

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки Институт  
химии нефти Сибирского отделения  
Российской академии наук,  
д-р хим. наук, профессор

А.В. Восмериков

«    »    2022 г.



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук  
на диссертационную работу **Хайруллиной Зульфии Рустамовны**  
«Гидроизомеризация n-парафинов  $C_{16+}$  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 выбранной темы исследования.** Дизельное топливо – одно из наиболее востребованных видов горючего, которое используется для двигателей внутреннего сгорания. Оно более экономичное и дешёвое по сравнению с бензином, поэтому всё больше автомобилей – не только грузовых, но и легковых, сегодня используют разные виды дизельных топлив. В связи с этим возрастает потребность увеличения производства дизельных топлив с требуемыми эксплуатационными характеристиками. Основными компонентами, ухудшающими свойства дизельных топлив, являются n-парафины, наиболее перспективным процессом удаления которых является их превращение в изопарафины в процессе каталитической гидроизомеризации. Несмотря на большое количество научных публикаций, посвящённых процессам гидроизомеризации n-парафинов на различных каталитических системах, и существующие промышленные технологии, остаются актуальные вопросы, связанные с исследованием как закономерностей синтеза новых катализаторов, например, на основе молекулярного сита SAPO-11, так и с созданием или совершенствованием существующих технологий производства дизельных топлив, соответствующих современным экологическим стандартам. Следовательно,

представленная диссертационная работа, направленная на разработку эффективной каталитической системы на основе гранулированного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой для гидроизомеризации n-парафинов в дизельном топливе, обладает, несомненно, высокой актуальностью и практической значимостью.

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

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

– обнаружено, что формирование молекулярного сита  $AlPO_4-11$  высокой степени кристалличности и фазовой чистоты происходит через стадии образования аморфного алюмофосфата, индукционного периода с формированием промежуточного кристаллического непористого алюмофосфата и зародышей кристаллов  $AlPO_4-11$ , интенсивного роста кристаллов и дальнейшей перекристаллизации  $AlPO_4-11$  в кристобалит. Определены температура и продолжительность каждой стадии;

– 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. Исследовано содержание фаз алюмофосфатных гелей, приготовленных с использованием гидратированных оксидов алюминия и изопророксида алюминия;

– установлено, что кристаллы алюмофосфата  $AlPO_4-11$ , синтезированные с использованием бемита, псевдобемита и изопророксида алюминия, характеризуются различной морфологией кристаллов, объёмом микропор и величиной удельной поверхности;

– обнаружено, что в силикоалюмофосфатном геле состава  $1,0Al_2O_3 \cdot 1,0P_2O_5 \cdot 0,3SiO_2 \cdot 1,0$ ди-n-пропиламин $\cdot 50H_2O$  формируются фазы фосфата ди-n-пропиламина и аморфного силикоалюмофосфата, доля которых зависит от температуры выдержки. Повышение температуры до  $90\text{ }^\circ\text{C}$  позволяет увеличить долю аморфного силикоалюмофосфата и при дальнейшей кристаллизации получить молекулярное сито SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, близкой к 100 %.

Таким образом, теоретическая значимость результатов диссертационной работы заключается в получении новых сведений о закономерностях кристаллизации алюмофосфатных и силикоалюмофосфатных гелей в молекулярные сита  $AlPO_4-11$  и SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты. Выполненная соискателем работа характеризуется высоким научным уровнем. Полученные

автором результаты имеют фундаментальный характер и, одновременно, обладают высоким потенциалом практического применения.

**Значимость для производства результатов диссертационных исследований автора.**

Практическая значимость заключается в том, что разработаны перспективные для промышленной реализации способы синтеза молекулярных сит  $AlPO_4-11$  и  $SAPO-11$ , а также создана 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 нормальных парафиновых углеводородов с получением низкозастывающих дизельных топлив.

Высокую практическую значимость диссертационного исследования подтверждает справка о внедрении полученных Хайруллиной З.Р. результатов диссертационной работы в практическую деятельность ООО «Стерлитамакский завод катализаторов» (ООО «СЗК») при разработке катализатора процесса гидроизомеризации дизельных топлив. Кроме того, согласно прилагаемой к диссертации справке, материалы диссертационной работы Хайруллиной З.Р. используются при чтении курсов лекций для студентов профильных направлений в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО «УГНТУ»).

**Достоверность полученных результатов** подтверждается их воспроизводимостью, применением широкого спектра современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования (РФА, ВМУ ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{27}Al$ ,  $^{31}P$ ,  $^{29}Si$ , СЭМ, ТПД аммиака, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота и др.), обсуждением установленных закономерностей на тематических российских и международных научных мероприятиях и публикациями в рецензируемых научных журналах.

**Основное содержание диссертации.**

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов по главам 1, 3 и 4, заключения, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка, 18 таблиц и библиографию из 118 наименований.

*Во введении* показана актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования. Автор отмечает, что, несмотря на имеющиеся в литературе результаты в области получения каталитических систем на основе SAPO-11, остаются актуальными вопросы одновременного решения проблем конструирования каталитически активных центров и формирования пористой структуры, которая бы обеспечивала селективную диффузию к ним молекул исходных веществ и обратную диффузию молекул образующихся продуктов. Кроме того, на сегодняшний день главными лицензиарами технологий по гидроизомеризации n-парафинов являются компании Chevron и Exxon Mobil, а отечественных промышленных аналогов этого процесса пока не существует.

*В первой главе* приведены результаты анализа литературы по теме диссертации. Рассмотрено значение процесса гидроизомеризации n-парафинов в нефтеперерабатывающей промышленности мира и России, показана история развития процесса. Описаны современные представления о механизме реакций гидроизомеризации n-парафинов, разновидности катализаторов. Рассмотрены известные способы получения микропористых SAPO-11, а также SAPO-11 с иерархической пористой структурой. Описаны промышленные способы производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными характеристиками и существующие проблемы их производства, связанные, в основном, с созданием более эффективных каталитических систем.

*Во второй главе* приведены методики синтеза и анализа физико-химических свойств алюмофосфатных и силикоалюмофосфатных молекулярных сит  $AlPO_4-11$  и SAPO-11. Описаны способы получения образца SAPO-11мм и на его основе бифункциональной каталитической системы. Для изучения свойств полученных молекулярных сит автором были использованы современные методы анализа: рентгенофлуоресцентной спектроскопии, РФА, ЯМР, сканирующей электронной микроскопии, термопрограммированной десорбции аммиака, эксикаторный, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, определения механической прочности гранулированных образцов. Каталитические свойства синтезированных образцов были исследованы в процессах гидроизомеризации n-гексадекана и дизельной фракции.

*В третьей главе* приведены результаты изучения закономерностей кристаллизации порошкообразных микропористых алюмофосфатного и силикоалюмофосфатного молекулярных сит  $AlPO_4-11$  и SAPO-11, соответственно, а также результаты исследования процесса кристаллизации гранулированных образцов SAPO-11. На основе полученных данных автором

разработаны способы синтеза указанных материалов с высокой степенью кристалличности и фазовой чистоты.

В четвертой главе приведены результаты изучения свойств приготовленных платиносодержащих каталитических систем. Автором изучено:

– превращение *n*-гексадекана в его изомеры на Pt/SAPO-11, синтезированных с разными источниками алюминия и с различным содержанием кремния. Установлено, что, изменяя вышеперечисленные параметры, можно регулировать кислотность, морфологию и дисперсность кристаллов и, как следствие, управлять активностью и селективностью бифункциональных катализаторов в процессе гидроизомеризации *n*-гексадекана;

– гидроизомеризация *n*-гексадекана на бифункциональных катализаторах на основе силикоалюмофосфата высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой (SAPO-11ммм) и на основе силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 со связующим материалом (SAPO-11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Показано, что по выходу целевого продукта катализатор на основе SAPO-11ммм превосходит катализатор на основе SAPO-11 со связующим веществом;

– гидроизомеризация дизельной фракции с содержанием серы менее 50 ppm на бифункциональных катализаторах на основе SAPO-11ммм. Показано, что выход целевой фракции с предельной температурой фильтруемости минус 42 °С при 350 °С достигает 91 % масс.

*Выводы*, сделанные на основании результатов исследований, соответствуют научным положениям, цели и задачам диссертационной работы.

**Публикации автора.** По теме диссертационной работы опубликовано 25 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, 5 из которых входят в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, а также 19 тезисов докладов на научных конференциях различного уровня.

**Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации.** Автореферат диссертации по своей структуре и содержанию соответствует диссертации и достаточно полно ее отражает.

**Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций и возможные конкретные пути их использования.** Материалы диссертационной работы Хайруллиной З.Р. представляют интерес для специалистов, работающих в организациях, занимающихся получением молекулярных сит различной природы и разработкой нефтехимических

процессов с их применением, а также для учреждений высшего образования, имеющих профильные факультеты и кафедры: Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Институт химии и химической технологии СО РАН, Институт нефтехимии и катализа – Обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Самарский государственный технический университет, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

**Замечания и вопросы по диссертационной работе.** По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Для более корректной и убедительной демонстрации преимуществ полученных диссертантом молекулярных сит в процессах гидроизомеризации *n*-парафинов дизельной фракции желательно было привести сравнительные данные, полученные в аналогичных условиях на промышленном катализаторе.

2. Автором проведены исследования по определению физико-химических характеристик Pt-содержащего катализатора, полученного на основе SAPO-11, но не исследована дисперсность и электронное состояние нанесенной платины, которые в значительной мере определяют его каталитические свойства.

3. Как можно объяснить совершенно одинаковый объём микропор для образцов SAPO-11 и SAPO-11ммм при существенных отличиях всех других характеристик их пористой структуры (таблица 3.11 на стр. 76)?

4. Какова продолжительность стабильной работы синтезированных катализаторов в рассматриваемом процессе, каким образом их можно регенерировать, сколько циклов «реакция-регенерация» они выдерживают?

5. Почему в приведённом материальном балансе блока гидроизомеризации дизельного топлива (таблица 8 на стр. 21 автореферата и таблица 4.5 на стр. 97 диссертации) отсутствуют данные о количестве образовавшихся углеродных продуктов уплотнения?

6. Автор указывает, что выход изомеров при гидроизомеризации *n*-гексадекана достигает максимума при 320 °С, хотя из данных, приведенных на рисунке 4.2 (стр. 84), максимум приходится на температуру 290-300 °С. В

автореферате на рисунке 7 (стр. 21) всё-таки следовало привести расшифровку потоков, как это сделано в диссертации, и обозначений основных аппаратов. Здесь же отмечается, что при 350 °С выход дизельной фракции составляет более 94 % масс., в то время как в п. 2 Заключения указывается выход соответствующей фракции около 91 % масс.

7. Для испытания образца 0,5 % Pt/SAPO-11мм была взята обессеренная дизельная фракция (S = 50 ppm). Как будет вести себя этот катализатор при использовании сырья с более высоким содержанием серы, поскольку платина очень чувствительна к таким ядам?

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

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

По актуальности, научной новизне, практической значимости, обоснованности научных положений и выводов диссертация Хайруллиной Зульфийи Рустамовны «Гидроизомеризация n-парафинов C<sub>16+</sub> на Pt/SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой» отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ № 335 от 21.04.2016 г.), предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертация «Гидроизомеризация n-парафинов C<sub>16+</sub> на Pt/SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой» является законченной научно-квалификационной работой, посвященной разработке перспективной каталитической системы на основе гранулированного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой для гидроизомеризации n-парафинов в дизельном топливе. Полученные автором результаты не только расширяют теоретические представления о процессах формирования молекулярных сит данного вида, но и позволяют усовершенствовать технологии получения дизельного топлива требуемого качества. Сформулированные на основании полученных результатов выводы вносят существенный вклад в развитие химической технологии в области получения новых каталитических систем на основе молекулярных сит и изучения процесса гидроизомеризации n-парафинов дизельных фракций.

Автор диссертационной работы – Хайруллина Зульфийа Рустамовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по

специальности 2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Диссертационная работа Хайруллиной З.Р. и отзыв на неё рассмотрены, обсуждены и одобрены на научном семинаре «Химия нефти и нефтехимия, химические аспекты рационального природопользования и экологии» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), протокол № 36 от «06» апреля 2022 г.

Отзыв подготовил:

ст. науч. сотр. ИХН СО РАН,  
канд. хим. наук (специальность  
02.00.13 – Нефтехимия),  
доцент (специальность 02.00.13  
– Нефтехимия)

Людмила Михайловна Величкина

06.04.2022 г.

Тел. (3822) 492-491; факс: (3822) 491-457; <http://www.ipc.tsc.ru/>

E-mail: [mps@ipc.tsc.ru](mailto:mps@ipc.tsc.ru)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Почтовый адрес: 634055, г. Томск, пр. Академический, 4