

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.428.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 11 мая 2022 г. № 9

О присуждении Хайруллиной Зульфийи Рустамовне, гражданке РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Гидроизомеризация n-парафинов C16+ на Pt/SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой» по специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» принята к защите 9 марта 2022 г., протокол № 4 диссертационным советом 24.2.428.02, созданным на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ (450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1, приказ № 105/нк от 11 апреля 2012г.).

Соискатель Хайруллина Зульфийа Рустамовна 1993 года рождения.

В 2017 году окончила магистратуру ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по направлению подготовки «Химическая технология».

В 2021 году окончила аспирантуру очной формы обучения при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по направлению подготовки 18.06.01 – «Химическая технология», работает ассистентом кафедры «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов» в ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Диссертация выполнена на кафедре «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Кутепов Борис Иванович, заведующий лабораторией приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и по совместительству профессор кафедры «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Официальные оппоненты:

Савостьянов Александр Петрович - доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», профессор кафедры «Химические технологии»;

Максимов Николай Михайлович - кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, в своем положительном заключении, подписанном Величкиной Л.М., к.х.н., доцентом, старшим научным сотрудником лаборатории каталитической переработки легких углеводородов, указала, что автор диссертационной работы Хайруллина Зульфия Рустамовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Соискатель имеет 25 опубликованных работ, все по теме диссертации, общим объемом 8,07 п.л. (авторский вклад 5,71 п.л.), в том числе 6 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертации по научной специальности 2.6.12. - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ, из них 5 статей в журналах из базы данных научного цитирования Scopus и Web of Science общим объемом 4,85 п.л. (авторский вклад 2,95 п.л.); 19 работ в материалах международных и всероссийских конференций объемом 3,22 п.л. (авторский вклад 2,76 п.л.).

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1 Agliullin, M.R. Crystallization of AlPO₄-11 Aluminophosphate from Various Aluminum Sources / M.R. Agliullin, Z.R. Khayrullina, A.V. Faizullin, B.I. Kutepov // Petroleum Chemistry. – 2019. – Т. 59. – №.3. – С.350-354.

2 Agliullin, M.R. Effect of the Aging Temperature of Gel on the Synthesis and Properties of the Silicoaluminophosphate Molecular Sieve SAPO-11 / M.R. Agliullin, Z.R. Khayrullina, R.Z. Kuvatova, B.I. Kutepov // Catalysis in Industry. – 2020. – Т. 12. – №.2. – С.89-94.

3 Agliullin, M.R. Crystallization of a Pelletized High-Crystallinity SAPO-11 Molecular Sieve with a Hierarchical Pore Structure / M.R. Agliullin, Z.R. Khayrullina, B.I. Kutepov // Catalysis in Industry. – 2020. – Т. 12. – №.4. – С.273-279.

4 Хайруллина, З.Р. Гидроизомеризация нормальных парафиновых углеводородов C₁₆₊ на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах / З.Р. Хайруллина, М.Р. Аглиуллин, И.Е. Алехина, Б.И. Кутепов // Вестник Башкирского университета. – 2020. – Т. 25. – №3. – С. 495-505.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы из следующих организаций:

1 ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», подписан деканом Химического факультета, д.х.н. Ахметхановым Р.М. (1. Полезно было бы привести в работе оценку дисперсности платины и физико-химические характеристики платиносодержащих катализаторов. 2. Следовало бы привести данные по содержанию продуктов уплотнения на цеолитсодержащем катализаторе в процессе гидроизомеризации дизельной фракции).

2 ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», подписан доцентом кафедры химии и технологии полимеров, к.т.н. Лагусевой Е.И. (1. При составлении материального баланса указаны масс.%, почему 100,02, а не 100%? Потерями пренебрегли? 2. Работа имеет практическую значимость. Какую каталитическую систему из исследуемых предлагается для внедрения? 3. Приведенная принципиальная технологическая схема «нечитабельна», поскольку отсутствуют подрисовочные надписи).

3 Филиал Публичного акционерного общества «Акционерная нефтяная Компания «Башнефть» «Башнефть – Уфанефтехим», подписан начальником

управления перспективного развития филиала «Башнефть-Уфанефтехим», к.т.н. Галиакбаровым А.Р. (1. При исследовании каталитических свойств бифункциональных цеолитсодержащих катализаторов в гидроизомеризации n-алканов не обсуждается сравнение производительности и селективности протестированных каталитических систем с известными из литературы аналогами, например, алюмосиликатным молекулярным ситом ZSM-23. 2. Основным фактором, определяющим показатели работы катализатора на промышленных установках со стационарным слоем, является степень его дезактивации в результате отложения коксовых частиц. Однако, в работе не обсуждается процесс коксообразования на платинированном цеолитсодержащем катализаторе).

4 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», подписан руководителем НТК по разработке и применению методов темплатного синтеза, к.х.н. Пархомчук Е.В. (1. На стр. 4 автор говорит об актуальности формирования пористой структуры, которая бы обеспечивала селективную диффузию к активным центрам молекул исходных веществ и обратную диффузию молекул образующихся продуктов, однако нигде не расшифровывается, что такое «селективная диффузия», не ясно, имеется ли в виду молекулярно-ситовой эффект носителя и обеспечивает ли иерархическая структура пор катализатора, разработанного автором, «селективную диффузию» веществ. 2. На стр. 9 автореферата констатируется факт различного распределения фаз фосфата ди-n-пропиламина, псевдобемита и аморфного алюмофосфата при различных температурах старения, который автор объясняет термодинамическим явлением, а именно взаимодействием фосфата ди-n-пропиламина с псевдобемитом при 90°C, однако данное взаимодействие протекает и при 25°C, значит, в данном случае разница распределения фаз обусловлена не термодинамическим фактором (растворимостью при 25 и 90°C), а кинетическим – недостаточным временем выдержки. К сожалению, экспериментов по вариации времени старения при различных температурах не представлено и получить однозначный вывод о происходящем явлении невозможно).

5 ООО «Газпром добыча Астрахань», подписан заместителем начальника технического отдела администрации, д.т.н. Каратун О.Н. (1. В автореферате не приводится концентрация платины в каталитических системах, синтезированных и испытанных в гидроизомеризации *n*-гексадекана. 2. Автор на стр. 18 автореферата утверждает, что изменяя содержание кремния в молекулярном сите SAPO-11, можно регулировать кислотность, морфологию и дисперсность кристаллов, что влияет на активность и селективность бифункционального катализатора в процессе гидроизомеризации *n*-парафинов, при этом влияние платины на характеристику катализаторов автор не рассматривает. 3. На стр. 19 автореферата автор пишет «Образец 0,5%Pt/SAPO-11мм был испытан...» при этом результаты, приведенные в табл. 6 и 7, непонятно относятся к данному катализатору или другому, так как содержание платины не указано. 4. Если испытывается только катализатор с содержанием платины 0,5%, то тогда не понятно из автореферата на основании чего автор принял такую концентрацию модификатора. 5. На рис. 7 автореферата приведена принципиальная технологическая схема процесса, но обозначения к этой схеме отсутствуют. 6. На стр. 21 автореферата дан материальный баланс процесса гидроизомеризации дизельной фракции, при этом отсутствует учет технологических потерь в процессе эксплуатации).

6 ФГАОУ ВО «Казанский федеральный университет», подписан доцентом кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, д.х.н. Егоровой С.Р. (1. Как известно, природа прекурсора оказывает значительное влияние на дисперсность платины и ее гидрирующие-дегидрирующие свойства. Проводился ли подбор прекурсора платины в разработанном катализаторе? 2. В таблице 2 при анализе кислотных свойств образцов SAPO-11(25) и SAPO-11(90) методом адсорбции пиридина концентрации брэндстедовских и льюисовских кислотных центров изменяются в пределах ошибки метода. Поэтому стоило бы говорить о близкой кислотности данных образцов).

7 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, подписан ведущим научным сотрудником, д.х.н. Голубевой О.Ю. (1. Непонятно, что означает «AEL» в таблице 3 автореферата. Это обозначение фазы или структурного типа? 2. В

различных местах автореферата ди-н-пропиламин в формулах геля записывается по-разному – то полностью ди-н-пропиламин, то аббревиатурой ДПА).

8 Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал), подписан директором, д.х.н. Лавреновым А.В. и научным сотрудником отдела каталитических превращений к.х.н. Карповой Т.Р. (1. Почему наиболее высокую активность в гидроизомеризации н-гексадекана демонстрирует образец на основе Pt/SAPO-11, приготовленный с использованием изопропоксида алюминия? 2. Проводилась ли оценка стабильности полученных бифункциональных катализаторов Pt/SAPO-11? 3. Проведена ли технико-экономическая оценка эффективности производства и применения разработанных катализаторов?).

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что они являются компетентными в данной отрасли науки учеными, имеющими публикации в сфере исследований соискателя, ведущая организация широко известна своими достижениями в области химических технологий, позволяющих увеличить глубину нефтепереработки, улучшить качество нефтепродуктов и расширить области их применения.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **предложены** способы приготовления высокодисперсного алюмофосфатного $AlPO_4-11$ и силикоалюмофосфатного SAPO-11 молекулярного сита высокой степени кристалличности и фазовой чистоты;

- **разработан** способ и новая технология приготовления гранулированного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты для процесса гидроизомеризации н-парафинов в составе дизельных топлив;

- **установлено**, что разработанная каталитическая система позволяет достичь выхода дизельной фракции после гидроизомеризации около 91% масс. с предельной температурой фильтруемости порядка минус 42°C, а

также снизить содержание ароматических углеводородов в дизельной фракции с 16,3 до 9,1 % масс.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **изучен** процесс кристаллизации алюмофосфатного молекулярного сита $AlPO_4-11$ и установлено, что формирование молекулярного сита $AlPO_4-11$ высокой степени кристалличности и фазовой чистоты происходит через стадии: образование аморфного алюмофосфата при выдержке геля при $90^\circ C$ (24 ч); индукционного периода при $200^\circ C$ продолжительностью ~ 1 ч; интенсивного роста кристаллов $AlPO_4-11$ при той же температуре в течение от 3 до 6 ч и дальнейшая перекристаллизация $AlPO_4-11$ в кристобалит;

- **установлено**, что перед кристаллизацией силикоалюмофосфатного геля в нем формируются фазы фосфата ди-н-пропиламина и аморфного силикоалюмофосфата, доля которых зависит от температуры выдержки;

- **установлено**, что реакционная способность источника алюминия влияет на фазовый состав образующихся при его взаимодействии с раствором фосфорной кислоты алюмофосфатных и силикоалюмофосфатных гелей и продуктов их последующей кристаллизации;

- **применительно к проблематике диссертации результативно** использована каталитическая система на основе силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 с иерархической пористой структурой в гидроизомеризации н-гексадекана и дизельного топлива.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **определены** условия приготовления высокодисперсного алюмофосфатного $AlPO_4-11$ и силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты;

- **разработана** каталитическая система на основе гранулированного силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 с иерархической пористой структурой для гидроизомеризации содержащихся в дизельном топливе н-парафинов;

- **определены** перспективы полученных в ходе экспериментов знаний и выводов, озвученных в диссертации, как основы для разработки отечественного катализатора процесса гидроизомеризации n-парафинов дизельных фракций;

- **результаты**, полученные в диссертационной работе, используются в учебном процессе при чтении курсов лекций и при проведении лабораторных работ по дисциплинам «Химические технологии органических веществ на основе газового сырья», «Технология и химия органических веществ на основе газового сырья», «Химия и технология органических веществ», «Газовая химия. Основы нанохимии», «Основные процессы газоперерабатывающих и газонефтехимических производств» для бакалавров направления 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»;

- полученные результаты подтверждены справкой о внедрении результатов работы компанией ООО «Стерлитамакский завод катализаторов».

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- **экспериментальные данные** получены с помощью современного оборудования и современных баз данных;

- **теория**, изложенная в диссертации, построена на известных проверяемых данных и фактах и согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме работы, а также по смежным отраслям;

- **идея базируется** на анализе практики и обобщении передового опыта отечественных и иностранных исследователей в области технологии цеолитных катализаторов и процесса гидроизомеризации средних дистиллятных фракций;

- **использованы** современные методики сбора, обработки и обобщения исходной информации.

Личный вклад соискателя состоит в самостоятельном получении экспериментальных данных, отработке методик и анализа, полученной теоретической и практической информации, подготовке публикаций в рецензируемых научных журналах и апробации результатов работы на

научно-технических конференциях. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задач, планировании и проведении экспериментов, анализе полученных результатов, а также подготовке материалов к публикации и их апробации.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, а также концептуальности и взаимосвязи выводов.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертационная работа:

- соответствует паспорту научной специальности ВАК 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» по следующим пунктам: п.2 Технологии и схемы процессов переработки нефтяного сырья на компоненты; п.3 - Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья;

- не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации;

- содержит ссылки на авторов и источники заимствования;

- оригинальность диссертационной работы составляет 83,84 %.

Диссертационная работа Хайруллиной Зульфии Рустамовны на тему «Гидроизомеризация n-парафинов C16+ на Pt/SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой» соответствует критериям, утвержденным п. 9 – п. 14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и является завершенной научно-квалификационной работой.

В работе отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации. В диссертации не используется заимствованный материал без ссылки на автора и источники заимствования.

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний.

На заседании 11 мая 2022г. диссертационный совет принял решение за новые научно обоснованные технологические разработки отечественного катализатора процесса гидроизомеризации нормальных парафиновых углеводородов дизельных фракций для производства низкозастывающих сортов дизельного топлива, имеющие существенное значение для развития страны, присудить Хайруллиной З.Р. ученую степень кандидата технических наук по специальности 2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

При проведении тайного голосования членов совета с использованием информационно-коммуникационных технологий диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 18, против – нет (два члена совета не смогли принять участие в голосовании из-за технических неполадок).

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета

11 мая 2022 г.



Ибрагимов Ильдус Гамирович

Бадикова Альбина Дарисовна