

В диссертационный совет 24.1.092.02 при
Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте
органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Князева Мария Игоревна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории №4 «Химии углеводов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Ботина Андрея Арсеньевича на тему «Реакционно-адсорбционное обессеривание бензина каталитического крекинга на биметаллических Ni-Zn нанесенных системах» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – Нефтехимия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertatsionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте.

Кандидат химических наук, старший научный
сотрудник лаборатории №4 «Химии
углеводородов» ФГБУН Институт
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
РАН

Князева Мария Игоревна

М.И. Князева
17 сентября 2024

Подпись Князевой М.И. удостоверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН
д.х.н., доцент



Ю.В. Костина

Костина Юлия Вадимовна

Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Ботина Андрея Арсеньевича «Реакционно-адсорбционное обессеривание бензина каталитического крекинга на биметаллических Ni-Zn нанесенных системах» по специальности 1.4.12. – Нефтехимия на соискание ученой степени кандидата химических наук

Ф.И.О.	Князева Мария Игоревна
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Кандидат химических наук 02.00.15. – Кинетика и катализ
Ученое звание	нет
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНХС РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование лаборатории	лаборатория №4 «Химии углеводов»
Почтовый индекс, адрес организации	119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Веб-сайт	www.ips.ac.ru
Телефон	+7 (495) 647-51-25
Адрес электронной почты	knyazeva@ips.ac.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<p>1.Kuchinskaya T., Mamian L. <i>Knyazeva M.</i>, Maximov A. Hydrodeoxygenation of lignin-derived diphenyl ether on in situ prepared NiMoS catalyst: The effect of sulfur addition on catalyst formation // <i>Applied Catalysis A: General.</i> – 2023. – V. 663. –ID. 119303.</p> <p>2.Kuchinskaya. T.S., <i>Knyazeva M.I.</i>, Maximov A.L. Specific Features of the In Situ Formation of an Unsupported NiWS Nanosize Catalyst from Oil-Soluble Precursors // <i>Catalysis Letters.</i> – 2023. – V. 153. – I. 1. – P. 198-207.</p> <p>3.Samoilov V., Lavrentev V., Sultanova M., Ramazanov D., Kozhevnikov A., Shandryuk G., <i>Kniazeva M.</i>, Maximov A. Methyl and Ethyl Ethers of Glycerol as Potential Green Low-Melting Technical Fluids // <i>Molecules.</i> – 2023. – V. 28 (22). –P. 7483.</p> <p>4.Samoilov V., Porukova Iu., Kozhevnikov A., Lavrentev V., Porsin A., <i>Kniazeva M.</i> Synthesis of Methyl Glycerol Ethers over a Zeolite Catalyst in a Fixed-Bed Reactor // <i>Petroleum Chemistry.</i> – 2023. – V. 63. – P. 1210 -1218.</p> <p>5.Ziniatullina A.F., Kuchinskaya T.S., <i>Knyazeva M.I.</i>, Maximov A.L. Effect of Quinoline Additions on the Activity of In Situ Formed NiWS Catalysts // <i>Petroleum Chemistry.</i> – 2023. – V. 63. – P. 939 -948.</p>

		<p>6.Sultanova M.U., SamoiloV V.O., Ziniatullina A.F., Utepbergenova A.Sh., Ramazanov D.N., <i>Kniazeva M.I.</i> Hydrogenation of Light Cycle Oil to Produce Components of Winter and Arctic Diesel Fuels // <i>Petroleum Chemistry</i>. – 2023. – V. 63. – P. 561 -574.</p> <p>7.Porukova I., SamoiloV V., Ramazanov D., <i>Kniazeva M.</i>, Maximov A. In Situ-Generated, Dispersed Cu Catalysts for the Catalytic Hydrogenolysis of Glycerol // – <i>Molecules</i>. – 2022. – V. 27. – ID. 8778.</p> <p>8.Kuchinskaya T.S., <i>Kniazeva M.I.</i>, Mamian L.G., Ziniatullina A.F., Panyukova D.I., Maximov A.L. Properties of In Situ Obtained NiWS Nanocatalysts in Hydrogenation of Bicyclic Aromatics // <i>Petroleum Chemistry</i>. – 2022. – V. 62. – P.1285 -1290.</p> <p>9.Mamian L.G., Kuchinskaya T.S., <i>Kniazeva M.I.</i> Activity of In situ Obtained NiWS Catalysts in Hydrodeoxygenation: Effect of Water Addition // <i>Petroleum Chemistry</i>. – 2022. – V. 62. – P.1291 -1299.</p> <p>10.Kuchinskaya T.S., Mamian L.G., <i>Kniazeva M.I.</i> Hydrodeoxygenation of Diphenyl Ether over an In Situ NiMoS Catalyst. <i>Petroleum Chemistry</i>. – 2021. – V. 61. – P. 1124 -1130.</p> <p>11.Serdyukov S.I., <i>Kniazeva M.I.</i>, Sizova I.A., Zubavichus Y.V., Dorovatovskii P.V., Maximov, A.L. A new precursor for synthesis of nickel-tungsten sulfide aromatic hydrogenation catalyst // <i>Molecular Catalysis</i>. – 2021. – V. 502. – ID. 111357</p> <p>12.SamoiloV V., <i>Kniazeva M.</i>, Kuchinskaya T., Foss L., Borisov D., Yakubov M., Maximov A. Non-Porous Sulfonic Acid Catalysts Derived from Vacuum Residue Asphaltenes for Glycerol Valorization via Ketalization with Acetone // <i>Catalysts</i>. – 2021. – V. 11. – ID. 776.</p> <p>13.Kuchinskaya T., <i>Kniazeva M.</i> SamoiloV V., Maximov A. In Situ Generated Nanosized Sulfide Ni-W Catalysts Based on Zeolite for the Hydrocracking of the Pyrolysis Fuel Oil into the BTX Fraction // <i>Catalysts</i>. – 2020. – V. 10. – ID. 1152.</p>
<p>Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?</p>		<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?</p>		<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем соисполнителем?</p>		<p>Не являюсь</p>

Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории №4 «Химии углеводов» ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Князева Мария Игоревна

М.И. Князева
17 сентября 2024 г.

Подпись Князевой М.И. удостоверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН
д.х.н., доцент



Ю.В. Костина

Костина Юлия Вадимовна

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

к.х.н. Князевой Марии Игоревны на диссертационную работу
Ботина Андрея Арсеньевича «Реакционно-адсорбционное обессеривание бензина
каталитического крекинга на биметаллических Ni-Zn нанесенных системах»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.12. Нефтехимия

Диссертационная работа Ботина А.А. посвящена исследованию современной технологии реакционно-адсорбционного обессеривания углеводородного сырья и, в первую очередь, изучению закономерностей процесса и влиянию характеристик адсорбентов на их селективность в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования.

Бензин каталитического крекинга является одним из основных составляющих товарного бензина, и при этом главным источником серы в его составе. Современные технологии обессеривания, связанные с фракционированием бензина каталитического крекинга, позволяют довести массовую долю серы до требуемых показателей, но приводят к потере октанового числа до 4-5 пунктов в тяжелой части, и до 2-3 пунктов для смесового продукта за счет гидрирования олефинов. Разработка технологии и подбор оптимальных параметров, которые позволят снизить эти потери, даст возможность значительно оптимизировать процесс производства товарных бензинов. Таким образом, *актуальность темы* данного исследования не вызывает сомнения.

Структура диссертации. Работа построена традиционно, включает введение, литературный обзор, раздел «Объекты и методы исследования», главы, посвященные решению основных поставленных задач. Во **введении** обоснована актуальность работы, отмечена степень разработанности темы исследования, сформулирована цель работы и задачи, которые необходимо решить для ее достижения, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлена методология и методы исследования, отмечены выносимые на защиту положения, указана апробация работы и отмечен личный вклад соискателя в ее выполнение. Общий объем работы составляет 119 страниц, работа содержит 53 рисунка и 20 таблиц. Библиографический список насчитывает 137 источников.

Глава 1 (Литературный обзор) включает 5 разделов, в которых рассмотрены как классические технологии гидрообессеривания, так и технологии реакционной адсорбции. Особое внимание уделяется особенностям обессеривания бензина каталитического крекинга и закономерностям влияния состава, текстурных характеристик и морфологии активной фазы адсорбентов на селективность процесса. В завершении главы приведено заключение. Следует отметить, что автором подготовлен объемный и информативный обзор

литературы по теме исследования. Выбор объектов исследования, постановка задач, выбор путей их решения убедительно обоснованы и подкреплены информацией из авторитетных литературных источников.

Глава 2 (Объекты и методы исследования) включает 3 раздела, в которых приведены методики синтеза адсорбционно-каталитических систем, методики их исследований и обработки экспериментальных данных. Кроме того, описаны условия испытаний адсорбентов в процессе селективного обессеривания, представлены характеристики сырья и способы исследования продуктов его конверсии.

Глава 3 содержит 3 раздела и посвящена подбору оптимальных условий состава адсорбента и его работы, исследованию физико-химических характеристик полученных адсорбционно-каталитических систем и результатам их испытаний в обессеривании модельного сырья с построением зависимостей структура-свойство. Отмечены установленные ранее неизвестные зависимости селективности от размера частиц никеля для адсорбентов, а также получены результаты по каталитической активности рассматриваемых систем в сульфидном состоянии.

Глава 4 состоит из 2 разделов и включает описание испытаний лучших адсорбентов на реальном бензине каталитического крекинга и исследований по регенерационной устойчивости адсорбентов. Показана возможность применения синтезированных адсорбентов в реальных условиях и оценена их устойчивость в циклах «испытание-регенерация». Рассчитан материальный баланс процесса реакционно-адсорбционного обессеривания БКК в расчете на 1 кг адсорбента, признанного оптимальным, а также оценена его себестоимость.

В конце глав 3 и 4 автор приводит выводы по полученным результатам.

Можно заключить, что диссертационная работа логично построена, аргументация автора понятна и убедительна. Все заключения и выводы автора основаны на экспериментальном материале значительного объема и хорошего качества, полученном разнообразными современными методами. Наряду с синтетическими и каталитическими экспериментами в диссертации применяется представительный набор современных физико-химических методов. Каждое заключение опирается на экспериментальные данные, критически осмысливается с привлечением информации из современных литературных источников, формулируется в логике причинно-следственных связей. Следовательно, есть все основания для вывода о **достоверности и надежности результатов** работы Ботина А.А. и **обоснованности** сделанных им заключений и выводов.

Все указанные **результаты новы**, опираются на собственные экспериментальные данные, анализ, интерпретацию автора диссертационной работы:

- впервые показано, что Ni-(Zn) адсорбционно-каталитические системы, нанесенные на SiO₂, обеспечивают более высокий селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования как модельного, так и реального высокосернистого бензина каталитического крекинга, чем образцы, нанесенные на Al₂O₃, с той же поверхностной концентрацией атомов никеля;
- впервые установлен «размерный эффект» в селективном реакционно-адсорбционном обессеривании модельного сырья, содержащего тиофен и гексен-1, установлено, что увеличение размера частиц никеля на поверхности нанесенных на Al₂O₃ и SiO₂ сорбентов приводит к возрастанию селективного фактора в обессеривании тиофена по отношению к гидрированию гексена-1;
- впервые показано, что присутствие в составе Ni/ZnO-SiO₂ адсорбционно-каталитических систем химически не связанного с носителем оксида цинка за счет его взаимодействия с частицами никеля приводит к значительному снижению гидрирующей активности и увеличению селективного фактора процесса реакционно-адсорбционного обессеривания модельного бензина каталитического крекинга, содержащего тиофен и гексен-1;
- впервые выявлено, что селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования для Ni/ZnO-SiO₂(Al₂O₃) композитов, при переходе между реакционно-адсорбционным и каталитическим режимом снижается, в отличие от систем, не содержащих цинк. Установлено, что никель-цинковое взаимодействие препятствует сульфидированию никеля, вследствие чего гидрирующая функция материала снижается в меньшей степени и селективный фактор не увеличивается;
- впервые установлен высокий селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования для Ni-(Zn) систем, нанесенных на оксид кремния SBA-15, характеризующийся упорядоченной мезопористой структурой, в реакциях реакционно-адсорбционного и каталитического обессеривания тиофена в присутствии гексена-1.

К наиболее *значимым для теории и практики* нефтехимии можно отнести следующие полученные в работе Ботина А.А. результаты:

- углублено понимание механизма селективного реакционно-адсорбционного обессеривания бензина каталитического крекинга, полученные результаты могут быть использованы для направленного синтеза адсорбционно-каталитических систем с заданными характеристиками;
- установлены закономерности, определяющие основные способы управления селективностью процесса реакционно-адсорбционного обессеривания, полученные в результате выполнения работы зависимости состава Ni-Zn-систем и реакционно-

адсорбционных и каталитических характеристик могут быть использованы при разработке способов синтеза и первичной активации металлических и сульфидных катализаторов гидропереработки олефинсодержащего высокосернистого углеводородного сырья;

- предложен способ и порядок синтеза высокоактивной и селективной Ni/ZnO-SiO₂ адсорбционно-каталитической системы для селективного обессеривания высокосернистого бензина каталитического крекинга;

- подобраны режимы процесса двухстадийного реакционно-адсорбционного обессеривания бензина каталитического крекинга, которые позволяют получить низкосернистый бензин каталитического крекинга с массовой долей серы менее 20 ppm, при этом октановое число по исследовательскому методу сохраняется на высоком уровне и показатель превышает достигаемый при применении классических технологий.

Необходимо отметить, что способ приготовления разработанного адсорбента является относительно простым, не требует использования сложного оборудования и включает в себя только классические стадии пропитки по влагоемкости. Это упрощает схему производства разработанной системы относительно описанных аналогов, которые получают методом соосаждения из многокомпонентных растворов прекурсоров.

Полученные Ботиным А.А. научные *результаты имеют существенное значение* для катализа, нефтехимии, каталитической и нефтеперерабатывающей промышленности и могут быть использованы в профильных научно-исследовательских, проектных и учебных организациях.

Апробация результатов исследований.

Основные научные результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях (7 тезисов докладов), опубликованы в рецензируемых научных изданиях категории К1 (3 статьи).

Стиль, язык и форма изложения не вызывают нареканий, кроме некоторых случаев опечаток и неудачно подобранных формулировок. Автореферат диссертации и публикации автора полностью отражают содержание и заключение, представленные в диссертационной работе.

Однако, несмотря на общее положительное впечатление о работе, к ней имеется ряд **вопросов и замечаний:**

1. Не вполне ясно (раздел 2.1) в каком виде были получены и затем загружены в реактор (раздел 2.3) образцы адсорбентов. Образцы представляли собой порошки или их каким-то образом формовали?
2. В работе используется носитель SBA-15. Располагаете ли вы данными сканирующей электронной микроскопии, на основании которых можно определить морфологию и

размер частиц данного материала? Известно, что в зависимости от методики получения SBA-15 формируются частицы различной формы и размера, что в дальнейшем может оказывать влияние на морфологию формируемых частиц никеля.

3. На рис. 3.9 приведено распределения пор по размеру для образцов 6-Ni/SBA-15 и 6-Ni/(ZnO)-SBA-15 адсорбционно-каталитических систем. Почему максимумы на кривых распределения практически совпадают, несмотря на то, что в составе образца 6-Ni/(ZnO)-SBA-15 присутствует значительное количество оксида цинка?
4. Почему фазовый состав образцов исследовали после их восстановления именно при 400°C, если положение максимумов на кривых ТПВ образцов разного состава (рис. 3.10) отличалось?
5. В подписи к таблице 3.5, вероятно, допущена ошибка – тут имеется в виду не бимодальное распределение пор, а бимодальное распределение по размеру частиц никеля.
6. В работе используются две формы оксида алюминия (γ и δ). При одинаковой поверхностной концентрации никеля доля металлического никеля (таблица 3.5 диссертации) и емкость по сере (таблица 3.8 диссертации) для систем с поверхностной концентрацией 6 ат/нм² отличается почти в два раза. Чем объясняется данный эффект?
7. Интересно было бы оценить равномерность распределения никеля и цинка (в составе оксида) по поверхности модифицированных подложек. Не регистрировали ли для каких-либо образцов элементные карты поверхности?
8. Не всегда из представленных экспериментальных зависимостей ясно, на каких образцах именно они получены, например, рис. 3.19, какая модификация окиси алюминия тут имеется в виду?
9. В таблице 4.2 представлены данные по содержанию углерода и серы в отработанных образцах, оценивали ли содержание никеля? Да, в таблице 4.3 отмечено, что меняется доля металлического никеля на поверхности, а какова общая концентрация никеля в отработанных образцах?

Отмеченные замечания несколько не снижают общей высокой оценки диссертационной работы, частично носят рекомендательный характер.

Работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.12. Нефтехимия (химические науки), пунктам направлений исследования: 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», п. 4

«Комплексная переработка нефти и природного газа: производство жидких топлив, масел, мономеров, синтез газа, полупродуктов и продуктов технического назначения (растворители, поверхностно-активные вещества, синтетические присадки и др.)».

Заключение

По объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленной задачи, новизне, достоверности и научной обоснованности результатов и выводов диссертационная работа Ботина Андрея Арсеньевича «Реакционно-адсорбционное обессеривание бензина каталитического крекинга на биметаллических Ni-Zn нанесенных системах» соответствует критериям, установленным для диссертаций на соискание степени кандидата наук. Работа является завершенным научным исследованием, в котором содержится решение научной задачи – разработки высокоселективных сорбентов для обессеривания бензина каталитического крекинга, имеющей важное значение для развития соответствующей области знания.

Диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п. 9-14 действующего «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., с учетом изменений и дополнений), а ее автор - **Ботин Андрей Арсеньевич** - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Старший научный сотрудник
лаборатории №4 Химии углеводородов ИНХС РАН
Кандидат химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ)

Князева Мария Игоревна

knyazeva@ips.ac.ru, тел. (495)647-59-27 (доб. 125)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)*

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, дом 29

Электронная почта: tips@ips.ac.ru

Web-страница: <http://www.ips.ac.ru/>

Подпись

с.н.с., к.х.н. М.И. Князевой заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН, д.х.н., доцент



[Handwritten signature]

28.10.2024 г.

Ю.В. Костина