

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Хайруллиной Зульфии Рустамовны

«Гидроизомеризация n-парафинов C<sub>16+</sub> на Pt/SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

### **Актуальность темы**

Разработка катализаторов и технологии гидроизомеризации парафинов является актуальной на сегодняшний день, поскольку закономерно растет количество машин и механизмов, эксплуатируемых при отрицательных температурах, в том числе во вновь осваиваемых районах Арктики. Создание катализаторов преследует цели увеличения активности и селективности, уменьшения себестоимости за счет сокращения количества драгоценных металлов и повышение стабильности. Значительную роль в перечисленных свойствах катализаторов гидроизомеризации играет используемый цеолит, поэтому разработка методик синтеза цеолита SAPO-11 высокой степени кристалличности является крайне важной задачей. Решению перечисленных задач и посвящена диссертация Хайруллиной Зульфии Рустамовны, что и обуславливает ее несомненную актуальность.

### **Новизна проведенных исследований и научных результатов**

В работе впервые проведено исследование стадий формирования молекулярного сита SAPO-11, включая формирование зародышей кристаллов AlPO<sub>4</sub>-11, исследован фазовый состав алюмофосфатного геля, морфология кристаллов AlPO<sub>4</sub>-11, изучено влияние температуры и время выдержки силикоалюмофосфатного геля на фазовую чистоту и степень кристалличности молекулярного сита SAPO-11. Приготовлены и испытаны в процессе гидроизомеризации катализаторы с различной пористой структурой на основе SAPO-11.

Таким образом, по научной новизне, объему, количеству и качеству полученного материала диссертационная работа Хайруллиной З.Р. полностью удовлетворяет критерию научной новизны и значимости полученных результатов.

### **Практическая значимость**

Диссертантом разработаны перспективные для промышленной реализации способы синтеза молекулярных сит, а также новая каталитическая система для гидроизомеризации содержащихся в дизельном топливе n-парафинов.

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

В соответствии с представленными в Приложении справками, технологические решения, полученные диссертантом, использованы ООО «Стерлитамакским заводом катализаторов» при разработке катализатора процесса гидроизомеризации дизельных фракций.

Материалы диссертации используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» ФГБОУ ВО УГНТУ.

#### **Степень обоснованности научных положений, выводов. Достоверность полученных результатов**

Обоснованность научных положений и достоверность результатов диссертации, выводов и заключения складываются из следующих составляющих: наличия детально проработанного литературного обзора, включающего как отечественные, так и иностранные публикации, четко и осознанно поставленной цели научной работы, использования современных экспериментальных методик, корректной обработки результатов экспериментов и соответствующей современному уровню знаний об объектах интерпретации полученных закономерностей.

Литературный обзор представлен 118 источниками (80 источников информации опубликованы в период 2012-2022 годы), включающими 30 отечественных публикаций, 88 иностранных публикаций, в состав литературных источников так же входят патенты (18 наименований). Объем и структура литературного обзора дают представление о современном состоянии исследований в области гидроизомеризации на платиносодержащих катализаторах. Анализ патентной информации позволяет выявить практико-ориентированную направленность проводимых исследований. На основе литературного обзора четко и корректно сформулирована цель и обозначены задачи диссертационного исследования.

Решение поставленных задач автор работы осуществляет с использованием современных методов физико-химического анализа. Это проведение элементного

анализа на приборе EDX 720/900HS, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа на приборе Ultima IV Rigaku, сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV, запись ЯМР спектров  $^{27}\text{Al}$  и  $^{31}\text{P}$  на приборе Avance - 400 «Bruker»,  $^{29}\text{Si}$  на ЯМР спектрометре Varian Infinity Plus 300 WB, определение пористой структуры порозиметрах Quantachrome Nova 1200e и Carlo Erba Porosimeter-2000, прочности на раздавливание по методу Bulk Crushing Strength SHELL method SMS-1471.

Использование этого арсенала широко известных и технически отработанных методов физико-химического анализа для определения свойств исходных реагентов, продуктов реакции и исследуемых каталитических систем позволяет говорить о надежности полученных результатов.

Для обработки результатов исследования стабильности катализатора автор применяет математические методы, позволяющие повысить информативность экспериментальных данных.

Таким образом, результаты диссертационной работы Хайруллиной З.Р. надежны, достоверны и выводы на их основе обоснованы.

Достоверность исследования также подтверждается опубликованными работами в центральной печати, выступлениями на международных и российских конференциях.

### **Общая характеристика диссертационной работы**

Диссертационная работа построена традиционным способом, характерным для кандидатских работ, и состоит из введения и четырех глав: литературный обзор (глава 1, страниц 27), объекты и методы исследования (глава 2, страниц 15), разработка синтеза силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11мм (глава 3, страниц 30); исследование каталитических свойств полученных материалов в гидроизомеризации н-гексадекана и дизельной фракции (глава 4, страниц 18); заключения по диссертационной работе, списка условных сокращений, списка цитируемой литературы, приложения.

Основной вопрос, который решал автор, это установление влияния условий синтеза молекулярного сита SAPO-11 и его предшественника  $\text{AlPO}_4$ -11 на фазовый состав, иерархичность, каталитическую активность и селективность в процессе гидроизомеризации н-парафинов дизельной фракции платиносодержащего катализатора.

Предложена технология и ее аппаратное оформление процесса гидроизомеризации н-парафинов дизельной фракции с использованием

разработанного катализатора, представлен материальный баланс процесса, приведена его технологическая схема.

Работа написана достаточно ясно с использованием общепринятой терминологии.

Диссертационная работа Хайруллиной З.Р. имеет законченный характер, объем и структура соответствуют требованиям ВАК, и вносит существенный вклад в теорию и практику процесса гидроизомеризации n-алканов дизельной фракции с использованием разработанных каталитических систем на основе молекулярного сита SAPO-11.

Основное содержание изложено в 6 научных статьях в изданиях, рекомендованных ВАК, 19-ти тезисах докладов и материалах Российских и международных конференций.

Автореферат, как по своей структуре, так и по сути изложения полученных результатов, соответствует диссертации. Выводы тщательно продуманы и соответствуют полученным в работе результатам.

Опубликованные работы полностью соответствуют содержанию диссертационной работы.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ по п.п. 2 (Технологии и схемы процессов переработки нефтяного сырья на компоненты. Конструктивное оформление технологий и основные показатели аппаратуры установок для переработки сырья. Технологии подготовки нефти к переработке. Энергосберегающие технологии. Технологии приготовления товарных нефтепродуктов) и 3. (Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья).

#### **Вопросы и замечания**

Диссертационная работа Хайруллиной З.Р., как объемное и многогранное научное исследование, не свободна от недостатков. Не останавливаясь на второстепенных и мелких недочетах, можно отметить следующие вопросы и замечания.

1. На стр. 39 автор указывает, что содержание цеолита в грануле составляет 70% масс. Обеспечивается ли при этом необходимая прочность гранулы?

2. На стр. 45 автор указывает, что «С помощью поршня ступенями по три минуты увеличивали нагрузку на катализатор. Пыль, полученная на различных стадиях давления, отделяли просеиванием и взвешивали. Частицы размером более

420 мкм рассчитывали как "пыль"». По-видимому, в качестве «пыли» все же выступала фракция с размером частиц менее 420 мкм.

3. На стр. 67-68 автор указывает, что «образец SAPO-11, полученный с содержанием кремния 4% масс., характеризуется более высоким объемом мезопор и удельной поверхностью по БЭТ по сравнению с остальными образцами», однако из таблицы следует другой вывод: образец SAPO-11, полученный с содержанием кремния 1% масс., характеризуется более высоким объемом мезопор и удельной поверхностью по БЭТ по сравнению с остальными образцами.

4. На стр. 68 в подрисуночной подписи указано «увеличение 500 нм». По-видимому, для снимка нужно говорить либо про масштаб, приводя единицы измерения длины по фотографии и в реальности, либо про кратность увеличения.

5. На стр. 69 автор указывает «Как и следовало ожидать, наибольшей суммарной кислотностью характеризуется образец SAPO с содержанием кремния 6% масс., однако, доля кислотных центров Бренстеда, которые являются селективными в гидроизомеризации нормальных парафинов, выше у образца SAPO с содержанием кремния 4% масс.». Как следует из таблицы, доля БКЦ больше у образца с содержанием кремния 6% масс.

6. На стр. 96 и 97 автор приводит описание схемы и технологическую схему процесса гидроизомеризации. Почему на технологической схеме не представлен блок гидроизомеризации? Где аппараты К-4, К-5, С-4, С-5, П-2, Т-7?

7. Почему в выводах указан выход 91% для изомеризата с ПТФ минус 42°C, когда достаточным для арктического дизельного топлива является ПТФ минус 38°C (выход 93,17%, таблица 4.5)?

В целом, несмотря на отмеченные вопросы и замечания, диссертационная работа Хайруллиной Зульфийи Рустамовны «Гидроизомеризация n-парафинов C<sub>16+</sub> на Pt/SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой» актуальна, логически завершена, выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне.

По своей научной новизне и практической значимости, объему полученных результатов диссертационная работа Хайруллиной Зульфийи Рустамовны удовлетворяет всем требованиям, установленным п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и является научно-квалификационным исследованием, в котором разработаны теоретические и технические решения для получения низкозастывающих дизельных топлив на

