

## ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, профессора, Савостьянова Александра Петровича на диссертацию Хайруллиной Зульфийи Рустамовны «Гидроизомеризация n-парафинов  $C_{16+}$  на Pt/SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

### 1. Актуальность темы диссертации

В перспективе спрос на высококачественные моторные топлива и масла, получаемые из нефтяного сырья, будет увеличиваться. Для эффективной переработки углеводородов нефтяного происхождения требуются соответствующие катализаторы – активные и селективные по заданным продуктам.

Большое значение имеет процесс гидроизомеризации n-парафинов на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах. Наибольшее влияние на результаты гидроизомеризации в условиях высокой гидрирующей-дегидрирующей активности катализатора оказывает природа кислотного носителя. Силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-11 с одномерной канальной структурой являются перспективными материалами для разработки бифункционального катализатора процесса гидроизомеризации n-парафинов.

Широко распространён метод приготовления гранулированных цеолитов, включающий использование связующего (в основном гидроксид алюминия). В институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН разработан новый подход для синтеза гранулированных катализаторов на основе цеолитов Y и MOR высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой. Он включает кристаллизацию в растворе силиката натрия гранул, состоящих из порошкообразного цеолита и аморфного алюмосиликата в цеолитные гранулы, представляющие единые сростки кристаллов. Далее создаются условия для сильного пересыщения по зародышам кристаллизации и формирования нанокристаллов. В результате формируется заданная пористая структура с мезо – и макропорами. Регулирование кислотности и введение промоторов осуществляется на последующих стадиях. Помимо сбалансированных адсорбционных и каталитических свойств обеспечивается очень важная технологическая характеристика катализатора – прочность.

Силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-11 являются перспективными материалами для разработки бифункционального

катализатора процесса гидроизомеризации *n*-парафинов в дизельных фракциях. Однако исследований по разработке перспективных для практической реализации способов синтеза молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты с иерархической пористой структурой, а также создания на его основе новых каталитических систем недостаточно для организации отечественного производства.

## 2. Новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций

В результате выполненных в диссертации Хайруллиной З.Р. исследований впервые:

- обнаружено, что формирование молекулярного сита  $AlPO_4$ -11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты из реакционного геля состава  $1,0Al_2O_3 \cdot 1,0P_2O_5 \cdot 1,0$ ди-*n*-пропиламин  $\cdot 50H_2O$  происходит через следующие стадии: образование аморфного алюмофосфата при выдержке геля при 90 °С (24 часа); индукционный период при 200 °С продолжительностью ~1 час, в который происходит формирование промежуточной фазы на основе кристаллического непористого алюмофосфата; интенсивный рост кристаллов  $AlPO_4$ -11 при той же температуре в течение от 3 до 6 часов и дальнейшая перекристаллизация  $AlPO_4$ -11 в кристобалит.

- показано, что реакционная способность источника алюминия влияет на фазовый состав образующихся при его взаимодействии с раствором фосфорной кислоты алюмофосфатных гелей и продуктов их последующей кристаллизации. Приготовленные с использованием гидратированных оксидов алюминия алюмофосфатные гели содержат фазы нерастворенного бемита, фосфата ди-*n*-пропиламина и аморфного алюмофосфата. В алюмофосфатном геле, синтезированном с применением изопророксида алюминия, содержится только фаза аморфного алюмофосфата.

- установлено, что кристаллы алюмофосфата  $AlPO_4$ -11, синтезированные с использованием бемита, представляют собой прямоугольные пластины размером от 1 до 2 мкм с объемом микропор 0,12 см<sup>3</sup>/г и удельной поверхностью 120 м<sup>2</sup>/г, приготовленные на основе псевдобемита, характеризуются морфологией кристаллов в виде вытянутых призм с объемом микропор и удельной поверхностью 120 м<sup>2</sup>/г. Образец алюмофосфата  $AlPO_4$ -11, полученный на основе изопророксида Al, имеет псевдосферическую морфологию кристаллов размером ~ 10 мкм состоящих из нанокристаллов размером ~ 50 нм и микро-мезопористую структуру.

- при изучении влияния температуры и продолжительности выдержки перед кристаллизацией силикоалюмофосфатного геля состава  $1,0Al_2O_3 \cdot 1,0P_2O_5 \cdot 0,3SiO_2 \cdot 1,0$ ди-*n*-пропиламин  $\cdot 50H_2O$ , приготовленного с

использованием псевдобемита, фосфорной кислоты, тетраэтилортосиликата и указанного темплата, обнаружено, что в нем формируются фазы фосфата ди-н-пропиламина и аморфного силикоалюмофосфата, доля которых зависит от температуры выдержки. Ее повышение до 90 °С позволяет увеличить долю аморфного силикоалюмофосфата и при дальнейшей кристаллизации получить молекулярное сито SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, близкой к 100%.

### **3. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций**

Представленные в диссертации научные положения, выводы и обобщения являются достоверными и обоснованными. Они основываются на глубоком анализе литературы в изучаемой и смежных областях исследований, а также анализе большого объема собственного экспериментального материала, полученного с использованием сертифицированных реактивов и материалов, а также современных физико-химических методов исследования. Обработка результатов опытов проведена с помощью современных информационных средств и программ. Результаты исследований, приведенных в диссертационной работе, апробированы на российских и международных научных конференциях, опубликованы в профильных научных журналах и находятся в соответствии с результатами, полученными другими авторами.

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов подтверждена также положительными результатами стендовых испытаний.

### **4. Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций**

Теоретическая и практическая значимость диссертации Хайруллиной З.Р. определяется тем, что:

- получены новые сведения о закономерностях кристаллизации алюмофосфатных и силикоалюмофосфатных гелей в молекулярные сита  $AlPO_4-11$  и SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты.

- разработаны перспективные для практической реализации способы их синтеза в порошкообразном и гранулированном виде и на их основе перспективная каталитическая система для гидроизомеризации содержащихся в дизельном топливе н-парафинов.

- результаты могут быть использованы при создании новых бифункциональных цеолитсодержащих катализаторов, характеризующихся высокой эффективностью в гидроизомеризации высших нормальных парафиновых углеводородов с получением низкозастывающих дизельных топлив.

## 5. Оценка содержания диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, приложений и библиографии. Общий объем диссертации составляет 117 страниц, включая 42 рисунка и 18 таблиц, библиография включает 118 наименований. Автореферат соответствует диссертации. Качество оформления высокое.

Цель диссертации Хайруллиной З.Р. - разработка перспективной каталитической системы на основе гранулированного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой для гидроизомеризации n-парафинов в дизельном топливе.

Для достижения цели решены следующие задачи:

- изучено влияние условий старения исходных алюмофосфатного и силикоалюмофосфатного гелей на результаты кристаллизации порошкообразных молекулярных сит  $AlPO_4-11$  и SAPO-11;

- определены зависимости морфологии и пористой структуры образцов  $AlPO_4-11$  и SAPO-11 от природы источника алюминия и условий кристаллизации;

- разработаны способы синтеза молекулярных сит  $AlPO_4-11$  и SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты;

- разработан способ синтеза гранулированного силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности с микро, мезо- и макропористой структурой;

- исследованы каталитические свойства платиносодержащих силикоалюмофосфатов SAPO-11, различной кислотности и характеристиками пористой структуры, в гидроизомеризации нормальных парафинов  $C_{16+}$ .

Научные результаты по теме диссертации с достаточной полнотой отражены в автореферате и изложены в 25 печатных изданиях, в том числе основные в 6 статьях в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных Минобрнауки России, 5 из которых входят в международные базы цитирования Web of Science и Scopus.

Полученные результаты будут востребованы при выполнении прикладных исследований и инженерных разработок по созданию инновационных отечественных технологий синтеза катализаторов для химической технологии топлива.

На основании изучения диссертации и опубликованных работ по теме диссертации можно с уверенностью утверждать, что поставленная цель достигнута.

## 6. Замечания и вопросы.

1. При формулировании цели диссертации автор недооценивает роль технологических исследований по поиску оптимальных условий ведения процесса для вновь разрабатываемых катализаторов. В решаемых задачах это так же не указывается. На самом деле автор выполнила эти исследования, провела испытания катализатора на реальной дизельной фракции с содержанием серы 50 ppm и n-алканов 24,0%, и предложила принципиальную технологическую схему проведения процесса с использованием разработанного катализатора.
2. Обзор научной литературы выполнен в достаточном объеме с точки зрения выявления закономерностей синтеза цеолита и катализатора с программируемыми свойствами. Стоит внимательно провести патентный поиск. Диссертация, по моему мнению, содержит техническую новизну, т.е. на катализатор и процесс гидроизомеризации n-парафинов может быть подана заявка на изобретение. Три из пяти пунктов «Заключение» (стр. 100) напрямую указывают, что «Разработан способ приготовления ...».
3. Большинство реагентов, использованных для синтеза порошкообразных алюмофосфатов и силикоалюмофосфатов импортные. Возможна ли замена реагентов на отечественные?
4. Какая скорость подачи водорода при восстановлении катализатора и степень восстановления?
5. Из текста диссертации непонятно сохраняет ли свои свойства разработанная каталитическая система после ее регенерации при удалении образующегося при изомеризации кокса?
6. Отсутствуют сведения о дисперсности платины изученных в работе цеолитов, которая, во многом, определяет их эффективность в гидроизомеризации n-парафинов.
7. Пожелание: - интересно было бы сравнить свойства лучшего образца силикоалюмофосфата со свойствами образца непромотированного SAPO-11, приготовленного с использованием тех же реагентов, и этого же образца после нанесения на него того же количества платины.
8. Не удачные выражения: - на стр. 39 «Для каталитических *испытаний методике* гранулы дробили и отсеивали фракцию от 1,6 до 1,8 мм.» и «...с временным связующим материалом, в качестве которого использовали силикоалюмофосфатный *гель геля* следующего состава...»; - на стр. 16 автореферата «В четвертой главе приведены **результаты свойств...**».

Эти замечания нисколько не умаляют достоинств диссертационной работы, выполненной на очень высоком профессиональном уровне.

### Заключение

Диссертация Хайрулиной Зульфии Рустамовны на тему «Гидроизомеризация n-парафинов C<sub>16+</sub> на Pt/SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой», представленная на соискание учёной степени кандидата технических наук, является завершённой научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития нефтехимической отрасли страны, в частности, технологии катализаторов, используемых в химической технологии топлива.

Диссертация полностью соответствует требованиям п.п. 9-11,13,14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (ред. от 01.10.2018 г., с изм. от 26.05.2020 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а ее автор, Хайрулина Зульфия Рустамовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент: доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Химические технологии» ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова»

Савостьянов Александр Петрович



22.04.2022

Контактные данные: тел.: 8(8635)25-59-74, e-mail: savostap@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Адрес места работы: 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова».

Тел.:8(8635)223-344, 2545-514, e-mail: rektorat@npi-tu.ru

Подпись А.П. Савостьянова удостоверяю.

Начальник управления персоналом



Иванченко Галина Георгиевна