

ОТЗЫВ

официального оппонента **Величкиной Людмилы Михайловны**, кандидата химических наук, доцента, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН) на диссертационную работу Джалиловой Софии Насибуллаевны «Кислотные и каталитические свойства модифицированных цеолитных катализаторов в конверсии попутных нефтяных газов C_3 - C_4 в арены», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности ВАК РФ 2.6.12 – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» в области исследований, соответствующей пункту 3 паспорта специальности - «Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья», пункту 4 паспорта специальности – «Подготовка продуктов переработки нефти и газа для нефтехимического синтеза», пункту 5 паспорта специальности – «Химмотологические аспекты физико-химической технологии нефти и газа».

Структура и объем работы. Диссертационная работа имеет общепринятую структуру и представлена на 141 странице машинописного текста. Работа содержит введение, четыре главы, выводы, список используемой литературы, который состоит из 131 источника, приложение, работа содержит 40 рисунков и 18 таблиц.

Актуальность выбранной темы исследования.

Проблема рационального использования пропан-бутановой фракции (ПБФ), являющейся одним из основных компонентов природных и попутных нефтяных газов (ПНГ), в настоящее время является очень значимой и требующей безотлагательного решения. Практикующееся сжигание ПНГ на промышленных факелах не только приводит к потере огромного источника ценного органического сырья, из которого могут быть получены востребованные нефтехимические продукты, но и существенно загрязняет атмосферный воздух с образованием так называемого «углеродного или карбонового следа», на минимизацию которого в ближайшее время будут направлены значительные силы и средства. Таким образом, диссертационная работа Джалиловой С.Н., посвященная поиску перспективных цеолитных катализаторов для превращения ПБФ в арены, своевременна и очень актуальна.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций.

Целью диссертационной работы Джалиловой С.Н. являлось исследование влияния модифицирующих добавок, а также низкотемпературного плазменного метода активации на физико-химические и каталитические свойства цеолитных катализаторов в процессе превращения низших алканов в жидкие углеводороды.

Поставленная цель успешно достигнута, при выполнении исследования решены следующие *научные задачи*:

1. Изучены физико-химические и кислотные свойства нового микропористого цеолита H-ЦКЕ-ХМ, аналога цеолита типа MFI.

2. Исследовано влияние модифицирующих добавок ZnO, Fe₂O₃, гетерополисоединения Mo: молибдовисмутата никеля и нанопорошка железа на кислотные и каталитические свойства высококремнеземного цеолита H-ЦКЕ-ХМ в процессе ароматизации пропан-бутановой фракции. Исследовано влияние железоалюмосиликатного катализатора на кислотные и каталитические свойства.

3. Исследовано влияние низкотемпературной плазмы на кислотные и каталитические свойства модифицированных цеолитных катализаторов в процессе конверсии пропан-бутановой фракции ПНГ в арены.

4. Разработана технологическая схема и составлен материальный баланс процесса конверсии пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды на модифицированных микропористых цеолитных катализаторах.

Соискателем грамотным пониманием и видением перспектив исследования и постановки его задач обоснованы *Положения, выносимые на защиту*:

1. Зависимость кислотных и каталитических свойств цеолитных катализаторов от природы, концентрации и способов введения модифицирующих добавок.

2. Влияние предварительной активации модифицированных цеолитных катализаторов низкотемпературной плазмой на их кислотные и каталитические свойства в процессе конверсии пропан-бутановой фракции попутных нефтяных газов в арены.

3. Закономерности процесса конверсии пропан-бутановой фракции и дезактивации модифицированных цеолитных катализаторов.

4. Технологическая схема и материальный баланс процесса конверсии пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды на модифицированных микропористых цеолитных катализаторах.

Содержание диссертации, ее структура и изложение материала соответствуют целям и задачам исследования и позволяют сделать обоснованные выводы, так:

Во введении аргументирован выбор темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, обоснована актуальность работы, научная новизна, а также практическая значимость и отражены выносимые на защиту положения.

В первой главе проведен обзор литературных данных о строении и кислотных свойствах высококремнеземных цеолитов, представлен критический анализ литературных источников о роли влияния различных добавок на конверсию пропана и н-бутана в присутствии H – форм и модифицированных цеолитов типа ZSM-5.

Во второй главе приводится методика получения высококремнеземных цеолитов, условия модифицирования полученных образцов методом пропитки, а также режимы активации цеолитсодержащих катализаторов. Описан метод исследования кислотных свойств полученных модифицированных цеолитных катализаторов с помощью термодесорбции аммиака.

В третьей главе приведены результаты исследований и их обсуждение.

В четвертой главе приведена разработанная диссертантом принципиальная технологическая схема установки получения ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции на цеолитсодержащих катализаторах и рассчитан материальный баланс блока получения ароматических углеводородов из ПБФ.

В Заключении написаны выводы диссертации, соответствующие поставленным в ней задачам.

Следовательно, научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные Джалиловой С.Н. в диссертационной работе, являются обоснованными. Они расширяют как фундаментальные знания о закономерностях формирования активных центров цеолитов при их модифицировании и активации, о закономерностях процесса превращения ПБФ на полученных цеолитных катализаторах, так и имеют важное практическое значение для нефтедобывающей отрасли и нефтеперерабатывающей промышленности.

Новизна результатов диссертационного исследования.

Новизна диссертационного исследования сформулирована автором в виде трех основных обоснованных составляющих: использование новой структурообразующей добавки «Х-масла» для синтеза цеолитов и их применение в качестве катализаторов в процессе конверсии ПБФ, модифицирование полученных цеолитов и их активация низкотемпературной плазмой.

1. Изучены физико-химические, кислотные и каталитические свойства микропористого цеолита H-ЦКЕ-ХМ, синтезированного с использованием новой органической структурообразующей добавки «Х-масла», с силикатным модулем 45 в

процессе превращения пропан-бутановой фракции в арены. Установлено, что цеолит H-ЦКЕ-ХМ, синтезированный с использованием многокомпонентной органической структурообразующей добавки «Х-масла», относится к микропористому высококремнеземному цеолиту типа MFI.

2. Цеолитные катализаторы H-ЦКЕ-ХМ, модифицированные оксидами цинка, железа, нанопорошком железа, ГПС молибдовисмутатом никеля получены впервые. Таким образом, выявлено, что введение этих добавок в цеолит H-ЦКЕ-ХМ приводит к увеличению концентрации в основном слабокислотных центров и к повышению выхода аренов из ПБФ на 3-9%.

3. Впервые показано, что предварительная активация низкотемпературной плазмой цеолитных катализаторов, модифицированных оксидом цинка и ГПС молибдовисмутатом никеля, меняет их кислотные свойства и активность катализаторов в процессе ароматизации ПБФ. Зафиксировано, что предварительная активация модифицированных цеолитных катализаторов низкотемпературной плазмой приводит к увеличению концентрации слабокислотных центров цеолитного катализатора и к повышению выхода аренов на 8-9% по сравнению с H-ЦКЕ-ХМ.

Достоверность результатов диссертационного исследования.

Экспериментальные данные, полученные диссертантом на современном оборудовании и интерпретированные с привлечением современных физико-химические методов анализа (ИК-спектроскопия, электронная микроскопия, термогравиметрический и рентгенофазовый анализ, термопрограммированная десорбция аммиака, активация низкотемпературной плазмой), позволяют достаточно обоснованно утверждать об их достоверности. Подтверждением достоверности полученных результатов также является их представление соискателем на 14 российских и международных конференциях и 4 публикации в рецензируемых научных журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science.

Следовательно, достоверность полученных диссертантом результатов и сделанных на их основании выводов не вызывает сомнений

Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации.

Автореферат, в целом, отражает основные положения диссертации, но при этом в него не включена часть данных, имеющих в диссертационной работе, например, исследование цеолитных катализаторов методами рентгенофазового и термогравиметрического анализов, определение величины удельной поверхности и пр. Включение этих данных в автореферат значительно повысило бы его содержательную ценность и дало бы более полное представление о проделанной работе.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций и возможные конкретные пути их использования.

Методология диссертационного исследования и результаты системного изучения и повышения эффективности модифицированных цеолитных катализаторов в процессе превращения ПБФ в жидкие углеводороды представляют большой интерес для специалистов, занимающихся как добычей, так и переработкой углеводородного сырья. Корреляция между кислотными и каталитическими свойствами модифицированных цеолитных катализаторов позволит более целенаправленно вести поиск новых цеолитов, способов их модификации и активации для разработки эффективных катализаторов. Улавливание на нефтепромыслах ПНГ и их последующая переработка на предлагаемых соискателем катализаторах позволит сократить количество вредных выбросов и улучшить технико-экономические показатели процесса.

О высокой научной и практической значимости проведенного исследования свидетельствует имеющаяся в диссертации Справка о внедрении результатов диссертационной работы Джалиловой Софии Насибуллаевны в практическую деятельность ООО «Газпромнефть-Восток» для интенсификации добычи нефти и газа. В представленной справке, в частности, указано, что «полученные автором результаты по утилизации и переработке пропан-бутановой фракции попутных нефтяных газов в жидкие углеводороды (смесь ароматических углеводородов C₆-C₁₀) будут использоваться ООО «Газпромнефть-Восток» при разработке и эксплуатации месторождений нефти и газа».

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

Вопросы и замечания по работе.

1. Для какого процесса в промышленности используют цеолит, выбранный в качестве катализатора сравнения?
2. При приготовлении механическим смешением на воздухе в течение 12 ч цеолита с наноразмерным порошком железа (с. 54 диссертации и с. 8 автореферата) не происходит окисления наночастиц железа?
3. Описание рис. 8 на с. 13 автореферата противоречит его содержанию, в частности, написано о возрастании концентрации обоих типов кислотных центров цеолита при его модифицировании, однако при этом только для некоторых образцов концентрация низкотемпературных центров увеличивается по сравнению с исходным цеолитом, а для всех высокотемпературных центров, напротив, снижается.

4. Какими критериями обусловлен выбор катализатора $1\%Fe_2O_3/H\text{-ЦКЕ-ХМ}$ (табл. 4.3 на с. 116 диссертации) для технологического процесса, если в Заключении (с. 121 диссертации и с. 22 автореферата) написано, что выход аренов на других катализаторах гораздо выше?

5. Почему увеличение выхода аренов на модифицированных цеолитах объясняется только увеличением количества слабых кислотных центров, хотя при этом значительно повышается сила обоих типов кислотных центров?

6. Почему в диссертации приведены ИК-спектр и рентгенограмма только для исходного цеолита $H\text{-ЦКЕ-ХМ}$, микрофотографии и данные по удельной поверхности только для $H\text{-ЦКЕ-ХМ}$ и $Fe\text{-ЦКЕ-ХМ}$, а термограммы только для зауглероженных $H\text{-ЦКЕ-ХМ}$, промышленного и цинксодержащих образцов?

7. Чем объясняется наличие в диссертации двух отличающихся друг от друга термограмм для зауглероженного образца $H\text{-ЦКЕ-ХМ}$ (рис. 2.6 на с. 63 и рис. 3.5 на с. 86)?

8. Какой катализатор является лучшим и может быть рекомендован для практического использования?

9. Содержание автореферата не полностью отражает содержание диссертации. В нем не приведены данные по определению удельной поверхности цеолитных катализаторов, а также данные, полученные методами рентгенофазового и термогравиметрического анализов.

Приведенные замечания не ставят под сомнение защищаемые положения и основные выводы диссертации, не снижают значимости полученных при выполнении диссертационной работы результатов.

Заключение о соответствии диссертационной работы критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней.

По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, обоснованности научных положений и выводов диссертация Джалиловой Софии Насибуллаевны «Кислотные и каталитические свойства модифицированных цеолитных катализаторов в конверсии попутных нефтяных газов $C_3\text{-}C_4$ в арены» отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертация «Кислотные и каталитические свойства модифицированных цеолитных катализаторов в конверсии попутных нефтяных газов $C_3\text{-}C_4$ в арены» является законченной научно-квалификационной работой, посвященной разработке новых методов модифицирования цеолитных катализаторов для процесса превращения ПНГ. Полученные

результаты не только расширяют теоретические представления о формировании активных центров цеолитов при применении различных способов их модифицирования и особенностях превращения на них углеводородного сырья, но и направлены на решение актуальной практической задачи, связанной с рациональным использованием ПНГ путем его переработки в востребованные нефтехимические продукты. Сформулированные на основании полученных результатов выводы вносят существенный вклад в развитие химической технологии в области изучения каталитических процессов переработки углеводородного сырья.

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

Дата составления отзыва: 15.11.2021 г.

Величина Людмила Михайловна _____ Л.М. Величина
634055, г. Томск, пр. Академический, д. 4
тел. сл. (3822)492-491, e-mail: mps@ipc.tsc.ru
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН)
Старший научный сотрудник лаборатории каталитической
переработки легких углеводородов
Кандидат химических наук (специальность 02.00.13 – Нефтехимия)
Доцент (специальность 02.00.13 – Нефтехимия)

Я, Величина Людмила Михайловна, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанное с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела Джалиловой Софии Насибуллаевны.

_____ Л.М. Величина
Величина Людмила Михайловна

«Подпись Величиной Л.М. заверяю»
Ученый секретарь ИХН СО РАН,
кандидат химических наук



_____ А.А. Степанов