

## **ОТЗЫВ**

официального рецензента на диссертационную работу Джумабаевой Лайлы Саламатовны на тему «Нанодисперсные Pd-катализаторы на кислотно-активированном и пилларированном алюминий циркониевом монтморилоните в реакции изомеризации легких н-алканов нефти», представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности «6D073900 – Нефтехимия»

### **1. Актуальность темы исследования и ее связь с общенаучными и общегосударственными программами (запросами практики на развитие науки и техники).**

Ограничения содержания ароматических и олеиновых углеводородов в составе товарного бензина вызывают необходимость вовлекать в компаундирование изомеризаторов для производства высокооктанового бензина. Наиболее привлекательным процессом их получения является изомеризация прямогонной бензиновой фракции.

В процессе каталитической изомеризации осуществляется перегруппировка молекулярной структуры н-парафинов в их изомеры с более высокими октановыми числами, которые являются экологически чистыми добавками к моторным топливам. Предъявляемые требования к моторному топливу увеличивают спрос на высокоэффективную технологию изомеризации лёгких бензиновых фракций, состоящих из парафинов C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>.

В связи с этим, представленная диссертационная работа Джумабаевой Лайлы Саламатовны является своевременной и предлагает решения актуальной задачи по созданию нанодисперсных катализаторов, нанесённых на пилларированный и активированный монтмориллонит Таганского месторождения, обладающие высокой активностью и селективностью.

Диссертационная работа направлена на получение и изучение нанодисперсных Pd-катализаторов нанесённые на природный Таганский монтмориллонит в реакции изомеризации н-алканов с целью синтеза высокооктановых изомеров для повышения октановых чисел бензина.

Природные алюмосиликаты, которые используются в качестве носителя для Pd-катализаторов, являются одними из эффективных и доступных видов носителей, которые после модификации с использованием катионного обмена и кислотной активации, формируют пористую структуру и открывают новые возможности для их использования в качестве носителей для стабилизации частиц активного металла, в особенности наночастиц.

Актуальность диссертационной работы подтверждается ее выполнением в рамках реализации научной-технической программы Министерства образования и науки Республики Казахстан «Создание основ производства продуктов нефте- и газопереработки на базе отечественных каталитических технологий» (2018-2020 гг.) и проекта «Регулирование физико-химических и каталитических свойств модифицированных слоистых алюмосиликатов для синтеза высокооктановых изомеров из н-парафинов нефти» (2015-2017 гг.).

## **2. Научные результаты в рамках требований к диссертациям.**

В представленной на рецензию диссертационной работе, на основе проведенных исследований диссертантом получены следующие научные результаты:

1. Синтезированы новые Pd-катализаторы на основе активированного кислотой и пилларированного биоксидной системой (Al и Zr) Таганского монтмориллонита (ММ) в Na и Ca-формах.

2. Физико-химическими методами определены их элементный и фазовый составы, удельная поверхность и распределение пор по размерам, кислотность, а также дисперсность частиц палладия и состав частиц на поверхности носителя.

3. Установлено, что введение морденита в состав катализатора способствует росту удельной поверхности, изменению пористости структуры, повышению их кислотности и способствует разрушению агрегатов частиц металла, а также более равномерному распределению частиц по поверхности носителя.

4. В результате проведенных экспериментов показано, что изомеризующая активность бифункциональных катализаторов зависит не только от текстурных характеристик катализаторов, но и определяется природой и силой кислотных центров, формирующихся на поверхности металланесённого катализатора. Кроме того, определенное влияние на активность оказывает состояние и дисперсность частиц активного металла, несущего гидро-дегидрирующую функцию в реакции изомеризации н-алканов.

5. Разработаны оптимальные составы нанодисперсных Pd-катализаторов, нанесённых на AlZr-пилларированный ММ в Na-форме, которые характеризуются высокой изомеризующей активностью с образованием из н-гексана 46,0-47,0%mono- и диметилзамещенных изогексанов (в том числе 26,0-26,3% 2,2ДМБ) и следовых количеств продуктов гидрокрекинга.

**3. Степень обоснованности и достоверности каждого результата (научного положения), вывода и заключения докторанта, сформулированных в диссертации.**

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключения, складываются из: наличия детально проработанного обзора литературных источников, включающего как отечественные, так и иностранные публикации, поставленной цели научной работы, использования достоверных экспериментальных методик, корректной обработки результатов эксперимента с использованием современных физико-химических методов анализа. Объем и структура обзора дают представление о современном состоянии исследований в области каталитической изомеризации углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>.

Сформулированная цель и решение поставленных задач с использованием известных методов физико-химического анализа, изучение свойств исходных реагентов, продуктов реакции и исследуемых каталитических систем позволяет говорить о надёжности полученных результатов.

Таким образом, результаты диссертационной работы Джумабаевой Л.С. надёжны, достоверны и выводы на их основе обоснованы.

#### **4. Степень новизны каждого научного результата (положения), выводов докторанта, сформулированных в диссертации.**

В работе приведены исследования каталитической активности синтезированных Pd-катализаторов, на основе нанесённых на активированный и пилларированный Таганский монтмориллонит в Ca, Na- формах.

Степень новизны подтверждается и обосновывается результатами определения пористой структуры разработанных катализаторов методом БЭТ, а также результатами определения распределения кислотных центров катализаторов по данным термодесорбции аммиака для всех составов изученных катализаторов;

- впервые представлены оптимальные составы нанодисперсных Pd-катализаторов и условия проведения процесса изомеризации н-гексана, обеспечивающие максимальный выход диметилбутанов и суммарного количества моно- и диметилзамещенных C<sub>6</sub>-изомеров, равные 26,0-26,3% и 46,0-47,0%, соответственно;

- найдена корреляция между изомеризующей активностью и количеством средних кислотных центров на Pd-катализаторах из растворов PdCl<sub>2</sub> и из Pd-золей, нанесённых на различные носители на основе активированного и AlZr-пилларированного ММ в Ca- и Na- формах;

- найдено, что активация ММ кислотой даёт возможность снизить количество щелочных и щёлочноземельных металлов в ММ и, таким образом, стандартизировать состав ММ в различных обменных формах, а стадия пилларирования ММ способствует увеличению удельной поверхности, росту количества мезопор и повышению кислотности ММ.

Также новизна представленной диссертационной работы подтверждается 2 патентами на полезную модель РК.

Таким образом, по научной новизне, объему, количеству и качеству экспериментального материала, диссертационная работа Джумабаевой Л.С. удовлетворяет критерию научной новизны и значимости полученных результатов.

#### **5. Практическая и теоретическая значимость научных результатов.**

Диссертантом предложены и апробированы эффективные Pd-катализаторы изомеризации н-алканов на основе активированных и пилларированных систем. Полученные научные результаты имеют теоретическую значимость в части установления закономерностей корреляции активности катализаторов и содержанием средних кислотных центров.

Практическая значимость работы заключается в разработке оптимальных составов нанодисперсных Pd-катализаторов и условия проведения процесса изомеризации н-гексана, обеспечивающие максимальный выход диметилбутанов и суммарного количества моно- и диметилзамещенных C<sub>6</sub>-изомеров, равные 26,0-26,3% и 46,0-47,0%, соответственно, с селективностью по C<sub>4+</sub> изомерам (98,3-98,8%). Эти катализаторы могут быть рекомендованы для

практического использования в процессе изомеризации лёгких бензиновых фракций.

## **6. Замечания, предложения по диссертации.**

По работе имеются следующие замечания:

1. По элементному составу катализаторов подробно описывается содержание железа, почему акцентируется внимание на его содержание?
  2. По результатам изомеризации н-гексана на синтезированных катализаторах выходы изомерных углеводородов отличаются на 0,5-2 %. Насколько считается экономическим эффективным перевод палладия в форму золя, а также монтмориллонита в пилларированную форму с целью повышения выхода изоалканов на 0,5-2 %?
  3. В качестве пожелания продолжения работ по изомеризации н-алканов рекомендуется расширить испытание предложенных каталитических систем на реальном нефтяном сырье, включающем лёгкие н-алканы. Это даст возможность провести сопоставление с результатами на промышленных катализаторах, используемых на действующих НПЗ Казахстана.
  4. В работе имеются ошибки технического и редакционного характера: нет точек в графиках на рисунках 3.8, 3.9, 3.16а, нет точек 14-16 на рисунке 3.51.

**7. Соответствие содержания диссертации требованиям, в рамках нормативного документа «Правила присуждения учёных степеней».**

Диссертационная работа «Нанодисперсные Pd-катализаторы на кислотно-активированном и пилларированном алюминий циркониевом монтморилоните в реакции изомеризации легких н-алканов нефти» по актуальности, научной новизне, важности для теории и практики, объему экспериментальных исследований полностью соответствует предъявляемым требованиям к содержанию и оформлению докторской диссертации PhD, а ее автор Джумабаева Лайла Саламатовна заслуживает присуждения ученой степени доктора PhD по специальности «6D073900-Нефтехимия» за разработку новых нанодисперсных Pd-катализаторов на модифицированном монтмориллоните для процесса изомеризации н-алканов.

Официальный рецензент  
доктор химических наук,  
профессор кафедры химической  
физики и материаловедения  
Казахского национального  
университета им. аль-Фараби

Е.К. Онгарбаев

