/H-ЦКЕ-ХМ, активированные низкотемпературной плазмой.

Установлено влияние модифицирования металлами и активации плазмой на кислотные свойства образцов катализаторов. Так, в образцах (1-5%)ZnO/H-ЦКЕ-ХМ концентрация сильных и слабых кислотных центров уменьшается по сравнению с исходным образцом H-ЦКЕ-ХМ, а в образцах (1-5%)ZnO/H-ЦКЕ-ХМ, активированных низкотемпературной плазмой концентрация сильных кислотных центров уменьшается, а слабых – возрастает, а кроме того, возрастает сила центров обоих типов.

При изучении каталитических свойств полученных катализаторов в процессе превращения ПБФ в жидкие углеводороды впервые показано, что предварительная активация низкотемпературной плазмой цеолитов H-ЦКЕ-ХМ, модифицированных оксидом цинка и ГПС молибдовисмутатом никеля приводит к повышению их активности и увеличению выхода аренов на 8-9% по сравнению с исходным образцом цеолита.

#### **4. Практическая значимость полученных автором результатов**

Ценность диссертационной работы Джалиловой С.Н. для практики заключается в том, что автор синтезировала новые катализаторы для процесса переработки пропан-бутановой фракции попутных нефтяных газов на основе цеолита H-ЦКЕ-ХМ, проявляющие высокую активность и селективность по ароматическим соединениям.

Полученные ею результаты могут быть использованы при создании процессов переработки легкого углеводородного сырья в низшие олефины и ароматические углеводороды.

Разработанную автором технологическую схему производства ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции производительностью 5 тыс. т/год по сырью предполагается использовать в практической деятельности ООО «Газпромнефть-Восток».

Следует отметить, что материалы диссертационной работы представляют интерес для специалистов, работающих в области гетерогенного катализа, и могут быть использованы в практике исследований следующих научных организаций: Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Томский государственный университет и др.

#### **5. Подтверждение опубликования основных результатов диссертационной работы в научных изданиях**

Материал диссертации полно представлен в четырех статьях в журналах, входящих в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, из них 3 статьи опубликованы в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus (Catalysts, Molecules, International Society for Optics and

Photonics. Успехи современного естествознания), и тезисах 14 докладов на всероссийских и международных конференциях.

## **6. Оценка содержания диссертации**

Диссертационная работа Джалиловой С.Н. полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям. Материал изложен автором на 141 странице, работа содержит 40 рисунков, 18 таблиц и список литературы из 131 наименования.

Во введении автором обоснована актуальность выбранного направления исследования, сформулированы цель и задачи работы, описана научная новизна и практическая значимость, отражены выносимые на защиту положения.

В литературном обзоре приведены литературные данные о строении и кислотных свойствах цеолитов, проанализированы данные о влиянии различных добавок на конверсию пропана и н-бутана в присутствии H – форм цеолитов типа MFI. Показано, что в ароматизации алканов C<sub>2</sub> – C<sub>4</sub> лучшими являются цеолитные катализаторы ZSM-5, модифицированные оксидами галлия и цинка. Рассмотрены промышленные процессы переработки легких углеводородов.

В экспериментальной части (глава 2) приведены реагенты и катализаторы, использованные автором. Приводится методика получения высококремнеземных цеолитов ЦКЕ-ХМ, условия модифицирования полученных образцов методом пропитки и механического смешения с наноразмерными частицами железа, а также режимы активации цеолитсодержащих катализаторов низкотемпературной плазмой. Описаны методы исследования характеристик полученных цеолитов методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, термогравиметрии, термодесорбции аммиака. Описана установка и методика проведения каталитических испытаний полученных катализаторов в реакции конверсии пропан-бутановой фракции ПНГ.

Автор отмечает, что по данным ИК-спектроскопии образец Н-ЦКЕ-ХМ относится к микропористым высококремнеземным цеолитам типа MFI (ZSM-5).

При исследовании морфологии образца Н-ЦКЕ-ХМ методом СЭМ выявлено, что указанный цеолит синтезируется в виде частиц 3-х типов: гексагональных призм, параллелепипедов, «гроздьев» сферополиэдров размером до 30 мкм. Частицы высококремнеземного цеолита железоалюмосиликата (ЦКЕ-железоалюмосиликат) преимущественно состоят из гроздьев полиэдров размером до 7 мкм.

Приведены термограммы дезактивированного образца ЦКЕ-ХМ (обозначение автора) и образца промышленного катализатора Т-455.

В главе 3 приведены результаты исследований и их обсуждение. Интересные результаты получены при исследовании процесса конверсии пропан-бутановой фракции ПНГ на цеолитных катализаторах, модифицированных оксидом цинка и подвергнутых плазменной обработке. Установлено, что все модифицированные образцы, кроме цеолита 1%ZnO/Н-ЦКЕ-ХМ, проявляют более высокую активность в реакции, чем исходный образец Н-ЦКЕ-ХМ: конверсия пропан-бутановой фракции в арены на них на 3-13% выше. На образцах с комбинированной обработкой (модифицированных оксидом цинка и подвергнутых плазменной обработке) конверсия ПБФ выше, чем на образцах, модифицированных только ZnO. Выход аренов (жидкой фазы) также выше на модифицированных образцах, однако в данном случае вид модифицирования меньше сказывается на результатах, поскольку величина выхода для всех модифицированных образцов изменяется в пределах 3-4% в каждой точке измерения (550-600 °С). Существенное значение оказывает температура реакции: с ее повышением конверсия ПБФ и выход аренов растут. Одновременно в составе газовой фазы растет содержание олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, что обусловлено усилением реакций дегидрирования и крекинга алканов ПБФ. Полученные результаты автор объясняет возрастанием концентрации

слабых кислотных центров в образцах, подвергнутых комбинированной обработке (промотирование ZnO и плазмой), а также повышением силы как слабых, так и сильных кислотных центров в образцах обеих групп (модифицирование ZnO и комбинированная обработка). Повышение кислотности катализаторов объясняется тем, что при активации модифицированных цеолитных катализаторов низкотемпературной плазмой происходит сильная ионизация молекул кислорода и паров воды, присутствующих в воздухе плазменной камеры. Образующиеся ионы  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  и  $H^+$  взаимодействуют с различными кислотными центрами катализатора, что приводит к образованию дополнительных слабых и сильных кислотных центров на поверхности цеолитов.

Образцы, полученные при модифицировании исходного цеолита Н-ЦКЕ-ХМ 0,5–2,0% гетерополисоединением Mo-Vi-Ni, и далее подвергнутые плазменной обработке, также проявляют более высокую активность в процессе конверсии пропан-бутановой фракции. Конверсия ПБФ на модифицированных образцах возрастает на 10-16%, а выход аренов – на 6-10%. Наибольшую селективность в отношении образования бензол-толуол-ксилольной фракции (85%) показывает образец 2,0% ГПС/Н-ЦКЕ-ХМ (плазма). Сопоставление кислотных и каталитических свойств образцов катализаторов показывает, что повышение конверсии ПБФ и селективности образования аренов на модифицированных образцах обусловлено повышением концентрации и силы кислотных центров обоих типов на них по сравнению с исходным образцом.

На цеолитных катализаторах, модифицированных оксидом железа, автор отмечает увеличение выхода аренов до 60% при 600 °С (на исходном цеолите 56%).

При сравнении каталитических свойств железосиликата и образцов, модифицированных 0,5–2,0% нанопорошка железа показано, что обе группы катализаторов активнее исходного цеолита в конверсии ПБФ. При 525-575°С конверсия ПБФ на образцах, модифицированных 0,5–2,0%

нанопорошка железа несколько выше, чем на железоалюмосиликате, при 600 °С конверсии близки. Максимальные выходы аренов также достигнуты при 600 °С - 65,4% (2,0% n-Fe /H-ЦКЕ-ХМ) и 65,1% (FeЦКЕ-ХМ).

В 4-й главе представлена принципиальная технологическая схема установки получения ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции на цеолитсодержащих катализаторах. Описан вариант регенерации катализатора, рассчитан материальный баланс блока получения ароматических углеводородов из ПБФ.

В заключительном разделе автором сформулированы основные результаты и выводы.

Общее содержание работы и все основные выводы в достаточно ёполной мере отражены в автореферате, который выдержан по форме и объему, аккуратно оформлен в соответствии с требованиями ВАК РФ.

По написанной работе принципиальных замечаний нет, хотя работа и не лишена отдельных недостатков

#### **Замечания по диссертационной работе и автореферату диссертации**

1. Часто встречаются выражения с оборотом «новый микропористый цеолит H-ЦКЕ-ХМ», хотя указанный цеолит упоминается в более ранних работах других авторов, например диссертации И. Юсуфа «Конверсия этанола на цеолитных катализаторах» (2009 г.) и других работах, в т.ч. Третьякова В.Ф. Правильнее относить слово «новый» к модифицированным катализаторам на основе цеолита H-ЦКЕ-ХМ.

Кроме того, в разделе «Научная новизна» автор отмечает в качестве новизны своей работы установление того факта, что цеолит H-ЦКЕ-ХМ относится к структурному типу MFI. Это тоже было установлено ранее.

2. В литературном обзоре (с.15) указано, что цеолит MFI имеет «двумерную пористую структуру». Все цеолиты – это материалы с трехмерной пористой структурой, а канальная структура может быть одно-, двух- или трехмерной. У цеолита MFI канальная структура трехмерная (3 d).

На с.17 цеолит MFI назван «узкопористым», хотя он относится к среднепористым цеолитам.

3. Обсуждая кислотные свойства полученных образцов катализаторов, автор показывает полученные результаты и на десорбogramмах, и в таблицах. В нескольких случаях эти данные выглядят противоречиво. Так, для серии катализаторов  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H-ЦКЕ-ХМ}$  высокотемпературные максимумы, характеризующие сильные кислотные центры, на десорбogramме (рис. 3.15) находятся в области  $400\text{ }^\circ\text{C}$  для всех образцов, в то время как в таблице (табл. 3.6) указано, что высокотемпературные максимумы смещены в область температур  $455\text{ }^\circ\text{C}$  и  $460\text{ }^\circ\text{C}$ . Такая же ситуация и при обсуждении кислотных свойств катализаторов  $n\text{-Fe/H-ЦКЕ-ХМ}$  и  $\text{FeЦКЕ-ХМ}$  (рис. 3.18 и табл. 3.8). Это ошибка или неправильная трактовка результатов?

4. В диссертации в разделе «Технологическая схема» указано, что «проведенные испытания цеолитсодержащего катализатора в конверсии пропан-бутановой фракции в арены показали, что межрегенерационный пробег катализатора составляет 240 часов, а количество циклов регенерации цеолитсодержащего катализатора не менее 6 циклов». О каком конкретном образце идет речь и почему эти результаты не упомянуты в разделе 3, где приведены результаты изучения каталитических свойств? Ведь стабильность катализаторов – это их важнейшее свойство.

5. Результаты каталитических испытаний синтезированных катализаторов в процессе конверсии ПБФ везде представлены в виде таблицы и дублирующих таблицу диаграмм.

6. К главе 4 (разработка технологической схемы) сделан странный вывод: «необходимо считать, что наиболее перспективным направлением является использование в качестве гетерогенных контактов высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 и модифицированных различными добавками металлов, в качестве носителя -  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ». Какой



катализатор автор считает наиболее перспективным для промышленного использования? Где используется  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ?

7. В тексте диссертации встречаются опечатки и неудачные выражения, например:

С.6 – «..необходимы новые перспективные исследования зависимости кислотных характеристик цеолитного катализатора от природы модифицирующих добавок и их каталитических свойств». Кислотные характеристики цеолитов не могут зависеть от каталитических свойств материала. Наоборот, каталитические свойства в реакции зависят от кислотных характеристик цеолита.

С.31- «Свойства цеолитов определяющие конечные свойства как в качестве сорбентов, так и в качестве катализаторов, являются кислотно – основные свойства их поверхности.».

С. 99 - «В таблице 3.5. приведены газообразные и жидкие продукты превращения ПБФ», хотя в указанной таблице приведены конверсия ПБФ и выходы продуктов.

### **Заключение**

Диссертационная работа Джалиловой Софии Насибуллаевны на тему «Кислотные и каталитические свойства модифицированных цеолитных катализаторов в конверсии попутных нефтяных газов C3-C4 в арены» является завершенной научно-квалификационной работой на актуальную тему и соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335). В работе изложены новые научно обоснованные технологические решения для процесса переработки пропан-бутановой фракции попутных нефтяных газов в ароматические соединения в присутствии разработанных автором высокоактивных и селективных цеолитных катализаторов. Разработанные технологические решения

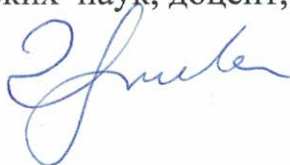
позволят более эффективно решать проблему утилизации попутных нефтяных газов, что имеет существенное значение для развития страны.

Таким образом, автор диссертационной работы Джалилова София Насибуллаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник лаборатории приготовления катализаторов  
Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

доктор химических наук, доцент,



Григорьева Нелля Геннадьевна

26.11.2025 Дата подписания

Место работы оппонента:

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное  
подразделение Федерального государственного бюджетного научного  
учреждения Уфимского федерального исследовательского центра  
Российской академии наук

450075, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141,

Тел. +7 (347) 284-27-50

e-mail: ink@anrb.ru

Контактные данные:

тел.: 7-937-310-48-06; e-mail: ngg-ink@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация: 02.00.15 - Кинетика и катализ

Подпись Григорьевой Н.Г. заверяю

Ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН



Карамзина Д.С.