

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии им.
Н.Д. Зелинского РАН
академику М.П. Егорову

Я, Давлетшин Артур Раисович, д.т.н., заместитель директора Института нефтехимпереработки (АО «ИНХП», г. Уфа), директор департамента прикладных научных исследований и разработок АО "ИНХП", согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы Анашкина Юрия Викторовича **«Селективное гидрирование диенов и гидрообессеривание модельного бензина катализитического крекинга на нанесенных KCo(Ni)Mo(W)S катализаторах»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.12 – Нефтехимия и 1.4.14 – Кинетика и катализ в диссертационный совет 24.1.092.02 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Согласен на обработку моих персональных данных и размещение моего отзыва на диссертацию на сайте ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Адрес: Акционерное общество «Институт нефтехимпереработки» (АО «ИНХП»), 450065, г. Уфа, ул. Инициативная, д. 12, +7 (347) 242-25-11, +7 919 154 49 10 (моб.), inhp@inhp.ru.

д.т.н., Давлетшин А.Р.

Подпись д.т.н., Давлетшина А.Р. заверяю:



Сведения об официальном оппоненте

1.ФИО оппонента: Давлетшин Артур Раисович

2. Ученая степень: доктор технических наук

3. Специальность: 05.17.07 - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

4. Список публикаций оппонента по теме диссертации за последние 5 лет:

1. Патент РФ № 2748456, Давлетшин А.Р., Степанов В.Г., Теляшев Р.Г., Соловьев В.Н., Мусаллямов А.Х. Способ переработки углеводородного сырья, Заявл. 13.07.2020, Опубл. 25.05.2021 Бюл. 15.
2. Давлетшин А.Р., Якупов Н. В., Хамзин Ю.А., Гильмутдинов А.Т. Исследование закономерностей процесса изомеризации н-пентана с использованием различных катализитических систем / Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. – 2021. – № 4.– С. 32-48. DOI: <http://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2021-4-32-48>.
3. Патент РФ №2731213, Давлетшин А.Р., Теляшев Р.Г., Меньщиков В.А., Соловьев В.Н., Семенов И.П. Способ переработки попутных нефтяных газов в жидкие продукты, Заявл. 26.11.2019, Опубл. 31.08.2020 Бюл. 25.
4. Давлетшин А.Р., Ганцев А.В., Гайсина А.Р., Мустафин И.А. Определение фракционного состава нефти и нефтепродуктов. Учебно-методическое пособие. – УГНТУ, Уфа, 2019. – 17 с.
5. Патент РФ №2702134, Давлетшин А.Р., Степанов В.Г., Теляшев Р.Г., Соловьев В.Н., Мусаллямов А.Х. Способ получения высокооктановых бензинов, Заявл. 25.06.2019, Опубл. 04.10.2019 Бюл. 28.
6. Патент РФ №2708621, Давлетшин А.Р., Степанов В.Г., Теляшев Р.Г., Соловьев В.Н., Мусаллямов А.Х. Способ получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов, Заявл. 26.08.2019, Опубл. 10.12.2019 Бюл. 34.
7. Патент РФ №2708620, Давлетшин А.Р., Степанов В.Г., Теляшев Р.Г., Соловьев В.Н., Мусаллямов А.Х. Способ получения высокооктановых

бензиновых фракций и ароматических углеводородов, Заявл. 26.08.2019, Опубл. 10.12.2019 Бюл. 34.

8. Патент РФ №2708071, Давлетшин А.Р., Степанов В.Г., Теляшев Р.Г., Соловьев В.Н., Мусаллямов А.Х. Способ получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов, Заявл. 26.08.2019, Опубл. 04.12.2019 Бюл. 34.

9. Давлетшин А.Р., Муниров Т.А., Ахметов А.Ф., Шириязданов Р.Р., Хамзин Ю.А., Ганцев А.В. Комбинированная технология получения высокооктановых компонентов автобензинов с интеграцией блока предварительной ароматизации сырья в установку риформинга / Нефтегазовое дело. – 2019. – №4. – С. 125-154.

10. Давлетшин А.Р., Муниров Т.А., Мунирова А.А. Процесс ароматизации прямогонного бензина на цеолитсодержащем катализаторе / Передовые инновационные разработки. Перспективы и опыт использования, проблемы внедрения в производство, - г. Казань: Изд-во ООО «Конверт», 2019., Ч.1, С.156-162.

11. Давлетшин А.Р., Муниров Т.А., Мунирова А.А. Применение ароматизированного сырья в процессе каталитического риформинга / XXIII Международная научно-практическая конференция «EurasiaScience» - г. Москва: «Научно-издательский центр «Актуальность. РФ», 2019., С.83-85.

12. Davletshin A.R., Munirov T.A., Munirova A.A. The process of pre-aromatization of straight-run gasoline on a zeolite-containing catalyst / International Conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration» - Beijing: Scientific publishing house Infinity, 2019., P.173-182.

13. Давлетшин А.Р., Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Злотский С.С. Каталитическая изомеризация замещённых винилциклопропанов / Доклады Академии наук. 2019. Т. 487. №3. С. 266-269.

14. Давлетшин А.Р., Фасхутдинов Р.Р., Гильмутдинов А.Т., Сидоров Г.М. Каталитический риформинг. Учебно-методическое пособие. – УГНТУ, Уфа, 2018. – 34 с.

15. Давлетшин А.Р., Муниров Т.А., Ахметов А.Ф., Шириязданов Р.Р., Хамзин Ю.А., Ганцев А.В. Исследование активности неплатиновых катализаторов в реакциях ароматизации сырья риформинга / Башкирский химический журнал, 2018. – Т.25. – №1. – с. 38-44.

16. Давлетшин А.Р., Калягин К.А., Гаецкулова Г.К., Пэн Кэ, Шадрина А.Э. Испытание платиносодержащего цеолитного катализатора в процессе среднетемпературной изомеризации высокосернистого сырья / Нефтегазовое дело. – 2018. – №4. – с. 84-99.

5. Полное наименование организации, являющейся основным местом работы на момент написания отзыва: Институт нефтехимпереработки (АО «ИНХП», г. Уфа), Департамента прикладных научных исследований и разработок АО "ИНХП".

6. Должность оппонента: Заместитель директора - директор департамента

д.т.н. Давлетшин А.Р.

Подпись д.т.н., Давлетшина Артура Раисовича заверяю:

начальник отдела кадров С.А. Батыршинская д.н.

19.04.2020



ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук Давлетшина Артура Раисовича на диссертационную работу Анашкина Юрия Викторовича «Селективное гидрирование диенов и гидрообессеривание модельного бензина каталитического крекинга на нанесенных KCo(Ni)Mo(W)S катализаторах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.12 – Нефтехимия и 1.4.14 – Кинетика и катализ

Проблематика интенсификации переработки нефтяного сырья затрагивает не только углубление переработки, но и тонкости облагораживания получаемых продуктов. Действующие нормы экологического класса 5 и выше требуют разработки и внедрения более квалифицированных технологий облагораживания с целью сохранения и повышения эксплуатационных характеристик получаемых продуктов. Так, если с дистиллятными продуктами термических процессов решения уже отработаны в промышленности, то с продуктами каталитического крекинга, а именно, бензиновой фракцией, вопрос до последнего времени оставался открытым. Бензин каталитического крекинга (БКК) является одним из основных многотоннажных компонентов товарного автомобильного топлива.

Однако, для соблюдения экологических норм БКК необходимо подвергать гидроочистке с целью удаления серы, которое на традиционных катализаторах гидроочистки сопровождается снижением октанового числа. Модифицированные калием катализаторы на основе сульфидов переходных металлов позволяют решить данную проблему за счет подавления гидрирующей функции при введении щелочного металла.

В этой связи изучение подходов к управлению каталитической активностью и селективностью нанесенных KCo(Ni)Mo(W)S для достижения заданных параметров целевого процесса является **актуальным**.

Целью представленной работы является исследование гидрокаталитических превращений серосодержащих, диеновых и олефиновых углеводородов в присутствии нанесенных KCo(Ni)Mo(W) сульфидов для создания катализатора или пакета катализаторов гидропереработки БКК, обеспечивающих получение низкосернистого компонента товарного бензина с минимальной потерей октанового числа.

Для достижения поставленной цели решались следующие **основные задачи:**

1. Изучение закономерностей протекания реакций ГДС тиофена и ГИДО н-гексена-1, ГИДД гексадиена-1,5 и ГИДО н-гептена-1 в присутствии нанесённых KCo(Ni)Mo(W)S катализаторов и определение взаимосвязи их физико-химических характеристик и каталитических свойств.

2. Исследование закономерностей формирования KCo(Ni)Mo(W)S активной фазы, ее строения, морфологии и каталитических свойств в зависимости от состава и типа используемых прекурсоров сульфидов переходных металлов (Mo/W - $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW₁₂ГПК), $H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMo₁₂ГПК), тетратиомолибдат калия K_2MoS_4 (TTМК); Co/Ni – карбонаты кобальта и никеля, ацетилацетонат кобальта $Co(acac)_2$), способа их синтеза.

3. Исследование влияния типа используемого носителя (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) на каталитические свойства и морфологию активной KCoMoS фазы катализаторов в гидрокаталитических превращениях модельного БКК, содержащего тиофен и н-гексен-1.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые исследовано влияние способа синтеза, применения $H_3PW_{12}O_{40}$ и K_2MoS_4 в качестве прекурсоров сульфидной активной фазы и типа используемого носителя (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) на свойства частиц активной фазы KCo(Ni)Mo(W)S катализаторов и их каталитическую активность в совместно-протекающих

реакциях ГДС тиофена и ГИДО *n*-гексена-1; ГИДД *n*-гексадиена-1,5 и ГИДО *n*-гептена-1.

Впервые обнаружено, что природа используемого носителя оказывает значительное влияние на селективность как в гидрировании диенов, так и в гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 для trimеталлических KCoMoS катализаторов.

Впервые установлено, что катализаторы, синтезированные на основе K₂MoS₄ и ацетилацетоната кобальта Co(acac)₂, показывают более высокую активность в селективном гидрировании диенов, чем калийсодержащие катализаторы на основе H₃PMo₁₂O₄₀ и цитрата Со.

Таким образом, используемые в работе подходы к управлению каталитической активностью KCo(Ni)Mo(W)S катализаторов, могут быть использованы при разработке отечественных катализаторов гидроочистки БКК, что определяет практическую значимость диссертационной работы Анашкина Ю.В.

Структура диссертации является стандартной и состоит из следующих глав: введения, литературного обзора, раздела, посвященного объектам и методам исследования, трех глав с результатами исследований, выводов и списка цитируемой литературы. Текст диссертации изложен на 175 страницах. Работа содержит 31 таблицу, 67 рисунков и список литературы, состоящий из 204 источников.

В введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна, практическая значимость полученных результатов, степень достоверности и апробация работы, а также обозначен личный вклад автора.

В главе 1 представлен литературный обзор, в котором раскрыто современное состояние развития каталитических систем на основе сульфидов переходных металлов для гидроочистки БКК. Представлены данные по составу БКК, кинетическим и термодинамическим аспектам протекающих в процессе гидроочистки реакциях, рассмотрено место гидроочистки БКК в

России и мире. Особое внимание уделено строению частиц активной сульфидной фазы, ее физико-химическим свойствам и их влиянию на каталитические характеристики катализаторов. Рассмотрены подходы к направленному формированию частиц активной фазы с заданными свойствами.

В главе 2 приведены сведения об объектах и методах исследования физико-химических и каталитических свойств исследуемых образцов

В главе 3 рассматривается влияние модифицирования активной фазы калием на характеристики и каталитические свойства (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃ катализаторов, синтезированных с использованием H₃PW₁₂O₄₀, в гидроочистке модельного БКК, содержащего тиофен и *n*-гексен-1.

В главе 4 рассматривается влияние природы носителя на каталитические свойства нанесенных KCoMoS катализаторов в совместной гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 и селективном гидрировании смеси *n*-гексадиена-1,5 и *n*-гептена-1.

В главе 5 в качестве объектов исследования рассматривается серия (Co_{0.5})-K₂MoS₄/SiO₂ катализаторов, синтезированных с использованием прекурсора, являющегося предшественником как активного металла – молибдена, так и модификатора – калия.

Выводы работы соответствуют ее содержанию, базируются на большом экспериментальном материале и согласуются с имеющимися в научной литературе данными.

Степень достоверности результатов, полученных автором в ходе выполнения диссертационного исследования, определяется правильным выбором стратегии исследований и подтверждается большим объемом экспериментальных данных, полученных в результате исследований с применением современных методов анализа и оборудования: рентгенофлуоресцентная и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопии, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, просвечивающая

электронная микроскопия, термопрограммируемые восстановление и десорбция аммиака, масс-спектрометрия, газовая хроматография и др.

По тематике, методам исследования, полученным научным результатам рассматриваемая диссертация **соответствует** паспорту специальностей:

1.4.12 – Нефтехимия – в п. 2 (Термические, каталитические и плазмохимические превращения углеводородов нефти. Разработка научных основ процессов синтеза, изучение механизмов реакций, роли гетероатомных компонентов нефти в превращениях углеводородов. Разработка катализаторов.).

1.4.14 – Кинетика и катализ – в п. 3 (Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности), в п. 5 (Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах)

В качестве **замечаний** можно отметить следующее:

1. Почему в качестве модельного компонента олефиновых углеводородов был выбран α -олефин? Согласно химии процесса каталитического крекинга в БКК их должно быть крайне мало, что является принципиальным отличием от бензина термического процесса.
2. В структуре работы прослеживается следующая логика: физико-химические свойства катализаторов, каталитические свойства в гидроочистке модельного бензина, каталитические свойства в селективном гидрировании диенов. Проводились ли подобные испытания для катализаторов на основе WS_2 ?
3. Проводились ли исследования на воспроизводимость каталитических и физико-химических свойств катализаторов при их повторном синтезе?

4. Исследовалась ли стабильность синтезированных катализаторов в процессе гидроочистки и селективном гидрировании диенов?
5. Проводилось ли сравнение каталитических характеристик исследуемых катализаторов с промышленными аналогами?
6. В работе не уделено внимание вопросу регенерации синтезированных каталитических систем, и как следствие, оценке срока службы катализаторов.
7. Считаю, было бы целесообразно уделить внимание вопросу промышленному производству предлагаемых катализаторов, оценке возможности их производства на российских катализаторных фабриках.

Приведенные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общее положительного впечатления от диссертационной работы, которая является законченным научным исследованием.

Автореферат и имеющиеся публикации полностью соответствуют материалам диссертации, которые опубликованы в 4 высокорейтинговых рецензируемых журналах, входящих в системы цитирования WoS и Scopus, а также представлялись на международных конференциях.

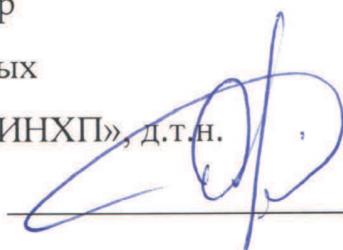
Полученные результаты представляют высокий теоретический и практический интерес, что позволяет рекомендовать их к использованию научным организациям и предприятиям, занимающимся проблемами гетерогенного катализа в нефтепереработке и нефтехимии.

Учитывая актуальность, объем и достоверность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов считаю, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 с изменениями от 21.04.2016 №335, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук,

а ее автор, Анашкин Юрий Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.12 – Нефтехимия и 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент,

Заместитель директора - директор
департамента прикладных научных
исследований и разработок АО «ИНХП», д.т.н.



А.Р. Давлетшин

Подпись д.т.н. Давлетшина А.Р. заверяю:

*Ведущий специалист
Н.Н. Ходынова*

Меня



Сведения об официальном оппоненте:

Давлетшин Артур Раисович, доктор технических наук по специальности 2.6.12 (05.17.07) «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», Заместитель директора - директор департамента прикладных научных исследований и разработок Акционерного общества «Институт нефтехимпереработки».

E-mail, телефон официального оппонента: davletshinar@list.ru,
+7(919)1544910.

Почтовый адрес АО «ИНХП»: 450065, г. Уфа, ул. Инициативная, д. 12.

E-mail и телефон АО «ИНХП»: inhp@inhp.ru, +7 (347) 242-25-11.