

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 лёгких 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.

Разработке катализаторов изомеризации лёгких бензиновых фракций, состоящих из парафинов C₅-C₆ уделяется большое внимание. Современные перспективы развития данного направления связаны с решением таких задач как, получение экологически чистых моторных топлив с высоким показателем октанового числа, переработкой нефти низкого качества.

Такой подход способствует, экономии энергетических и материальных ресурсов, повышению качества сырья и охране окружающей среды.

Один из путей решения задач данного направления является создание высокоэффективных катализаторов изомеризации с минимальным количеством побочных продуктов.

Об эффективности процесса изомеризации, говорит высокая активность, селективность и стабильность катализаторов. Применение бифункциональных катализаторов в реакции изомеризации, сочетает в себе гидро(дегидро)генезационные и кислотные функции. В связи с этим разработка новых нанодисперсных Pd- катализаторов нанесённых на активированные и пилларированные глины является актуальной задачей.

Диссертационная работа Джумабаевой Л.С. посвящена разработке научных основ, создания новых эффективных нанодисперсных Pd-катализаторов, нанесённых на природный Таганский монтмориллонит в реакции изомеризации н-алканов с целью повышения октанового числа.

Об актуальности темы свидетельствует и ее связь с программами выполненные в рамках реализации научной-технической программы Министерства образования и науки Республики Казахстан “Создание основ производства продуктов нефте- и газопереработки на базе отечественных катализических технологий” (2018–2020 гг.) и проекта «Регулирование физико-химических и катализических свойств модифицированных слоистых алюмосиликатов для синтеза высокооктановых изомеров из н-парафинов нефти»(2015–2017 гг.), выполненные на базе АО «ИТКЭ» им. Д.В.Сокольского.

2. Научные результаты в рамках требований к диссертациям.

В представленной на рецензию диссертационной работе получены следующие научные результаты и обобщения:

1. Разработан способ получения новых нанесённых катализаторов (Pd-золь) в качестве носителя пилларированный (Al-Zr) Таганский монтмориллонитв Ca и Na– формах.

2. Выявлены основополагающие факторы, влияющие на формирование наноразмерных частиц, было показано, что использование в качестве носителей пилларированных систем, задаёт размер частиц Me, а при нанесении золей Me на пилларированные ММ формируется каталитическая система с равномерно распределёнными частицами, локализованными в порах модифицированных глин, что препятствует агломерации металлических частиц.

3. Установлено, что при контакте Pd с элементами носителя происходит взаимодействие с поверхностью, о чём свидетельствуют найденные рефлексы силицида палладия, которые можно отнести к Pd_3Si возможно в смеси с Pd_3Si . Микродифракционная картина скоплений крупных частиц представлена большим набором рефлексов, которые можно отнести к $AlPd$ в смеси с Al_3Pd_4 .

4. Методами электронной микроскопии, рентгенофлюоресцентного элементного анализа и РФА определены состав, структура и размеры палладиевых частиц, иммобилизованных на поверхности носителей. Обнаружено, что в Pd-катализаторах, нанесённых на активированный ММ размер частиц достигает до 15-20 нм и более, введение морденита разрушает агрегаты, тем самым способствует более равномерному распределению. Методом РФА показано, что высокие температуры термической обработки, не разрушают и не изменяют структуру катализатора, на что указывают рефлексы монтмориллонита. По данным элементного анализа обнаружено, что после кислотной активации, значительно снижается количество щелочных и щелочно-земельных металлов.

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

Достоверность полученных результатов, а также сделанных в работе выводов и заключений подтверждается большим объёмом экспериментальных работ, и интерпретация полученных данных с использованием современных методов исследований. Поставленные задачи и проведённые исследования в ходе выполнения диссертационной работы логически связаны и обоснованы. Необходимо отметить использование современных физико-химических методов исследования, что подтверждает достоверность выводов и заключения, приведённых в работе.

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

Степень новизны полученных результатов подтверждается получением 2 патентов на полезную модель РК.

- Результат 1 является новым, поскольку впервые приведены сравнительные данные результатов изомеризации и данные физико-химических исследований, испытанных нанодисперсных Pd- катализаторов, нанесённых на активированные и пилларированные монтмориллониты в Ca- и Na- формах.

- Впервые предложено получение нанодисперсных частиц двумя способами: 1)нанесением $PdCl_2$ на пилларированный AlZr монтмориллонит и 2) нанесением стабильного золя Pd с размером частиц, равным 3,5-5,5 \AA . Структурированный методом пилларирования монтмориллонит задаёт дисперсность металлического палладия, а Pd-золь, который является достаточно устойчивым, сохраняет размер металлических частиц даже при нанесении на носитель.

- Установлена корреляция между изомеризующей способностью катализатора и содержанием кислотных центров средней силы, что было подтверждено ростом активности практически всех изученных катализаторов с увеличением относительного количества к.ц. средней силы.

5. Практическая и теоретическая значимость научных результатов.

Полученные результаты превращения н-алканов на бифункциональных,модифицированных морденитом и бесцеолитных катализаторах, являются востребованными в процессе переработки углеводородных фракций нефти. Результаты полученных данных на разработанных катализаторах позволяют рекомендовать их для полупромышленных испытаний на пилотной установке.

Так при изомеризации н-гексана на катализической системе 0,35% $PdZ/AlZrNaHMM$, наблюдается выход диметилбутанов и суммарного количества моно- и диметилзамещенных C_6 -изомеров, равные 26,0-26,3% и 46,0-47,0%, соответственно. Проведённые испытания 0,35% $PdZ/AlZrNaHMM$ -катализатора в процессе изомеризации лёгкой фракции прямогонного бензина (н.к.- 70°C) показали, что в оптимальных условиях проведения процесса прирост о.ч. (и.м.) составил 20,6 единиц.

Эти катализаторы могут быть рекомендованы для практического использования в процессе изомеризации лёгкой нафты.

6. Недостатки по содержанию и оформлению диссертации.

По содержанию диссертации имеются следующие замечания и пожелания:

1. В работе не рассмотренно влияние каталитических ядов на разработанные катализаторы, например таких соединений как серы и азот, которые присутствуют в углеводородных фракциях.

2. Почему в качестве пилларирующих агентов были выбраны биоксидные системы (Al : Zr)? Чем объясняется выбор указанных соединений?

3. Необходимо обратить внимание на результаты изомеризации легкой фракции прямогонного бензина. Возможно необходимо изменить условия проведения процесса для уменьшения выхода ароматических углеводородов? Так как объем экспериментальных исследований достаточен для защиты диссертации, сформулированное замечание можно рассматривать как пожелание для дальнейшей работы.

4. Представляется необходимым защитить способ повышения октановых чисел бензина, условия процесса и используемые катализаторы для этого процесса соответствующими охранными документами.

5. В тексте диссертации имеется ряд опечаток и неудачных выражений, которые необходимо исправить.

7. Соответствие диссертации требованиям Правил присуждения ученых степеней.

Диссертационная работа Джумабаевой Лайлы Саламатовны «Нанодисперсные Pd-катализаторы на кислотно -активированном и пилларированном алюминий циркониевом монтморилоните в реакции изомеризации легких н-алканов нефти» по актуальности, научной новизне, практической важности результатов, по объему выполненных исследований и оформлению соответствует требованиям к содержанию и оформлению диссертаций PhD, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора PhD по специальности 6D073900-Нефтехимия.

Официальный рецензент
доктор химических наук,
Заведующий лабораторией
инженерного профиля «Нефтехимия»
НАО «Атырауский университет
нефти и газа им. С. Утебаева


А.Т. Сагинаев

