

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, Максимов Николай Михайлович, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» 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.

Доктор химических наук, доцент, профессор
кафедры «Химическая технология
переработки нефти и газа» ФГБОУ ВО
«СамГТУ»

Максимов Николай Михайлович

17.09.2024

Подпись Максимова Н.М.

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамГТУ»
д.т.н., доцент



Малиновская Юлия Александровна

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.	Максимов Николай Михайлович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук 1.4.12 – Нефтехимия
Ученое звание	Доцент
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО «СамГТУ»
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»
Почтовый индекс, адрес организации	443100, Самарская область, город Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244
Веб-сайт	https://samgtu.ru/
Телефон	8 (846) 242-35-80
Адрес электронной почты	maximovnm@mail.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Докучаев И.С., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Исследование превращения модельных компонентов нефтяного сырья в условиях крекинга на регенерированном катализаторе гидроочистки // Химия в интересах устойчивого развития. – 2024. – Т.32. – № 1. – С.24-31. 2. Солманов П.С., Максимов Н.М., Докучаев И.С., Тыщенко В.А. Разработка катализаторов гидроочистки, устойчивых к дезактивации // Научный журнал Российского газового общества. – 2024. – № 2(44). – С.88-96. 3. Докучаев И.С., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Исследование каталитических свойств регенерированного отработанного катализатора гидроочистки в условиях крекинга модельных систем // Международный научно-исследовательский журнал. – 2024. – № S5(143). – Порядковый номер.2. 4. Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Тыщенко В.А. Исследование кинетических особенностей

	<p>реакций гидродесульфуризации, гидродеазотирования и гидрирования соединений тяжелого нефтяного сырья на сульфидных $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ катализаторах гидроочистки // Кинетика и катализ. – 2023. – Т.64. – № 2. – С.189-202.</p> <p>5. Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Томина Н.Н., Еремина Ю.В., Тыщенко В.А. Кинетические исследования реакций гидродеазотирования смешанного сырья установки каталитического крекинга // Химия и технология топлив и масел. – 2022. — № 1 (629). – С.24-28.</p> <p>6. Moiseev A.V., Maximov N.M., Solmanov P.S., Verevkin S.P., Tyshchenko V.A. Investigation of dibenzothiophene, dimethyldisulfide, quinoline and naphthalene reactions under hydrotreating conditions in the presence of $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ catalysts. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2022. – V. 135 – P. 927-936.</p> <p>7. Maximov N.M., Moiseev A.V., Solmanov P.S., Tomina N.N., Zanozina I.I., Pimerzin A.A. Hydrodesulfurization reactions group kinetics of “vacuum gas oil–deasphalted vacuum residues–heavy coker gasoil” feedstock in the presence of a $Ni_6-PMo_nW_{12-n}/\gamma-Al_2O_3$ catalysts. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2021. – V. 132 – № 2. – P. 877-892.</p> <p>8. Solmanov P.S., Maximov N.M., Tomina N.N., Zanozina I.I., Pimerzin A.A., Verevkin, S.P. NiMoW/P-Al_2O_3 four-component catalysts with different Mo:W molar ratios and P_2O_5 contents: the effect of the composition and active phase morphology on the catalytic activity //Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2020. – V. 129. – P. 253-264.</p> <p>9. Максимов Н.М., Зурнина А.А., Докучаев И.С., Солманов П.С., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Коптернармусов В.Б., Пимерзин А.А. Сравнительный анализ превращений модельных компонентов тяжелого нефтяного сырья в условиях крекинга в присутствии катализатора металлического и кислотного типов// Химия и технология топлив и масел. – 2020. – № 6 (622). – С.14-18.</p> <p>10. Солманов П.С., Максимов Н.М., Тимошкина В.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Влияние содержания фосфора в носителе четырехкомпонентных $NiMoW/P-Al_2O_3$-катализаторов гидроочистки на их гидродесульфуризирующую и гидрирующую активности // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 2. – С.194-199.</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</p>	<p>Не являюсь</p>

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук, доцента Максимова Николая Михайловича 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

Одним из ключевых направлений развития процессов нефтепереработки как в прошлом, так и в настоящее время, является улучшение не только эксплуатационных, но и экологических характеристик получаемых нефтепродуктов. Для углеводородных топлив основным экологическим параметром является массовая доля серы, в настоящий момент ограниченная до 10 ppm для автомобильных бензинов и дизельных топлив.

Диссертационная работа Ботина Андрея Арсеньевича посвящена исследованию нового процесса обессеривания компонентов автомобильных бензинов и изучению характеристик активных материалов – адсорбентов, применяемых в процессе реакционно-адсорбционного обессеривания. Данная тематика привлекает большое внимание в связи с ухудшением качества нефтяного сырья, в первую очередь за счет увеличения массовой доли серы. Даже самые современные процессы гидрообессеривания могут приводить к значительной потере октанового числа для бензинов с высоким содержанием олефинов, например, для бензина каталитического крекинга. Поэтому подбор и изучение процессов и материалов с высокой селективностью в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования, которым посвящена данная работа, безусловно являются актуальными задачами современной науки.

Целью представленной работы являлось исследование закономерностей химических реакций, протекающих при обессеривании бензина каталитического крекинга на Ni-Zn адсорбционно-каталитических системах, нанесенных на Al_2O_3 и SiO_2 носители, а также определение основных характеристик адсорбентов, влияющих на селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **основные задачи**:

– выбор металла с наибольшей обессеривающей активностью и ДС/ГИД селективным фактором среди Me/ZnO-SiO₂ (где Me – Ni, Cu, Co, Fe) адсорбционно-каталитических систем в реакциях обессеривания тиофена в присутствии гексена-1;

– исследование влияния природы носителя и присутствия оксида цинка на физико-химические свойства и эффективность Ni/(ZnO)-Sup (где носитель Sup – γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃,

SiO₂, SBA-15) адсорбционно-каталитических систем в обессеривании модельного сырья, содержащего тиофен и гексен-1;

– исследование влияния дисперсности частиц активной фазы на обессеривающую активность и ДС/ГИД селективный фактор Ni-Zn адсорбционно-каталитических систем, нанесенных на SiO₂ или Al₂O₃;

– сравнение реакционно-адсорбционной и каталитической активности и ДС/ГИД селективного фактора адсорбционно-каталитических систем для изучения закономерностей процесса осернения Ni-Zn сорбентов и оценки возможности применения осерненных систем в качестве катализаторов селективного обессеривания БКК;

– испытание лучших синтезированных адсорбционно-каталитических систем в процессе реакционно-адсорбционного обессеривания реального сырья – высокосернистого БКК, подтверждение их эффективности и стабильности.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые показано, что Ni-(Zn) адсорбционно-каталитические системы, нанесенные на SiO₂, имеют 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: 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 показано, 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 безцинковых систем. Установлено, что никель-цинковое взаимодействие препятствует сульфидированию никеля, вследствие чего гидрирующая функция сорбента 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 мезоструктурированный оксид кремния SBA-15 в реакциях реакционно-адсорбционного и каталитического обессеривания тиофена в присутствии гексена-1.

Установленные характеристики и зависимости улучшили понимание механизмов селективного обессеривания на Ni и Ni-Zn системах и позволяют проводить направленный синтез адсорбционно-каталитических систем с заданными характеристиками. Результаты работы могут быть применены для создания новой технологии реакционно-адсорбционного обессеривания бензина каталитического крекинга и других вторичных нефтепродуктов, а также для улучшения характеристик катализаторов других процессов, что позволяет судить о **практической значимости** проведенного исследования.

Структура диссертации представлена введением, обзором литературы, объектами и методами исследования, обсуждением их результатов и выводами.

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

В первой главе представлен литературный обзор, посвященный современным способам обессеривания бензиновых фракций различного происхождения с акцентом на процесс реакционно-адсорбционного обессеривания. Литературный обзор достаточно детален, напрямую посвящен теме исследования, логично структурирован и дает достаточное представление об исследуемом процессе.

Во второй главе диссертации описаны методики приготовления, исследования и испытания адсорбционно-каталитических систем для процесса реакционной адсорбции. Задействованы современные взаимодополняющие инструментальные методы анализа, поэтому полученные экспериментальные результаты можно считать **полностью достоверными**.

В третьей главе диссертации рассмотрены результаты исследования характеристик адсорбционно-каталитических систем, а также описаны исследования их активности и селективности, определенные на модельном сырье. Получены основные зависимости между составом и свойствами адсорбентов и характеристиками процесса обессеривания. Показано влияние состава носителя и адсорбента на селективность реакционно-адсорбционного обессеривания.

В четвертой главе диссертации активность и селективность адсорбентов подтверждена испытаниями на реальном сырье. Показана возможность окислительной регенерации и повторного использования адсорбентов, оценены возможности применения технологии.

Заключение работы, сделанное по итогам проведенных исследований, в достаточной мере отражает содержание и результаты выполненной работы.

Высокая **степень обоснованности** выводов подтверждается как полнотой исследования всех аспектов рассматриваемого процесса, так и согласованностью полученных результатов с известными научными представлениями рассматриваемой и смежных областей знания.

Степень достоверности результатов, полученных автором в ходе выполнения диссертационного исследования, подтверждена большим объемом последовательных экспериментальных исследований, воспроизводимостью полученных результатов, применением современных, взаимодополняемых и надежных инструментальных методов анализа, отсутствием противоречий между результатами физико-химических исследований разными методами и испытаниями как на модельном сырье, так и реальном бензине каталитического крекинга.

Вместе с тем к работе имеется ряд **замечаний и вопросов**:

1. На стр. 8 автореферата автор указывает: «Эффективность избранных образцов была подтверждена в процессе обессеривания тяжелой фракции БКК с интервалами выкипания 66-202 °С, массовой долей серы 944 ppm, массовой долей олефинов 16,44 %, низким содержанием сопряженных диеновых углеводородов (менее 0,5 % мас.) и октановым числом по исследовательскому методу (ИОЧ) 92,1 п., определенным на основании хроматографических данных». Необходимо указать название программно-аппаратного комплекса, на котором производился расчет октанового числа.

2. На стр. 47 диссертации автор указывает: «Стадия РАДС, соответствующая началу эксперимента, характеризовалась высоким уровнем конверсий и отсутствием сероводорода в продуктовой смеси, который определялся с помощью индикаторных трубок». Необходимо указать марку индикаторных трубок.

3. На стр. 49 диссертации (стр. 10 автореферата) указано, что для регенерации автор использовал температуры 450-600 °С. Не наблюдалось ли при температурах 550-600 °С формирование шпинелей при взаимодействии Zn и Ni с алюмооксидным носителем?

4. На стр. 58 диссертации автор указывает: «Увеличение массовой доли никеля, ожидаемо, приводит к снижению удельной площади поверхности и объема пор

адсорбционно-каталитической системы, однако средний диаметр пор для разных носителей меняется разнонаправлено». Кроме того, из таблицы 3.3 диссертации (табл. 2 автореферата) замечен рост среднего диаметра пор в образцах серии $n\text{-Ni/ZnO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при увеличении содержания активного компонента. Необходимо объяснить причины данного явления.

5. На стр. 20 автореферата автор указывает: «Первая и вторая *in situ* регенерации позволяют восстановить активность адсорбента практически до первоначального уровня, а ДС/ГИД селективный фактор после первой регенерации превышает исходный». Чем автор объясняет повышение селективного фактора после первой регенерации?

6. На стр.99 диссертации (стр. 22 автореферата) сумма по продуктам синтеза в материальном балансе равна не 100,87, а 100,88%.

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы, **которая является законченным научным исследованием.**

Диссертация написана грамотным языком, характерным для научно-технических работ. Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации. По теме диссертации опубликованы 3 статьи в российских и международных журналах, результаты были представлены на 7 конференциях различного уровня.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.12. Нефтехимия по 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.» и 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.).».

Полученные результаты обладают значительным теоретическим и практическим интересом, что позволяет рекомендовать их к использованию научными организациями и предприятиями, занимающимися исследованиями, разработками и дальнейшим внедрением новых технологий селективного обессеривания углеводородного сырья.

Диссертация Ботина Андрея Арсеньевича «Реакционно-адсорбционное обессеривание бензина каталитического крекинга на биметаллических Ni-Zn нанесенных системах» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи исследования закономерностей химических реакций,

протекающих при обессеривании бензина каталитического крекинга на Ni-Zn адсорбционно-каталитических системах, имеющей важное значение для развития соответствующих областей знания.

Учитывая актуальность, объем и достоверность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, считаю, что представленная диссертационная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и критериям, изложенным в п.п 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор Ботин Андрей Арсеньевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент,



Максимов Николай Михайлович

Доктор химических наук, доцент, профессор
кафедры «Химическая технология
переработки нефти и газа» ФГБОУ ВО
«СамГТУ»

25.10.2024

Подпись Максимова Н.М. удостоверяю

Ученый секретарь
ФГБОУ ВО «СамГТУ»
д.т.н., доцент



Малиновская Юлия Александровна