

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.082.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 13 июня 2019 г., №12

О присуждении Хазипову Марату Рифовичу, гражданину Российской Федерации ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Термодинамические характеристики систем процесса сверхкритической флюидной регенерации ионнообменного и никель-молибденового катализаторов» по специальностям 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника и 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий принята к защите «14» марта 2019 года, протокол №6 диссертационным советом Д 212.082.02, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, 420066, г. Казань, ул. Красносельская, д.5; приказ № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Хазипов Марат Рифович, 1975 года рождения.

В 2013 г. соискатель окончил с отличием Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по специальности «Машины и аппараты химического производства», диплом ОК № 49027.

В 2018 году окончил аспирантуру ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по

направлению подготовки 13.06.01 «Электро- и теплотехника», диплом № 101631 0069309.

Хазипов Марат Рифович работает инженером-энергетиком в ЭПУ «Нижекамскгаз» ООО «Газпром трансгаз Казань» ПАО «Газпром».

Диссертация работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», на кафедре «Теоретические основы теплотехники», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор Гумеров Фарид Мухамедович, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра «Теоретические основы теплотехники», заведующий.

Официальные оппоненты:

Щелчков Алексей Валентинович, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт расходомерии», научно-исследовательский отдел метрологического обеспечения средств и систем измерений расхода и количества жидкости, ведущий научный сотрудник;

Расулов Сулейман Марасилович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики им. Х.И. Амирханова» Дагестанского научного центра РАН, лаборатория термодинамики жидкостей и критических явлений, заведующий

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Поволжский государственный технологический университет», г. Йошкар-Ола в своем **положительном** заключении, подписанном Шебашевым Виктором Евгеньевичем, кандидатом технических наук, доцентом, ректором;

Груниным Юрием Борисовичем, доктором химических наук, профессором, профессор кафедры физики

указала, что диссертация Хазипова Марата Рифовича является законченной научно-квалификационной работой, в которой решены следующие задачи:

1) Установлено, что повышение точности поддержания давления и расхода СКФ растворителя, достигнутые в процессе совершенствования экспериментальной установки понизили неопределенность в значениях характеристик, исследованных в рамках задач изучения растворимости и кинетики СКФ экстракционной регенерации.

2) Установлено, что дезактивирующие катализаторы КУ-2ФПП и LD-145 соединения предпочтительно представлены алкилбензолами, полиалкилбензолами, моноароматическими углеводородами и алканами.

3) Выявлено, что в исследованном диапазоне изменения температур (423-448 К) и давлений (9–22 МПа) растворимость антрацена в чистом СК-СО₂, проявляет поведение, не свойственное для большинства низколетучих веществ и соединений: а именно, рост растворимости с увеличением температуры, традиционно наблюдаемый при давлениях, выше значения II кроссоверной точки (~18-23 МПа для СК-СО₂), реализован, начиная с 9-10 МПа.

4) Установлено, что модификация СК-СО₂ неполярным гексаном и полярным этанолом при T=435 К и P=10-20 МПа позволяет увеличить растворимость антрацена на величины до 76% и 56%, соответственно.

5) Подтверждено, что описание растворимости антрацена в чистом СК-СО₂ с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона и трех подгоночных параметров вносит меньшую неопределенность в результаты анализа, нежели то, что имеет место в случае использования лишь одного подгоночного параметра.

6) Установлено, что фазовое равновесие бинарной системы «фенол-пропан/бутан» относится к фазовому равновесию первого типа.

7) Установлено, что в процессе регенерации катализатора КУ-2ФПП с использованием СК-СО₂ протекают побочные реакции с образованием диалкилфталата, делающие процесс экстракционной регенерации неэффективным. Изменение химической природы экстрагента в пользу пропан-бутановой смеси позволило восстановить активность катализатора КУ-2ФПП до приемлемых в промышленности значений.

8) Установлена физико-химическая природа предпочтительных соразтворителей для процесса СК-СО₂ экстракционной регенерации катализатора LD-145 (этанол, гексан).

9) Активность исследованных образцов катализатора LD-145 по конверсии реакции гидрирования нафталина на модельном веществе свидетельствуют о ее повышении в рамках регенерационных процедур методом СКФЭ. Одним из наиболее вероятных путей доведения этого показателя до уровня требований в промышленности может явиться использование в качестве экстрагента, опять-таки, пропан бутановой смеси в СКФ состоянии.

Результаты исследования растворимости веществ, дезактивирующих катализаторы КУ-2ФПП и LD-145, реализация СКФЭ-процесса регенерации катализаторов имеют существенное значение для промышленности, а также для научно-исследовательских организаций, занимающихся процессами в сверхкритическом состоянии. Работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», а её автор Хазипов Марат Рифович заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальностям 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника и 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий.

Соискатель имеет 22 опубликованные работы общим объемом – 84с., авторским вкладом – 16,15с., в том числе по теме диссертации 10 работ, опубликованных в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ общим объемом – 67с., авторским вкладом – 11,9с.; 9 тезисов докладов конференций общим объемом – 17с., с авторским вкладом – 4,25с.; 2 патента на полезную

модель и 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

В диссертации и автореферате отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. Хазипов М. Р. Растворимость веществ, дезактивирующих палладиевый катализатор гидрирования, в сверхкритическом диоксиде углерода / М. Р. Хазипов, К. А. Сагдеев, Р. М. Мунипов, А. Т. Галимова, А. А. Сагдеев // **Вестник Казанского технологического университета**. 2014. № 20. Т. 17. С. 129-131. (Перечень рецензируемых научных журналов и изданий № 254, действующий до 30.11.2015; общий объем – 3с., авторский вклад – 0,6с.);

2. Хазипов М. Р. Регенерация ионообменного катализатора с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса / М. Р. Хазипов, А. Т. Галимова, А. А. Сагдеев, К. А. Сагдеев, В. Ф. Хайрутдинов, Ф. М. Гумеров // **Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики**. 2018. №1-2, Т. 20. С.111-122. (Перечень рецензируемых научных журналов и изданий № 1551 по состоянию на 12.02.2018; общий объем – 11с., авторский вклад – 2с.);

3. Хазипов М. Р. Растворимость полиизопрена в сверхкритическом диоксиде углерода / М. Р. Хазипов, К. А. Сагдеев, А. А. Сагдеев, Ф. М. Гумеров // **Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология**. 2015. № 10. Т.58. С. 43-45. (Перечень рецензируемых научных журналов и изданий № 923 действующий до 30.11.2015; общий объем – 3с., авторский вклад – 1с.);

4. Хазипов М. Р. Регенерация алюмопалладиевого катализатора реакции гидрирования с использованием сверхкритического флюидного CO₂ экстракционного процесса / М. Р. Хазипов, К. А. Сагдеев, А. Т. Галимова, А. А. Сагдеев, Ф. М. Гумеров, Р. С. Яруллин // **Катализ в промышленности**. 2015. № 6, Т. 15. С.6-13. (Перечень рецензируемых научных журналов и изданий №

1094 действующий до 30.11.2015; общий объем – 8с., авторский вклад – 1,3с.);

5. Хазипов М. Р. Сверхкритическая флюидная экстракционная регенерация ионно-обменного катализатора КУ-2ФПП процесса гидратации изобутилена / М. Р. Хазипов, А. Т. Галимова, А. А. Сагдеев // **Вестник Казанского технологического университета**. 2016. №20. Т.19. С. 30-32. (Перечень рецензируемых научных журналов и изданий № 382 по состоянию на 18.10.2016; общий объем – 3с., авторский вклад – 1с.);

6. Хазипов М. Р. Сверхкритическая флюидная экстракционная регенерация ионообменного катализатора КУ-2ФПП / М. Р. Хазипов, А. А. Сагдеев, К. А. Сагдеев, Ф. М. Гумеров, В. Ф. Хайрутдинов, А.Т. Галимова, Р.С. Яруллин // **Катализ в промышленности**. 2018. №1. Т. 18. С. 41-50. (Перечень рецензируемых научных журналов и изданий № 575 по состоянию на 15.01.2018; общий объем – 10с., авторский вклад – 1,4с.);

7. Хазипов М. Р. Сверхкритическая флюидная CO₂-экстракционная регенерация катализатора LD-145 / М. Р. Хазипов, К. А. Сагдеев, Р. С. Гатин, К. А. Сагдеев, А. Т. Галимова // **Вестник Казанского технологического университета**. 2018. №7. Т.21. С. 66-69. (Перечень рецензируемых научных журналов и изданий № 578 по состоянию на 09.06.2018; общий объем – 4с., авторский вклад – 0,8с.);

8. Хазипов М. Р. Исследование растворимости антрацена в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода / М. Р. Хазипов, Ф. М. Гумеров, В. Ф. Хайрутдинов, А. Т. Галимова, Р. С. Гатин, А. А. Сагдеев, К. Р. Гайсина // **Бутлеровские сообщения**. Казань. 2018. №10. Т. 56. С. 141-148. (Перечень рецензируемых научных журналов и изданий № 167 по состоянию на 05.12.2018; общий объем – 8с., авторский вклад – 1,1с.);

9. Хазипов М. Р. Некоторые равновесные свойства термодинамических систем, участвующих в процессах утилизации нефтяных шламов и деревянных железнодорожных шпал с использованием рабочих сред в сверхкритическом флюидном состоянии / Т. Р. Ахметзянов, Р. Ф. Габитов, М. Р. Хазипов, Л. Ю.

Яруллин, И. Ш. Хабриев, В. Ф. Хайрутдинов, Ф. Р. Габитов, Ф. М. Гумеров // **Бутлеровские сообщения**. 2018. №10. Т.56. С.127-135. (Перечень рецензируемых научных журналов и изданий № 167 по состоянию на 05.12.2018; общий объем – 9с., авторский вклад – 1,1с.);

10. Хазипов М. Р. Математическое моделирование кинетики сверхкритической флюидной экстракционной регенерации гетерогенного катализатора / М. Р. Хазипов, А. А. Сагдеев, Н. Н. Саримов, Ф. М. Гумеров, А. Т. Галимова // **Теоретические основы химической технологии**. 2018. №1, Т. 52. С. 45-52. (Перечень рецензируемых научных журналов и изданий №280 по состоянию на 03.08.2018; общий объем – 8с., авторский вклад – 1,6с.).

На диссертацию и автореферат поступило 8 отзывов, все **положительные**.

В отзыве доктора технических наук, профессора факультета биологии и биотехнологии кафедры биофизики и биомедицины РГП «Казахский университет им. Аль-Фараби» **Шаповалова Юрия Александровича** замечания отсутствуют.

В 7 отзывах содержатся замечания:

I. В отзыве доктора технических наук, профессора, академика Инженерной академии Республики Таджикистан, академика Международной инженерной академии, академика МАХ, заслуженного деятеля науки и техники Таджикистана, филиала МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе, **Сафарова Махмадали Махмадиевича** имеются замечания:

1) Некоторые рисунки в автореферате плохо читаются, например рисунок 17., стр. 14.

II. В отзыве заместителя генерального директора ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг», доктора технических наук, профессора **Якушева Ильгизара Алялtdиновича** имеются замечания:

1) Отсутствует описание экспериментальных установок и методика проведения экспериментов.

2) Желательно было бы привести данные о растворимости других дезактивирующих катализатор соединений в сверхкритических флюидных растворителях, кроме антрацена.

III. В отзыве технического директора ООО «НПФ ЭИТЭК» кандидата технических наук **Кинякина А.С.** имеются замечания:

1) Наблюдается несоответствие режимных параметров исследования растворимости антрацена ($P=9-22$ МПа, $T=423,435,448$ К) и регенерации самого катализатора LD-145 ($T=343,373,433,473$ К).

2) В заключении отмечено, что фазовое равновесие бинарной системы («фенол – пропан/бутан») относится к фазовому равновесию первого типа, но при этом в автореферате отсутствует какая-либо информация о классификации типов фазовых равновесий.

3) В автореферате отсутствует оценочное сопоставление энергозатрат процесса сверхкритической флюидной регенерации гетерогенных катализаторов с применяемыми процессами регенерации на производстве.

IV. В отзыве кандидата химических наук, старшего научного сотрудника федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова» **Ивахнова Артема Дмитриевича** имеются замечания:

1) Было бы интересно провести регенерацию никель-молибденового катализатора в условиях СКВО или экстракцией СК/СубК водой.

2) Из автореферата не ясно, как изменилась доля площади мезопор при предложенных режимах регенерации (таблица 3).

V. В отзыве директора завода синтетических масел АО «ТАНЕКО», кандидата технических наук **Халилова И.Ф.** имеются замечания:

1) Отсутствуют основные физико-химические характеристики исследуемых катализаторов марки КУ-2ФПП и LD-145.

2) В основных результатах и выводах указано, что повышение точности поддержания давления и расхода СКФ растворителя, достигнутые в

процессе совершенствования экспериментальной установки (рис. 1) понизили неопределенность в значениях характеристик, исследованных в рамках задач изучения растворимости и кинетики СКФ экстракционной регенерации, однако в автореферате не приведены данные, свидетельствующие о понижении неопределенности.

VI. В отзыве кандидата химических наук, доцента, старшего научного сотрудника Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН), **Чибиряева Андрея Михайловича** имеются замечания:

1) Из представленного материала не совсем понятен выбор «разноплановых» катализаторов, которые в промышленности используются в совершенно разных технологических процессах. Почему именно?

2) Рисунок 5, стр. 8. Чем объясняются отрицательные значения на начальных отрезках кривых 1, 3 и 4?

3) Стр. 8 и 9, обсуждение появления диалкилфталата в СК-СО₂ экстракте. Есть предположение, что диалкилфталат, наблюдаемый соискателем на хроматограммах, является артефактом, а не истинным компонентом экстрактов. Известно, что диалкилфталат (прежде всего, дибутилфталат) применяется в качестве пластификатора в некоторых полимерах, в частности, в полимере, из которого изготавливаются микропробирки Эппендорфа. Именно эти пробирки часто используют при отборе и хранении небольших количеств проб органических веществ (включая экстракты). Соискателю следует внимательно проследить весь собственный и хранения экстрактов, а технологический цикл получения также процедуру записи хроматограмм, чтобы исключить ошибочную идентификацию диалкилфталата в качестве компонента экстракта.

4) Стр. 9, Таблица 1. Почему экстракцию катализатора КУ-2ФПП проводили при температуре 393 К, а изучение фазового равновесия «фенол-пропан/бутан», важного для понимания физико-химических основ экстракционного процесса - на изотерме 413 К?

5) Некоторые текстовые стилистические конструкции, использованные соискателем, не доносят до читателя истинный смысл излагаемого. Например, что означает фраза «в значительной степени впервые» в пункте 2 подраздела «Научная новизна работы»? Или к чему относится утверждение о «наиболее эффективных сорастворителях» пункта 3 здесь же? По-видимому, читатель должен предположить, что к растворимости антрацена, но из приведённой фразы этого не следует. Можно также отметить спорный характер утверждения, приведённого в пункте 2 подраздела «Теоретическая и практическая значимость полученных результатов»: по моему мнению, данных, представленных соискателем в автореферате, недостаточно для подтверждения сказанного.

6) Не могу не высказать замечания по формулировкам «Основных результатов и выводов». Как мне представляется, соискатель слишком «увлётся» перечислением и дроблением результатов - настолько, что некоторые из представленных здесь выглядят слабо доказанными. Например, пункт 6 не нашёл должного обсуждения в автореферате; пункт 7 в части «побочных реакций» также выглядит преждевременным без достаточных оснований. Формулировка пункта 8 («Установлена физико-химическая природа...») смотрится странно и немного не по существу.

VII. В отзыве кандидата технических наук, технического директора ООО «АСП-АКВА» **Долматова Бориса Борисовича** имеются замечания:

1) Наблюдается несоответствие режимных параметров исследования растворимости антрацена ($P=9-22\text{МПа}$, $T=423,435,448\text{К}$) и регенерации самого катализатора LD-145 ($T=343,373,433,473\text{К}$).

2) В заключении отмечено, что фазовое равновесие бинарной системы («фенол – пропан/бутан») относится к фазовому равновесию первого типа, но при этом в автореферате отсутствует какая-либо информация о классификации типов фазовых равновесий.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в данной

отрасли науки, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определять научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана экспериментальная установка для осуществления сверхкритического флюидного экстракционного (СКФЭ) процесса и исследования растворимости веществ в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода (СК- CO_2) с повышенной точностью поддержания давления и расхода сверхкритического флюидного растворителя;

доказано, что дезактивирующие соединения в катализаторах КУ-2ФПП и LD-145, применяемых в процессах извлечения изобутилена и гидрирования фракции $\text{C}_6\text{-C}_8$ соответственно, предпочтительно представлены алкилбензолами, полиалкилбензолами, моноароматическими углеводородами и алканами;

доказано, что в исследованном диапазоне изменения температур (423-448 К) и давлений (9-22 МПа) растворимость антрацена в чистом СК- CO_2 , проявляет поведение, не свойственное для большинства низколетучих веществ и соединений: а именно, рост растворимости с увеличением температуры, традиционно наблюдаемый при давлениях, выше значения Пкроссовой точки (~18-23 МПа для СК- CO_2), реализован, начиная с 9-10 МПа;

доказано, что модификация СК- CO_2 неполярным гексаном и полярным этанолом, по сравнению с чистым СК- CO_2 , при $T=435$ К и $P=10-20$ МПа позволяет повысить растворимость антрацена;

доказано, что фазовое равновесие бинарной системы «фенол-пропан/бутан» относится к фазовому равновесию первого типа;

доказано, что в процессе регенерации катализатора КУ-2ФПП с использованием СК- CO_2 протекают побочные реакции с образованием

диалкилфталата, способствующего дальнейшей деградации катализатора. Изменение химической природы экстрагента в пользу пропан-бутановой смеси позволяет восстановить активность катализатора КУ-2ФПП до приемлемых в промышленности значений;

предложены наиболее эффективные соразтворители (этанол, гексан) для процесса СК-СО₂ экстракционной регенерации катализатора LD-145;

доказано, что регенерационные процедуры применительно к образцам дезактивированного катализатора LD-145 в рамках метода СКФЭ повышают его каталитическую активность по сравнению с традиционными промышленными методами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

изложены результаты исследования термодинамических свойств систем, участвующих в процессе сверхкритической флюидной экстракционной регенерации гетерогенных катализаторов, обогащающих теорию и пополняющих базу данных по свойствам, необходимую на этапах моделирования и масштабирования лабораторных результатов на коммерческий уровень;

изложены результаты исследования термодинамических свойств бинарных систем («фенол-пропан/бутан», «антрацен-диоксид углерода»), имеющих фазовое поведение I и VI типов соответственно, которые крайне важны в рамках обсуждения проблемного до настоящего времени вопроса о применимости в тех или иных случаях такого понятия, как растворимость веществ в СКФ растворителях;

применительно к проблематике диссертации результативно использовано описание результатов измерений растворимости антрацена в чистом и модифицированном этанолом и гексаном (2% масс.) СК-СО₂ с применением уравнения Пенга-Робинсона и трех параметров идентификации. Установлена температурная зависимость параметров бинарного взаимодействия, позволяющая интерполировать значения растворимости в исследованном диапазоне изменения температур и

давлений.

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

определены термодинамические характеристики систем и технологические закономерности процесса СКФЭ регенерации катализаторов КУ-2ФПП и LD-145, которые внесены в базу данных АО «ТАНЕКО», ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг» и ОАО «ТАИФ-НК» на предмет практического применения.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

использованы отработанные методики экспериментальных исследований с применением аттестованных средств измерений с высоким классом точности, прошедших поверку;

идея базируется на применении фундаментальных законов термодинамики и тепло-массообмена;

установлено удовлетворительное согласие полученных в диссертационной работе данных с результатами, представленными в литературных источниках;

использованы результаты метрологической проработки исследования.

Личный вклад соискателя состоит в: разработке экспериментальных установок, патентовании технических устройств, проведении экспериментальных исследований, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов, результативном использовании математической модели, написании статей.

На заседании 13.06.2019 г., протокол №12, диссертационный совет пришел к выводу, что диссертационная работа Хазипова Марата Рифовича соответствует критериям, установленным п. 9-14 «Приложения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержатся результаты исследования термодинамических свойств (фазовое

