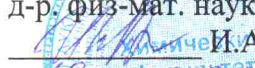


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра высокомолекулярных соединений и нефтехимии

ДОПУСТИТЬ К ПРЕДСТАВЛЕНИЮ ГЭК

Руководитель ООП
д-р. физ-мат. наук, профессор
 И.А. Курзина
« 18 »  2023 г.

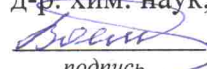
НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

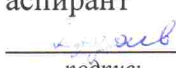
об основных результатах подготовленной научно – квалификационной работы
(диссертации)

МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ:
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРОЦЕССЕ
ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА

по основной образовательной программе подготовки научно-педагогических кадров в
аспирантуре
направление подготовки 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Будаев Жаргал Баирович

Научный руководитель
д-р. хим. наук, профессор
 А.В. Восмери́ков
подпись
« 18 »  2023 г.

Автор работы
аспирант
 Ж.Б. Будаев
подпись

Томск-2023

Общая характеристика работы

Актуальность работы: Переработка метана – это одно из важных направлений в химической промышленности, которое позволяет получать ценные химические продукты из природного и попутного нефтяного газов. Основное количество метана содержится в природном газе, который преимущественно используется для получения тепловой и электрической энергии. В настоящее время метан, содержащийся в природном и попутном нефтяном газах, рассматривается как альтернативный источник получения ценных продуктов нефтехимии и органического синтеза. Прямая неокислительная конверсия метана является перспективным способом получения таких ценных химических продуктов, как бензол, толуол, ксилол. Наиболее высокую активность и стабильность в процессе превращения метана в ароматические углеводороды проявляет каталитическая система Mo/ZSM-5. Основная проблема широкого использования этих каталитических систем в процессе превращения метана заключается в интенсивном коксообразовании и быстром падении их активности. Это объясняется наличием узких каналов, образованных микропорами цеолитов, которые затрудняют процессы массопереноса реагентов и продуктов. Одним из способов, позволяющих изменить каталитические свойства этих систем, является создание иерархической системы пор в цеолитном носителе. Наличие мезопор облегчает процессы диффузии в катализаторах и способствует повышению их активности и стабильности в каталитических реакциях. Кроме того, в ряде работ показано, что введение второго металла в качестве промотирующего компонента в Mo/ZSM-5 катализатор может оказывать значительное влияние на его активность, селективность и устойчивость к зауглероживанию. Таким образом, исследования по влиянию природы структурообразующего темплата, способа создания иерархической системы пор в цеолите ZSM-5, а также добавки второго промотирующего

элемента на свойства цеолитного катализатора являются актуальными и практически важными.

Цель и задачи исследования: Целью работы являлось изучение влияния условий синтеза цеолита, формирование его микро-мезопористой структуры и добавки второго промотора на физико-химические и каталитические свойства Mo/ZSM-5 катализаторов в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

- изучить влияние добавки нанопорошка технического углерода в процессе синтеза цеолита, для создания дополнительной мезопористой структуры, на физико-химические и каталитические свойства Mo/ZSM-5 катализатора, приготовленного на его основе, в процессе дегидроароматизации метана;

- изучить влияние структурообразующего темплата (гексаметилендиамин, бикарбонат аммония), используемого при синтезе цеолита, на физико-химические и каталитические свойства Mo/ZSM-5 катализатора, приготовленного на его основе, в процессе дегидроароматизации метана;

- методами пропитки и твердофазного синтеза приготовить Zr-Mo-содержащие катализаторы на основе цеолитов с микро-мезопористой структурой. Установить влияние концентрации и способа введения Zr на физико-химические и каталитические свойства системы 4Mo/ZSM-5 в процессе дегидроароматизации метана.

Научная новизна работы: Установлено, что использование цеолита с микро-мезопористой структурой приводит к увеличению активности и стабильности катализатора 4Mo/ZSM-5, получаемого на его основе, в процессе превращения метана в ароматические углеводороды. Показано, что наиболее эффективным Mo-содержащим катализатором является система, полученная на основе цеолита, при синтезе которого использовался в

качестве темплата, наряду с гексаметилендиаминном, технический углерод в количестве 1 % мас.

Впервые получены цеолиты с использованием в качестве темплатов бикарбоната аммония и технического углерода, характеризующиеся микро-мезопористой структурой. Установлено влияние концентрации технического углерода на физико-химические свойства получаемых цеолитов, а также активность, селективность и стабильность Mo/ZSM-5 катализаторов, получаемых на их основе.

Впервые установлено влияние концентрации и способа введения Zr на физико-химические и каталитические свойства системы 4Mo/ZSM-5 в процессе дегидроароматизации метана. Установлено, что максимальная активность и наибольшее количество целевого продукта в процессе дегидроароматизации метана образуется на катализаторе 4Mo/ZSM-5, содержащем 1 % мас. циркония.

Впервые получены данные об электронном состоянии и локализации Zr в катализаторах 4Mo/ZSM-5, приготовленных методом твердофазного синтеза. Показано, что при введении Zr в цеолит образуются активные металлсодержащие центры, которые, наряду с кислотными центрами цеолитного носителя, участвуют в реакции дегидроароматизации метана.

Практическая значимость работы: Создание дополнительной мезопористой структуры в цеолите ZSM-5 и введение в катализатор Mo/ZSM-5 модифицирующей добавки Zr позволяет повысить его активность и стабильность в процессе дегидроароматизации метана. Полученные данные могут быть использованы для разработки технологического регламента на производство цеолитсодержащего катализатора и исходных данных для проектирования каталитических установок различной мощности по переработке природного и попутного нефтяного газов в жидкие продукты.

Положения, выносимые на защиту:

– влияние микро-мезопористой структуры синтезированных цеолитов типа ZSM-5 на физико-химические, кислотные и каталитические свойства

полученных на их основе Mo/ZSM-5 катализаторов в процессе дегидроароматизации метана;

- влияние природы структурообразующей добавки, вводимой на стадии гидротермального синтеза цеолитов, на физико-химические, кислотные и каталитические свойства полученных на их основе Mo/ZSM-5 катализаторов в процессе дегидроароматизации метана;

- влияние количества и способа введения циркония на физико-химические, кислотные и каталитические свойства Mo/ZSM-5 систем в процессе дегидроароматизации метана.

Степень достоверности: Результаты проведенного исследования и сформулированные выводы подтверждаются большим объемом экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования (ИК-спектроскопия, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, электронная микроскопия, температурно-программированная десорбция аммиака, дифференциально-термический анализ и др.) на сертифицированном оборудовании. Достоверность результатов каталитических исследований обеспечена проведением испытаний образцов на лабораторной установке, оснащенной современным аналитическим оборудованием, воспроизводимостью и согласованностью достигнутых на ней экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя: Автор принимал участие в постановке цели и формулировании задач исследования, в поиске и анализе литературных данных, планировал проведение экспериментов, самостоятельно проводил синтез высококремнеземных цеолитов и готовил катализаторы на их основе, принимал участие в обработке и обсуждении результатов физико-химических методов исследования, проводил каталитические испытания образцов, представлял результаты исследований на конференциях различного уровня, принимал активное участие в подготовке статей.

ВЫВОДЫ

1. Получены цеолиты ZSM-5 с иерархической системой пор, синтезированные с различным количеством технического углерода. Добавка технического углерода приводит к образованию мезопор со средним размером 3-4 нм, обеспечивающих выход образующихся крупных молекул ароматических углеводородов на поверхность цеолита и далее в газовую фазу. Показано, что наибольшая конверсия метана достигается на катализаторе 4,0Mo/ZSM-5, полученном на основе цеолита, при синтезе которого использовалась добавка 1,0 % мас. технического углерода.
2. Получены микропористые и микро-мезопористые цеолиты с использованием при синтезе различных структурообразующих добавок (БКА, ГМДА). Показано, что на каталитические свойства Mo/ZSM-5 катализаторов в большей степени влияет их кислотность, которая, в свою очередь, зависит от природы используемого темплата. Катализаторы, приготовленные на основе цеолитов, полученных с БКА в качестве структурообразователя, обладают лучшими показателями активности и стабильности в процессе ДГА метана. Формирование мезопористости в структуре цеолита также значительно влияет на каталитические свойства катализаторов – создание дополнительной мезопористой структуры в катализаторе позволяет аккумулировать в них большее количество углеродных отложений до создания существенных затруднений для протекания процесса массопереноса, что повышает стабильную активность этих катализаторов.
3. Изучено влияние количества и способа введения Zr на кислотные и каталитические свойства Mo/ZSM-5 катализаторов. Активность образцов, модифицированных Zr методом пропитки, снижается быстрее, чем катализаторов, полученных методом твердофазного синтеза, вследствие более высокой скорости протекания процесса коксообразования на этих образцах. Увеличение концентрации вводимого в катализатор 4Mo/ZSM-5

циркония до 2 и 3 %, независимо от способа модифицирования, приводит к уменьшению его активности и соответственно к снижению количества образующегося на нем кокса.

4. Изучено состояние и определена локализация Zr в катализаторах Mo/ZSM-5. Показано, что частицы Zr распределены равномерно по всему объему катализатора в форме ZrO_2 и имеют размер от 10 до 20 нм. Для микро-мезопористых катализаторов размер частиц увеличивается, достигая 30 нм. Показано, что частицы ZrO_2 подвержены коксообразованию, что свидетельствует об их непосредственном участии в реакции ДГА метана.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации, входящие в перечень ВАК:

1. Будаев Ж. Б. Неокислительная конверсия метана на катализаторе Mo/HZSM-5 / Ж.Б. Будаев, Л.Л. Коробицына, Е.П. Мещеряков, И.А. Курзина, А.В. Восмерилов // Нефтехимия. – 2021. – № 6. – С. 827-837.
2. Будаев Ж.Б. Исследование влияния природы темплата на физико-химические и каталитические свойства цеолитов типа ZSM-5 и Mo/ZSM-5 катализаторов на их основе / Ж.Б. Будаев, А.А. Степанов, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмерилов // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2022. – № 26. – С. 72–84.
3. Будаев Ж.Б. Исследование физико-химических и каталитических свойств Mo/ZSM-5 катализаторов в процессе неокислительной конверсии метана / Ж.Б. Будаев, Л.Л. Коробицына, Я.Е. Барбапин, А.В. Восмерилов // Башкирский химический журнал. – 2023. – Т. 30. – № 1. С 30–37.

Публикации, индексируемые в Scopus:

4. Budaev Zh. B. Nonoxidative Methane Conversion over Mo/HZSM-5 Catalysts with a Mesoporous Structure / Zh. B. Budaev, L. L. Korobitsyna, E. P.

Meshcheryakov, A. V. Vosmerikov // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2310. – P. 020045-1-020045-4.

Материалы конференций:

5. Будаев Ж.Б. Неокислительная конверсия метана на цеолитных катализаторах, модифицированных Мо / Ж.Б. Будаев, Л.Л. Коробицына, Е.П. Мещеряков, А.В. Восмерилов // XI Международная конференция «Химия нефти и газа», посвященной 50-летию Института химии нефти СО РАН: материалы конференции (г. Томск, 28 сентября – 2 октября) / ИХН СО РАН. – Томск : Издательство ИОА СО РАН, 2020 – стр. 130.
6. Будаев Ж.Б. Превращение метана в жидкие продукты на металлосодержащих цеолитных катализаторах / Ж.Б. Будаев, А.А. Степанов, Л.Л. Коробицына // XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета (г. Томск, 17–20 мая 2021 г.). В 2 томах. Том 2 / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – 430 с.
7. Будаев Ж.Б. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на Zr-Mo/HZSM-5 катализаторах / Ж.Б. Будаев, Л.Л. Коробицына, А.А. Степанов // РОСКАТАЛИЗ. IV Российский конгресс по катализу : Сборник тезисов докладов (20-25 сентября 2021 г., Казань, Россия) [Электронный ресурс]/ под редакцией акад. В.И. Бухтиярова, акад. В.Н. Пармона, д.х.н. Д.В. Козлова, к.х.н. Д.А. Шляпина – Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 2021.
8. Будаев Ж.Б. Исследование превращения метана на Mo-Zr-содержащих катализаторах, полученных на основе цеолитов с иерархической системой пор / Ж.Б. Будаев, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмерилов // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа : сборник трудов IX международной конференции (27 сентября – 1 октября 2021 г.). – Томск : Издательство ИОА СО РАН, 2021. – 104 с.

9. Будаев Ж.Б. Исследование процесса неокислительной конверсии метана на Мо-содержащих цеолитах с микро-мезопористой структурой / Ж.Б. Будаев, Л.Л. Коробицына // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2 томах. Том 2 (г. Томск, 16–19 мая 2022 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – 508 с.
10. Будаев Ж.Б. Влияние природы структурообразующей добавки на кислотные и каталитические свойства Мо-содержащих цеолитов / Ж.Б. Будаев, А.А. Степанов // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник трудов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 26–29 апреля 2022 г.) : в 7 томах. Том 2. Химия / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – 275 с.
11. Будаев Ж.Б. Исследование коксовых отложений, образующихся на 4%Mo/ZSM-5 катализаторах в процессе дегидроароматизации метана / Ж.Б. Будаев, Л.Л. Коробицына, Я.Е. Барбашин, А.В. Восмерилов // Химия нефти и газа : материалы XII Международной конференции (Томск, 26–30 сентября 2022 года, Томск, Россия). – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2022. – 370 с.

Отчет о проверке на заимствования №1



Автор: budaev17@mail.ru / ID: 4943291

Проверяющий:

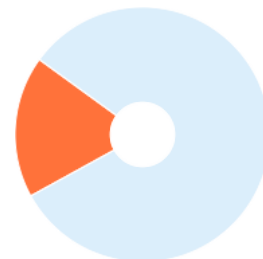
Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат» - <http://users.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 24
Начало загрузки: 19.05.2023 19:27:49
Длительность загрузки: 00:00:02
Имя исходного файла: Будаев Ж.Б. Научный доклад 19.05.pdf
Название документа: Будаев Ж.Б. Научный доклад 19.05
Размер текста: 59 кБ
Символов в тексте: 60366
Слов в тексте: 7251
Число предложений: 420

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Начало проверки: 19.05.2023 19:27:51
Длительность проверки: 00:00:09
Комментарии: не указано
Модули поиска: Интернет Free



СОВПАДЕНИЯ	САМОЦИТИРОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
17,6%	0%	0%	82,4%

Совпадения — фрагменты проверяемого текста, полностью или частично сходные с найденными источниками, за исключением фрагментов, которые система отнесла к цитированию или самоцитированию. Показатель «Совпадения» — это доля фрагментов проверяемого текста, отнесенных к совпадениям, в общем объеме текста.

Самоцитирования — фрагменты проверяемого текста, совпадающие или почти совпадающие с фрагментом текста источника, автором или соавтором которого является автор проверяемого документа. Показатель «Самоцитирования» — это доля фрагментов текста, отнесенных к самоцитированию, в общем объеме текста.

Цитирования — фрагменты проверяемого текста, которые не являются авторскими, но которые система отнесла к корректно оформленным. К цитированиям относятся также шаблонные фразы; библиография; фрагменты текста, найденные модулем поиска «СПС Гарант: нормативно-правовая документация». Показатель «Цитирования» — это доля фрагментов проверяемого текста, отнесенных к цитированию, в общем объеме текста.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальный текст — фрагменты проверяемого текста, не обнаруженные ни в одном источнике и не отмеченные ни одним из модулей поиска. Показатель «Оригинальность» — это доля фрагментов проверяемого текста, отнесенных к оригинальному тексту, в общем объеме текста.

«Совпадения», «Цитирования», «Самоцитирования», «Оригинальность» являются отдельными показателями, отображаются в процентах и в сумме дают 100%, что соответствует полному тексту проверяемого документа.

Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые совпадения проверяемого документа с проиндексированными в системе источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности совпадений или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в тексте	Доля в отчете	Источник	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	13,97%	12,78%	Исследование физико-химических и каталитических свойств Мо- и Re-Мо-содержащих цеолитных катализаторов процесса дегидроароматизации метана http://ipc.tsc.ru	11 Июл 2020	Интернет Free	130	142
[02]	5,84%	3,74%	Неокислительная конверсия метана на Мо-содержащих цеолитах https://cyberleninka.ru	30 Дек 2019	Интернет Free	37	59
[03]	4,18%	1,08%	Сборник XXIII симпозиума, Том II, 2019 (3/7) http://portal.tpu.ru	10 Дек 2019	Интернет Free	16	47

В соответствии с п. 3.2 «*Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работ в электронной библиотеке Научной библиотеки ТГУ*» выпускная квалификационная работа аспиранта: Научный доклад об основных результатах подготовленной научно – квалификационной работы (диссертации) «Микро- и мезопористые металлсодержащие цеолитные катализаторы: физико-химические и каталитические свойства в процессе дегидроароматизации метана» Будаева Жаргала Баировича размещается в репозитории с изъятием некоторых разделов в соответствии с решением правообладателя.

Руководитель ООП



И.А. Курзина