

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной и инновационной работе
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Уфимский государственный
нефтяной технический университет»
Профессор _____ Р.А. Исмаков

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Наранова Евгения Руслановича

«Микро-мезопористые никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы для гидродеароматизации дизельных фракций», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия.

Актуальность работы. Цеолиты, благодаря наличию упорядоченной микропористой структуры, высокой стабильности и присутствию кислотных центров различной силы, являются самыми востребованными кислотными компонентами катализаторов различных процессов нефтепереработки и нефтехимии. В их числе дегидрирование, риформинг, алкилирование, каталитический крекинг, гидроочистка, гидрокрекинг и др. Однако микропористая система создает диффузионные ограничения в случае, когда размер молекул реагентов сопоставим либо превышает размеры пор цеолитов. Поэтому в последнее время достаточно активно идут исследования по разработке мезопористых носителей, имеющих большие размеры пор (2-50 нм) и большую удельную поверхность (как правило, до 1200 м²/г). Однако такие материалы обладают и рядом недостатков: низкая стабильность, отсутствие сильных кислотных центров и др. Подходом к решению этих проблем служит использование композитных материалов, сочетающих микро- и мезопористую структуры. Таким образом, актуальность и перспективность работ, связанных с разработкой катализаторов, содержащих микро-мезопористые носители, для гидрооблагораживания нефтяных фракций, не вызывает сомнений как с точки зрения фундаментальной науки, так и с точки зрения применения подобных систем в промышленности.

Структура работы и основные результаты. Диссертация построена традиционно. Во введении обоснована актуальность работы, а также приведен анализ проработанности темы. Обзор литературы состоит из двух частей. Первая часть посвящена промышленным катализаторам гидрооблагораживания, а вторая – подходам к синтезу микро-мезопористых алюмосиликатов и их каталитическим свойствам. Литературный обзор достаточно полно охватывает исследуемую проблематику и содержит 119 ссылок на научные статьи, патенты и тезисы конференций.

В экспериментальной части приведены методики синтеза микро-мезопористых материалов и никель-вольфрамовых катализаторов на их основе, а также методы определения физико-химических и каталитических свойств образцов, методики проведения каталитических экспериментов.

Глава обсуждение результатов включает в себя два раздела. В первом разделе приведен синтез микро-мезопористых материалов ZSM-5/SBA-15, BEA/TUD, BEA/SBA-15, имеющих более сильные кислотные центры по сравнению с их аморфными аналогами – мезопористыми материалами, проведен комплекс физико-химических методов анализа, подтверждающих структуру полученных композиций. Кроме того, было исследовано влияние подхода к синтезу упорядоченных микро-мезопористых композиций на их физико-химические и каталитические свойства, в результате чего установлено, что метод двойного темплатного синтеза является оптимальным для получения носителей сульфидных катализаторов. Полученные материалы были использованы в синтезе никель-вольфрамовых сульфидных катализаторов, позволяющих глубже проводить гидрирование ароматические углеводороды в дизельных фракциях, по сравнению с традиционными кобальт-молибденовыми и никель-молибденовыми катализаторами. Во втором разделе, используя метод двойного темплатного синтеза, диссертантом осуществлен синтез микро-мезопористого материала ZSM-5/MCM-41 и исследовано влияние предварительной стабилизации мезопористой структуры на физико-химические свойства получаемого носителя. Синтезированные носители были использованы в получении никель-вольфрамовых катализаторов, которые были протестированы в гидродеароматизации смесей, моделирующих дизельную фракцию, и фракции легкого газойля каталитического крекинга. Были исследованы изменения физико-

химических свойств активной фазы катализаторов на стадии пропитки носителей солями переходных металлов и на стадии сульфидирования. Одной из наиболее важных частей диссертации является тестирование синтезированных катализаторов в проточном режиме. При этом стоит отметить, что для сравнения был также протестирован промышленный катализатор гидрооблагораживания дизельного топлива – АГКД-400.

В целом, работа Наранова Е.Р. обладает достаточной степенью научной новизны и является завершенной в рамках поставленных задач. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку строение и свойства всех полученных материалов и катализаторов на их основе были подтверждены широким спектром современных физико-химических методов анализа.

Практическая значимость работы заключается в создании носителей нового типа для катализаторов гидродеароматизации дизельных фракций. В эксперименте по гидродеароматизации нафталина на катализаторе NiW/ZSM-5/MCM-41(16) селективность по продуктам с раскрытием одного ароматического кольца составила более 30 %. Также стоит отметить, что свойства полученных микро-мезопористых материалов могут быть применены и в других нефтехимических процессах.

Степень обоснованности научных результатов и выводов работы.

Обоснованность полученных в исследовании результатов не вызывает сомнений, поскольку в работе было использовано современное сертифицированное оборудование, приведен подробный обзор современной литературы. Анализ результатов позволяет заключить, что сделанные выводы в диссертационной работе являются достоверными.

Стиль, язык и форма изложения не вызывают нареканий, кроме некоторых случаев опечаток. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

С результатами работы следует ознакомить специалистов в Институте Катализа им. Г.К. Борескова, Казанском Государственном Техническом Университете, Институте Органической Химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН и других организациях.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. В некоторых случаях не соблюдается единообразие в тексте. Например, миллионные доли обозначаются и как м.д., и как ppm (partpermillion).
2. Во многих работах, посвященных изучению подобных каталитических систем, приводятся исследования катализаторов после проведения каталитических экспериментов. В данной работе полученные катализаторы не охарактеризованы после проведения каталитических испытаний.
3. Катализатор NiW/ZSM-5/MCM-41(16)/ γ -Al₂O₃, проявляющий наибольшую активность в реакциях гидродециклизации, не протестирован на стабильность в проточном режиме.

Вышесказанные замечания не оказывают существенного влияния на общий уровень диссертационной работы.

Заключение.

Диссертация «Микро-мезопористые никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы для гидродеароматизации дизельных фракций» по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне соответствует требованиям ВАК РФ (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24.09.2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук), а ее автор – Наранов Евгений Русланович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия.

Отзыв обсужден и единогласно одобрен на расширенном заседании кафедры «Общая химия» ФГБОУ ВО УГНТУ «8» 11 2016 г. (протокол № 3).

Профессор кафедры «Общая химия»
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
доктор химических наук _____ Злотский Семен Соломонович
450062 Уфа, ул. Космонавтов, д.1.
Телефон +7(347)2420854
e-mail: [nocturne@mail.ru](mailto: nocturne@mail.ru)

Секретарь кафедры «Общая химия»
доцент, к.х.н. _____ Чанышева Альфия Тагировна

«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ФГБОУ ВО "УГНТУ")

ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, 450062. Тел.: (347) 242-03-70, факс: (347) 243-14-19. <http://www.rusoil.net>. E-mail info@rusoil.net
ИНН 0277096179, ОГРН 1020203079016, ОКПО 02069450, КПП 027701001

20.09.2016 № 065 366/202

На № _____ от _____

Председателю
диссертационного совета Д 501.001.97,
созданного на базе Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Московский
государственный университет имени
М.В.Ломоносова»,
доктору химических наук, профессору
Караханову Э.А.

Глубокоуважаемый Эдуард Аветисович!

Подтверждаю согласие на назначение Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» ведущей организацией по диссертации Наранова Евгения Руслановича на тему: «Микро-мезопористые никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы для гидродеароматизации дизельных фракций», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям: 02.00.13 – нефтехимия, химические науки.

Сведения, необходимые для внесения информации о ведущей организации в автореферат диссертации Наранова Е.Р. и для размещения на сайте МГУ имени М.В.Ломоносова прилагаются.

Проректор
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»
доктор технических наук,
профессор



Исмаков Р.А.

Сведения о ведущей организации

1. Полное и сокращённое наименование организации:
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Уфимский государственный нефтяной технический университет (ФГБОУ ВО «УГНТУ»).
2. Место нахождения – г. Уфа.
3. Почтовый адрес: 450062, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов 1; +7 (347) 242-03-70; info@rusoil.net; http://www.rusoil.net
4. Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет.
 - Шайжанов Н.С., Загидуллин Ш.Г., Ахметов А.В. – «Анализ активности катализаторов гидрирования в процессе получения высокоплотных реактивных топлив» – Башкирский химический журнал. 2014. Т. 21. № 2. С. 94-98.
 - Раскильдина Г.З., Михайлова Н.Н., Григорьева Н.Г. – «Реакции циклизации и конденсации, катализируемые цеолитами» – Башкирский химический журнал. 2015. Т. 22. № 2. С. 12-18.
 - Ибрагимов А.А., Коскина А.И., Гайсина Л.И., Никитина А.П., Вильданов Ф.Ш., Рахимов М.Н. – «Исследование влияния гетероорганических примесей на реакцию изомеризации *n*-гексана в присутствии ионной жидкости» – Башкирский химический журнал. 2015. Т. 22. № 2. С. 95-100.
 - Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н., Ахметов С.А., Ибрагимов А.А., Никитина А.П., Каримова А.Р., Абдюшев Р.Р. – «Исследование влияния фазовых переходов на выход и состав катализата в процессе алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией на гетерогенном катализаторе» – Нефтегазовое дело. 2012. № 10-2. С. 112-116.
 - Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Вильданов Ф.Ш., Теляшев Э.Г., Рахимов М.Н., Ипатова Е.А., Абдюшев Р.Р., Хамзин Ю.А. – «Переработка газовых потоков нефтеперерабатывающих производств в экологически безопасные моторные топлива на катализаторах нового поколения» – Химия и технология топлив и масел. 2014. №6. С. 14-18.
 - Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Смирнов В.К., Кузнецов Е.В., Рахимов М.Н., Абрамов П.И., Ипатова Е.А. – «Получение этил:*трет*:бутилового эфира из биоспиртов на цеолитах» – Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 2. С. 48-51.

- Каримова А.Р., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Махмутова О.Н., Теляшев Э.Г., Рахимов М.Н. – «Процессы ХТЛ. Технологические аспекты переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья на основе процесса Фишера-Тропша. Сообщение 1. Сырьевая база и каталитические основы процесса Фишера-Тропша» – Башкирский химический журнал. 2016. Т. 23. № 2. С. 71-81.
- Давлетшин А.Р., Хамзин Ю.А., Шириязданов Р.Р., Махмутова О.Н., Абдюшев Р.Р., Кузьменко М.Ф., Якупов Н.В., Теляшев Э.Г. – «Совершенствование процесса регенерации гетерогенных катализаторов с применением сверхкритических технологий» – Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2016. №4. С. 33-36.
- Матюшина Р.Р., Ахметов С.А., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н., Абдюшев Р.Р. – «Межмолекулярная дегидратация биобутанола с получением дибутилового эфира на цеолитах структуры FAU» – Башкирский химический журнал. 2013. Т. 20. № 3. С. 48-51.
- Шириязданов Р.Р. – «регенерация цеолитсодержащего катализатора алкилирования изобутана бутан-бутеновой фракцией сверхкритическим диоксидом углерода» – Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2011. Т. 6. № 1. С. 19-24.

Ученый секретарь
Ученого совета
ФГБОУ ВО «УГНТУ»



Корякина А.А.