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 Юсовского Алексея Вячеславовича на тему «Гидродеароматизация вторичных среднедистиллятных фракций на высокопроцентных $NiMo/Al_2O_3$ катализаторах» 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-dissertaczionnyix-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. удостоверяю

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

Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Юсовского Алексея Вячеславовича «Гидродеароматизация вторичных среднедистиллятных фракций на высокопроцентных $NiMo/Al_2O_3$ катализаторах» 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)	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

	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. 5. Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Томина Н.Н., Еремина Ю.В., Тыщенков В.А. Кинетические исследования реакций гидродеазотирования смесевого сырья установки каталитического крекинга // Химия и технология топлив и масел. – 2022. — № 1 (629). – С.24-28. 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. 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–$PMonW12-n/\gamma$-Al_2O_3 catalysts. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2021. – V. 132 – № 2. – P. 877-892. 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. 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. 10. Солманов П.С., Максимов Н.М., Тимошкина В.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Влияние содержания фосфора в носителе четырехкомпонентных NiMoW/P-Al2O3-катализаторов гидроочистки на их гидродесульфуризующую и гидрирующую активности // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 2. – С.194-199.
Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает	Не являюсь

соискатель ученой степени, его научный руководитель?	
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?	Не являюсь
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

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. удостоверяю

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

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук, доцента Максимова Николая Михайловича на диссертационную работу Юсовского Алексея Вячеславовича «Гидродеароматизация вторичных среднедистиллятных фракций на высокопроцентных $NiMo/Al_2O_3$ катализаторах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – Нефтехимия

Современные моторные топлива должны быть не только эффективны в эксплуатации, но и экологически безопасны. В частности, дизельное топливо (ДТ), помимо практического отсутствия серы должно содержать как можно меньше полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Так, актуальные нормативные документы допускают содержание ПАУ в топливе на уровне не более 8 % масс. В некоторых странах эта величина находится на аналогичном или меньшем уровне, вплоть до 1,5-2,0% масс.

Одновременно с ужесточением экологических требований перед нефтеперерабатывающими предприятиями Российской Федерации стоит задача увеличения глубины переработки нефти, а также переработки более тяжелых видов сырья, что приводит к вовлечению в производство дизельного топлива средних дистиллятов с более высоким содержанием гетероатомных и полициклических соединений. Наиболее перспективным и экономичным подходом к сохранению качества товарного дизельного топлива в таких условиях является использование гидрогенизационных процессов на современных высокоактивных катализаторах.

Активная фаза импортных катализаторов процесса гидродеароматизации в большинстве случае представлена драгоценными металлами, нанесенными на бифункциональный носитель. Создание альтернативных каталитических систем на основе смешанных сульфидов переходных металлов, не имеющих в составе дорогостоящих компонентов позволит существенно снизить затраты на катализатор, увеличить объемы производимого высококачественного дизельного топлива, а также повысить эффективность его производства.

Целью представленной работы является исследование процесса глубокой гидродеароматизации вторичных среднедистиллятных нефтяных фракций на высокопроцентных $NiMo/Al_2O_3$ катализаторах для получения улучшенных компонентов дизельного топлива и маловязкой углеводородной основы буровых растворов, а также разработка научных основ промышленного способа приготовления разработанного катализатора.

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

1. Исследование влияния поверхностной концентрации Mo на морфологию и состав нанесенных частиц активной фазы, а также каталитическую активность $NiMo/Al_2O_3$ катализаторов, полученных путем однократной пропитки носителя совместным раствором цитрата никеля, диэтиленгликоля и PMo-гетерополианионов, в процессе гидродеароматизации вторичных среднедистиллятных фракций (содержание ароматических углеводородов – 75.1 % масс., йодное число – 21.2 г I_2/100 г);

2. Исследование влияния текстурных характеристик алюмооксидного носителя высокопроцентных $NiMo/Al_2O_3$ катализаторов на их физико-химические свойства и каталитическую активность в процессе гидродеароматизации вторичных среднедистиллятных фракций;

3. Проведение сравнительных испытаний в процессах гидроочистки и гидродеароматизации наиболее эффективного лабораторного $NiMo/Al_2O_3$ образца с промышленными референсами: катализатором НВС-А и высокопроцентным импортным катализатором гидроочистки;

4. Определение условий получения компонентов дизельного топлива и маловязкой углеводородной основы для буровых растворов с применением разработанного катализатора;

5. Разработка научных основ промышленного способа приготовления $NiMo/Al_2O_3$ катализатора гидродеароматизации вторичных среднедистиллятных фракций.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые исследованы закономерности влияния поверхностного состава $(Ni)MoS_2$ частиц и их дисперсности на активность $NiMo/Al_2O_3$ катализаторов, полученных путем однократной пропитки носителя совместным раствором цитрата никеля, диэтиленгликоля и PMo-гетерополианионов в реакциях гидрирования ароматических углеводородов и гидрообессеривания процесса гидродеароматизации вторичных среднедистиллятных фракций.

Впервые изучены закономерности влияния концентрации пропиточного раствора (0.37 – 0.59 г MoO_3/мл), содержащего PMo-гетерополианионы, цитрат никеля и диэтиленгликоль на состав и морфологию частиц активной фазы, получаемых $NiMo/Al_2O_3$ катализаторов и их каталитические свойства в процессе гидродеароматизации вторичных среднедистиллятных фракций.

Впервые предложен способ приготовления высокопроцентного нанесенного $NiMo/Al_2O_3$ катализатора гидродеароматизации с применением пропиточного раствора,

содержащего PMo-гетерополианионы, цитрат никеля и диэтиленгликоль, который позволяет в одностадийном процессе при давлении 20 МПа и ОСПС 0.5 $ч^{-1}$ получать из 100% вторичных среднедистиллятных фракций с содержанием ароматических углеводородов 75.1 % масс. и йодным числом 21.2 г I_2/100 г гидрогенизат с общим содержанием ароматических углеводородов менее 3.0 % масс.

Впервые показаны способы одно- и двухстадийной глубокой гидропереработки смеси вторичных среднедистиллятных фракций на разработанном высокопроцентном $NiMo/Al_2O_3$ катализаторе с целью получения улучшенных компонентов дизельного топлива и маловязкой углеводородной основы для буровых растворов, содержащих менее 0.5 % масс. ароматических углеводородов.

Таким образом, использованные в работе подходы к управлению свойствами $NiMo/Al_2O_3$ катализаторов гидродеароматизации могут быть использованы при разработке и оптимизации катализаторов гидродеароматизации на основе сульфидов переходных металлов, а также технологий их применения для глубокой гидродеароматизации вторичных среднедистиллятных фракций

Исследование процесса гидродеароматизации вторичных среднедистиллятных фракций на высокопроцентных $NiMo/Al_2O_3$ катализаторахпозволит определить способы управления свойствами $NiMo/Al_2O_3$ катализаторов гидродеароматизации, которые могут быть использованы при разработке и оптимизации катализаторов гидродеароматизации на основе сульфидов переходных металлов, и технологий их применения для глубокой гидродеароматизации вторичных среднедистиллятных фракций, гидрогенизационная переработка которых осложнена крайне высоким содержанием ароматических и непредельных соединений, что определяет **практическую значимость** диссертационной работы Юсовского А.В.

Структура диссертации является стандартной и состоит из следующих глав: введения, литературного обзора, раздела, посвященного объектам и методам исследования, двух глав с результатами исследований, заключения и списка литературы. Отдельно стоит отметить наличие акта об использовании результатов кандидатской диссертации, представленного в Приложении 1.

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 главе 1 представлен литературный обзор, в котором приведены современные требования к дизельным топливам и МУОБР, описаны основные свойства вторичных средних дистиллятов и сложности, возникающие при их переработке. Обобщены данные отечественной изарубежной литературы по развитию и современному состоянию технологий гидродеароматизации среднедистиллятных фракций. Рассмотрен химизм процесса и применяемые катализаторы. Обсуждена целесообразность исследования Ni-Mo-(W) композиций, нанесенных на пористый носитель, приготовленных из гетерополисоединений и хелатных комплексов активныхметаллов.Подробно рассмотрены структура и свойства NiMoS активной фазыкатализаторов, а также способы повышения активности данных катализаторовза счет применения при синтезе альтернативных прекурсоров,модифицирующих органических добавок и хелатирующих агентов.

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

В главе 3включающей два раздела, изложены исследования влияния состава $NiMo/Al_2O_3$ катализаторов гидродеароматизации на их физико-химические и каталитические свойства.

В главе 4 представлены результаты проведения сравнительных испытаний лучшего из синтезированных образцов с промышленными референсами, оценки возможности получения на разработанном катализаторе компонентов дизельного топлива и маловязкой углеводородной основы буровых растворов, а также разработки научных основ промышленного способа приготовления $NiMo/Al_2O_3$ катализатора гидродеароматизации предложенного состава.

Заключение работы, включающее основные выводы, соответствует 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, подтверждена большим объемом и повторяемостью экспериментальных исследований, выполненных на современном и высокотехнологичном аналитическом и лабораторном оборудовании, а также пилотных установках, дополняющих друг друга. Экспериментальные исследования проводились в соответствии с общепринятыми стандартами и требованиями нормативно-технической документации.

По тематике, методам исследования, полученным научным результатам рассматриваемая диссертация **соответствует** паспорту специальности 1.4.12 – «Нефтехимия», отрасль наук – химические науки: пункт 2 – «Термические,

каталитические и плазмохимические превращения углеводородов нефти. Разработка научных основ процессов синтеза, изучения механизмов реакции, роли гетерогенных компонентов нефти в превращениях углеводородов. Разработка катализаторов» и пункт 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.).».

В качестве **замечаний** можно отметить следующее:

1. Необходимо пояснить на основании каких данных автор принимает кинетическую модель псевдопервого порядка в процессе гидродесульфуризации дизельной фракции;
2. Автор указывает «С помощью регуляторов расхода газов поз. РРГ-2 и поз. РРГ-3 содержание водорода в рециркулирующем потоке ВСГ поддерживается на уровне 99 %». Как контролировалась концентрация водорода?
3. «Внесение пропиточного раствора привело к уменьшению удельной площади поверхности и объема пор, пропорционально количеству осажденных компонентов, и, таким образом, указывает на то, что во время приготовления катализатора и его последующего сульфидирования не происходило чрезмерных химических превращений.». Что автор подразумевает под «чрезмерными химическими превращениями»?
4. . Присутствует повтор части абзаца. Автор сначала указывает: «После пропитки по влагоемкости катализатор сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 12 ч, затем при 120°С – 5 ч (ступенчатый подъем температуры) [163, 164]». Затем указывает: «После пропитки влажный катализатор провяливали на воздухе при комнатной температуре в течение 12 ч. Провяленный катализатор подвергали сушке в режиме ступенчатого подъема температуры до 120°С до полного прекращения выделения паров воды (не менее 6 ч)». Необходимо пояснить, сколько по времени сушили катализатор «5 часов» или «не менее 6 часов».
5. Чем обусловлено отличие в два раза эффективного диаметра пор образца носитля Al-0.75 и, как следствие, приготовленного на его основе образца 5-NiMo/Al-0.75 от остальных носителей и катализаторов? Каким образом показано отсутствие диффузионных ограничений для остальных образцов? Могла ли максимальная активность данного образца катализатора быть

обусловлена максимальным эффективным диаметром пор (например, за счет отсутствия капиллярной конденсации при давлении 10 МПа)?

6. Испытания на стабильность по времени обычно существенно превосходят 100 часов, необходимо пояснить обоснование выбора продолжительности испытаний на стабильность.
7. По тексту встречаются незначительные технические ошибки и неудачные термины:

   - стр. 22. «полиароматических соединений», речь идет о полициклических ароматических соединениях;
   - стр. 22. «расщепление кольца», речь идет о раскрытии кольца;
   - стр. 55. в остатке сульфата не указан заряд аниона. Указано SO_4, должно быть SO_4^{2-};
   - стр. 112. пропущена таблица с номером 4.6.

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

Автореферат и имеющиеся публикации полностью соответствуют материалам диссертации, которые опубликованы в 3-х высокорейтинговых рецензируемых журналах, входящих в системы цитирования WoS и Scopus, а также представлены на международных конференциях. С учетом результатов проведенной работы получены два патента на изобретения.

Полученные результаты обладают высокой теоретической и практической значимостью, что позволяет рекомендовать их к использованию научными организациями и предприятиями, занимающимися исследованиями, разработками и дальнейшим внедрением новых катализаторов гидрогенизационных процессов и технологий на их основе.

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 порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями на 25 января 2024),** предъявляемым к диссертациями на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Юсовский Алексей Вячеславович, заслуживает

присуждения 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