

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИНХС РАН

д.х.н. чл.-корр. РАН А.Л. Максимов



23 ноября 2021 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) на диссертационную работу Джалиловой Софии Насибуллаевны, выполненной на тему «Кислотные и каталитические свойства модифицированных цеолитных катализаторов в конверсии попутных нефтяных газов С3 – С4 в арены» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12– Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

### 1. Актуальность темы диссертации

Целью диссертационной работы Джалиловой Софии Насибуллаевны является 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.

Глобальный спрос на энергоносители и нефтехимические продукты растет с годами и ожидается, что запасы сырой нефти будут продолжать истощаться. В качестве альтернативных вариантов сырой нефти в будущем рассматриваются такие источники углерода, как уголь, природный и попутный нефтяной газы, нефтехимический остаток, сельскохозяйственные отходы, городской мусор, древесина и т. д. Создание высокоэффективных процессов перевода газа (природного или попутного нефтяного) в углеводороды является стратегически важной задачей. Пропан-бутановая фракция (ПБФ) является одним из основных компонентов природных, попутных нефтяных газов и ценным органическим сырьем для получения алкенов С2–С4, высокооктановых компонентов бензина, аренов и других ценных продуктов.

В этих процессах используются катализаторы на основе микропористого цеолита ZSM-5, в состав которых активные элементы вводятся методами пропитки или ионного обмена. Такие катализаторы проявляют высокую активность и селективность в реакциях дегидрирования, крекинга, олигомеризации, изомеризации и дегидроциклизации

различных органических соединений. Одновременно на подобных каталитических системах идут побочные реакции с образованием метана, этана и продуктов уплотнения, что весьма нежелательно, их необратимая адсорбция или зауглероживание поверхности понижает активность и сокращает межрегенерационный пробег катализатора. Снижение побочных эффектов возможно путем научного обоснованного подбора состава и структуры катализатора для переработки низших алканов. В этой связи актуальность работы безусловна.

## **2. Значимость для науки результатов диссертационных исследований автора**

заключается в том, что диссертантом впервые разработаны подходы активации катализаторов в процессе конверсии пропан-бутановой фракции ПНГ в арены. Так, предварительная активация катализаторов низкотемпературной плазмой позволяет значительно повысить их активность и селективность в образовании ароматических углеводородов и представляет большой интерес для специалистов, занимающихся переработкой легкого углеводородного сырья в низшие олефины и ароматические углеводороды. Использование высококремнеземного цеолите H-ЦКЕ-ХМ, типа MFI, модифицированного добавками нанопорошка Fe и гетерополисоединениями Mo (молибдовисмутата никеля) в процессе конверсии легкого углеводородного сырья улучшает технико-экономические показатели процесса.

## **3. Значимость для производства результатов диссертационных исследований, полученных автором,**

определяется в первую очередь, возможностью реализации, разработанной при непосредственном участии Джалиловой Софии Насибуллаевны, технологии получения ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции. В настоящее время промышленная бутан-бутиленовая фракция каталитического (термического) крекинга нефти широко используется при производстве алкилат-бензина и других продуктов нефтехимического синтеза. В связи с этим с перспективой расширения технологий продуктов нефтехимического синтеза разработка технологической схемы производства ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции может быть интересна для практической деятельности ООО «Газпромнефть-Восток», а также для ООО «Газпром нефтехим Салават».

## **4. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Результаты работы, несомненно, окажутся полезными для дальнейшего развития практической составляющей создания цеолитных катализаторов различной природы для

технологии получения ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции. Экспериментальные данные, полученные в диссертации, могут быть использованы для прогнозирования каталитических свойств цеолитов в процессах, идущих на кислотных центрах. Предварительная активация катализаторов низкотемпературной плазмой позволяет значительно повысить активность и селективность цеолитных катализаторов в образовании ароматических углеводородов. Эти данные представляют большой интерес для специалистов, занимающихся переработкой легкого углеводородного сырья в низшие олефины и ароматические углеводороды, т.к. использование такого подхода для модифицирования цеолитных катализаторов в процессе конверсии легкого углеводородного сырья улучшают технико-экономические показатели процесса. Результаты, полученные диссертантом, могут быть использованы в ходе исследований, проводимых в научных организациях, например, ФГАОУ ВО «Российский государственный университет (РГУ) нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», ФГБОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», АО «СвНИИ НП» и др., а также непосредственно на производстве ООО «Газпром нефтехим Салават».

#### **Замечания к диссертационной работе:**

1. В литературном обзоре имеются некоторые несоответствия: нет четкого деления информации по разделам. В разделе: строение высококремнеземных цеолитов, автор описывает также их кислотные и каталитические свойства, при наличии этих разделов в литературном обзоре.
2. Автору следует тщательно проанализировать результаты термогравиметрического анализа испытанных образцов. По сути ТГА кривые всех исследуемых катализаторов идентичны. Первая ступень потери массы при температуре около  $100^{\circ}$  обусловлена процессами десорбции воды и дегазацией из пор катализатора слабо связанных примесей углеводородов. Вторая, третья (в некоторых случаях четвертая) ступени потери массы при температурах  $\sim 200-700^{\circ}\text{C}$  связаны с окислением продуктов уплотнения до образования газообразных продуктов. Разница в диапазоне температур обусловлена лишь температурой кипения и природой углеводородов. Здесь следовало бы провести сравнение продуктов уплотнения на разных катализаторах. Фазовые превращения цеолита при температуре выше  $750^{\circ}\text{C}$  учитывать нет необходимости (это слишком высокая температура для ТГА такого типа цеолитов).

3. Автору следует точнее формулировать определения продуктов уплотнения. Если «рыхлый» - менее конденсированный кокс, то «плотный» - более конденсированный или, если «рыхлый» - низкокипящие ароматические углеводороды, то «плотный» - это высококипящие полиароматические углеводороды. Лучше объединить эти понятия и четко разделить на: (1) низкомолекулярные углеводороды (до C<sub>6</sub>), (2) ароматические углеводороды с низкой степенью конденсации (полиалкилированные ароматические соединения) и (3) более объемные полиароматические соединения.
4. В этом же разделе имеется некоторая несогласованность в определениях локализации продуктов уплотнения, то автор пишет, что «плотный» - это находящийся преимущественно в устьях или широких порах цеолита, в другом месте «плотный» - это находящийся преимущественно на поверхности цеолита.
5. Таблица 3.2 – чем объяснить увеличение доли сильных кислотных центров при увеличении доли цинка в составе катализатора (от 1,0% ZnO / 99,0% H-ЦКЕ-ХМ к катализатору 5,0% ZnO / 95,0% H-ЦКЕ-ХМ)? Поскольку металлические центры – это центры Льюиса, которые считаются центрами слабыми, то увеличение содержания металла должно приводить к уменьшению общей кислотности и доли слабых центров в спектре кислотности.
6. Стр. 74 - Если в процессе проведения предварительной плазменной активации образуются дополнительные слабокислотные и сильнокислотные центры на поверхности модифицированных и активированных плазмой цеолитных катализаторов, то логично было бы изучить кислотные и каталитические свойства H-ЦКЕ в целевой реакции, чтобы показать влияние самой плазменной активации как дополнительного модифицирования H-ЦКЕ цинком.

Отмеченные замечания не снижают ценности проведенных исследований и представленного материала. В целом следует заключить, что диссертация Джалиловой С. Н. является законченным исследованием, обладает теоретической и практической значимостью.

Содержание автореферата в полной мере отражает структуру, научные результаты и выводы диссертации.

Результаты исследования обладают высокой степенью достоверности благодаря надежности использованных методов изучения. Обоснованность и достоверность научных положений и результатов подтверждается их апробацией на всероссийских конференциях и публикацией 7 статей в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК и включенных в отечественные и международные базы цитирования, а также 19 тезисов докладов на международных научно-методических конференциях.

Согласно материалу диссертации, а также публикациям Джалиловой С.Н. можно сделать однозначный вывод о том, что результаты работы получены лично автором. Это постановка цели и задач научного исследования, разработка методик анализа, проведение экспериментов, измерений, обработка данных и обобщение полученных результатов.

Диссертация «Кислотные и каталитические свойства модифицированных цеолитных катализаторов в конверсии попутных нефтяных газов С3 – С4 в арены соответствует критериям, установленным п. 9 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), а ее автор, Джалиловой С. Н., заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12 - «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ».

Доклад соискателя был обсужден и одобрен на лабораторном коллоквиуме лаборатории Химии нефти и нефтехимического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, протокол №9 от 20 октября 2021.

Отзыв составил:  
доктор химических наук,  
профессор, гл. научный  
сотрудник ИНХС РАН

Колесниченко Наталия Васильевна

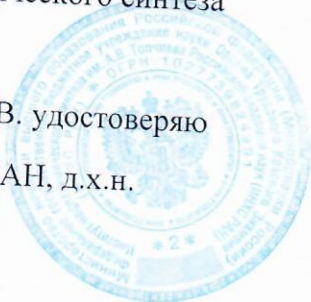
Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.29

телефон (495) 955-41-97

e-mail: [nvk@ips.ac.ru](mailto:nvk@ips.ac.ru)

Наименование организации:  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева  
Российской академии наук  
Главный научный сотрудник лаборатории  
Химии нефти и нефтехимического синтеза

Подпись Колесниченко Н.В. удостоверяю  
ученый секретарь ИНХС РАН, д.х.н.



Ю.В. Костина