



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМПЕРАТРИЦЫ ЕКАТЕРИНЫ II»

01 ОКТ 2024

№ 9-0173

Заместителю директора
ИОХ РАН, д.х.н
ЕЛИСЕЕВУ О.Л.

г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, 119991

СОГЛАСИЕ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертации **Ботина Андрея Арсеньевича** на тему «Реакционно-адсорбционное обессеривание бензина каталитического крекинга на биметаллических Ni-Zn нанесенных системах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Рассмотрение диссертации Ботина Андрея Арсеньевича будет осуществляться в Научном центре «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов».

Информация об организации:

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II

Ведомственная принадлежность (учредитель)	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Кафедра (научное подразделение), осуществляющая подготовку отзыва	Научный центр «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов»
Почтовый адрес, местонахождение организации	199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д. 2
Веб-сайт	https://spmi.ru
Электронная почта	rectorat@spmi.ru
Телефон	8 (812) 328-82-00 8 (812) 328-89-36
Контактное лицо	Пягай Игорь Николаевич, научный руководитель, д.т.н., с.н.с.

Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II подтверждает согласие на публикацию предоставленных в настоящем заявлении данных об организации на федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», а также их хранение и использование в целях, связанных с обеспечением процедуры научной аттестации.

**Заместитель ректора - первый проректор
д.э.н., профессор**



Н.В. Пашкевич

Исполнитель:
Главный ученый секретарь Хлопонина В.С.
тел.: 8 (812) 328 82 81

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Ведомственная принадлежность (учредитель)	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Кафедра (научное подразделение), осуществляющая подготовку отзыва	Научный центр «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов»
Почтовый адрес, местонахождение организации	199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д. 2
Веб-сайт	https://spmi.ru
Электронная почта	rectorat@spmi.ru
Телефон	8 (812) 328-82-00 8 (812) 328-89-36
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	
1.	Pyagay, I. N. Synthesis of Linde Type A Zeolites Based on Silica Gel for Petrochemical Industry / I. N. Pyagay, Y.A. Svakhina, M. E. Titova, V.V. Miroshnichenko // International Journal of Engineering, Transactions A: Basics. – 2025. – V. 38. – № 1. – P. 46-53. – DOI 10.5829/IJE.2025.38.01A.05.

2.	Pyagay, I. N. Effect of Hydrogel Molar Composition on the Synthesis of LTA-type Zeolites in the Utilization of Technogenic Silica Gel / I. N. Pyagay, Y. A. Svakhina, M. E. Titova, V.V. Miroshnichenko, V. R. Dronova // Silicon. – 2024. – V. 16. – № 11. – P. 4811–4819. – DOI 10.1007/s12633-024-03053-1.
3.	Pyagay, I. N. Method for Decontamination of Toxic Aluminochrome Catalyst Sludge by Reduction of Hexavalent Chromium / I. N. Pyagay, O. S. Zubkova, M. A. Zubakina, V. M. Sizyakov // Inorganics. – 2023. – V. 11. – № 7. – P. 284. – DOI 10.3390/inorganics11070284.
4.	Svakhina, Y. A. Products of Apatite-Nepheline Ore Processing in the Synthesis of Low-Modulus Zeolites / Y. A. Svakhina, M. E. Titova, I. N. Pyagay // Indonesian Journal of Science and Technology. – 2023. – V. 8. – № 1. – P. 49–64. – DOI 10.17509/ijost.v8i1.51979.
5.	Спецов, Е. А. Особенности расчета фазового состава гидроксидов алюминия по данным термического анализа / Е. А. Спецов, Д. И. Артюшевский, Р. Р. Коноплин, В. М. Сизяков // Цветные металлы. – 2023. – № 5. – С. 37–44. – DOI 10.17580/tsm.2023.05.05.
6.	Pyagay, I. N. Production of Amorphous Silicon Dioxide Derived from Aluminum Fluoride Industrial Waste and Consideration of the Possibility of Its Use as Al ₂ O ₃ -SiO ₂ / I. N. Pyagay, A. A. Shaidulina, R. R. Konoplin, D. I. Artyushevskiy, E. A. Gorshneva, M. A. Sutyaginsky // Catalysts. – 2022. – Т. 12. – № 2. – С. 162. – DOI 10.3390/catal12020162.
7.	Коноплин, Р. Р. Идентификация фазового состава гидроксидалюминиевого сырья для производства усовершенствованных носителей катализаторов / Р. Р. Коноплин, Д. И. Артюшевский, И. Н. Пягай // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2021. – № 10. – С. 23–32.

Заместитель ректора - первый проректор
Д.Э.Н., профессор



Н.В. Пашкевич

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель ректора - первый проректор
федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский горный
университет императрицы Екатерины II»
д.э.н., профессор



Н.В. Пашкевич

«18» октября 2024 г.

О Т З Ы В

ведущей организации – федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» на диссертацию **Ботина Андрея Арсеньевича** на тему «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.

1. Актуальность темы диссертации

С учетом ужесточения экологических норм во всем мире возрастает потребность в ультранизкосернистых топливах, производство которых требует применения технологий глубокого обессеривания. Кроме того, углубление переработки нефти и использование нетрадиционных ресурсов усложняют процессы удаления серы. Наиболее распространенный метод - гидроочистка - постоянно совершенствуется, однако при обессеривании ресурсов вторичной переработки нефти время между регенерацией катализатора значительно сокращается.

Очистка бензина каталитического крекинга (БКК) представляет собой сложную задачу, так как данный продукт является основным источником сернистых соединений в современном бензине. Высокое

октановое число БКК было достигнуто благодаря высокому содержанию олефинов, что затрудняет гидроочистку из-за сопутствующего гидрирования олефинов. Для решения этой проблемы разрабатываются сложные и дорогие технологии, такие как фракционирование и отдельное облагораживание фракций БКК, многие из которых созданы за границей.

Альтернативным методом удаления сернистых соединений являются реакционно-адсорбционные процессы, которые продемонстрировали высокую эффективность в глубоких системах очистки газов и легких углеводородов. Данный подход позволяет получать углеводороды с содержанием серы менее 0,1 ppm при низком давлении. Направление разработки методов повышения селективности сорбентов в реакциях обессеривания имеет большой потенциал. В то время как исследования о влиянии характеристик сорбентов на их активность в удалении тиофеновых соединений достаточно обобщены, вопросы селективности по отношению к гидрированию остаются слабо охваченными.

2. Научная новизна диссертации

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.

Установлен «размерный эффект» в селективном реакционноадсорбционном 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.

Показано, что присутствие в составе Ni/ZnO-SiO₂ адсорбционнокаталитических 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.

Показано, что селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования для Ni/ZnO-SiO₂(Al₂O₃) композитов, при переходе 7 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.

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.

3. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их новизна

Результаты, представленные в данной работе, обладают высокой степенью надежности, что подтверждается большим количеством последовательных экспериментальных исследований, воспроизводимостью полученных данных, использованием современных, взаимодополняющих и надежных аналитических методов. Кроме того, не наблюдается противоречий между результатами физико-химических анализов, проведенных различными методами, а также испытаниями, выполненными как на модельном сырье, так и на реальном бензине, полученном в процессе каталитического крекинга.

Выносимые на защиту положения в достаточной степени обоснованы, поскольку были основаны на изучении влияния состава, способа получения, характеристик носителя и активной фазы на обессеривающую активность в обессеривании олефинсодержащего сырья.

Новизна синтезированных адсорбционно-каталитических систем в оксидной, восстановленной и отработанной формах подтверждена экспериментальными исследованиями с использованием современных инструментальных методов анализа, таких как низкотемпературная адсорбция азота, рентгеновская дифрактометрия, температурно-программируемое восстановление, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и просвечивающая электронная микроскопия. Модельные и реальные БКК, а также продукты реакций обессеривания анализировались с применением современных методов газовой хроматографии и рентгеновской флуоресценции.

4. Научные результаты, их ценность

Научные результаты работы заключаются в установлении влияния состава, текстурных характеристик носителя и свойств активной фазы на обессеривающую активность и ДС/ГИД селективный фактор адсорбционнокаталитических систем на реакционно-адсорбционной стадии и стадии катализа в процессе обессеривания модельного сырья, содержащего тиофен и гексен-1. Рассмотрено влияние природы активного металла на характеристики адсорбентов и проанализированы физико-химические характеристики никелевых сорбентов. Представлены результаты 11 испытаний на модельном сырье и показаны установленные закономерности «структура-свойство». При этом показана принципиальная возможность применения синтезированных адсорбентов для реальных условий. Результаты испытаний лучших адсорбционно-каталитических систем на образце высокосернистого реального БКК и исследований отработанных образцов адсорбентов показали их высокую эффективность. Результаты регенерации лучшего образца адсорбционнокаталитической

системы показали его высокую устойчивость при многократных циклах испытание-регенерация, при этом были подобраны условия и разработана принципиальная технологическая схема двухстадийного обессеривания для получения БКК с массовой долей серы менее 20 ppm.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, отвечающих требованиям Высшей аттестационной комиссии и 7 тезисах и материалах докладов конференций.

5. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Теоретическая значимость данной работы заключается в том, что результаты, полученные в процессе исследования, способствовали более глубокому пониманию механизма селективного реакционно-адсорбционного обессеривания бензина, полученного в результате каталитического крекинга. Эти результаты могут быть использованы для целенаправленного синтеза адсорбционно-каталитических систем с заданными свойствами. Выявленные закономерности определили ключевые методы управления селективностью процесса реакционно-адсорбционного обессеривания.

Зависимости, установленные в ходе работы между составом Ni-Zn систем и их реакционно-адсорбционными и каталитическими характеристиками, могут быть применены при разработке составов, методов синтеза и первичной активации металлических и сульфидных катализаторов для гидропереработки олефинсодержащего высокосернистого углеводородного сырья.

Практическая значимость работы заключается в предложенном методе и последовательности синтеза высокоактивной и селективной адсорбционно-каталитической системы Ni/ZnO-SiO₂, предназначенной для селективного обессеривания высокосернистого бензина.

6. Рекомендации по использованию результатов работы

Поскольку адсорбционно-каталитическая система 8-Ni/ZnO-SiO₂ проявила наилучшие характеристики при обессеривании как модельного, так и реального сырья была изучена возможность регенерации ее как адсорбента. Технологическая схема производства данного образца, включающая только последовательные стадии пропитки, сушки, прокаливания и может быть реализована на типовом оборудовании современных каталитических производств.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что адсорбент 8-Ni/ZnOSiO₂ является оптимальным из всех исследованных образцов с точки зрения активности и ДС/ГИД СФ, а подтвержденная регенерационная стабильность свидетельствует о возможности его эффективного применения для реакционноадсорбционного обессеривания бензина каталитического крекинга.

Результаты исследований рекомендуются для внедрения на предприятия нефтепереработки и нефтехимии, имеющих в своей структуре установки каталитического крекинга, на которых в качестве полупродукта выпускается бензин каталитического крекинга.

7. Замечания и вопросы по диссертации

1. В работе не представлена оценка показателей качества БКК после адсорбционно-каталитической переработки. Как данная переработка будет отражаться на физико-химические свойства готового бензина?
2. В каком режиме работает адсорбционно-каталитическая установка? Какой порядок реакции?
3. Каким образом обеспечивается удержание пропитанных реагентов на носителе при прохождении БКК?
4. На дифрактограммах уширение происходит за счет дисперсности или дефектности образцов?
5. Для чего в работе ставиться задача сохранения алкенов, ведь они ухудшают стабильности готового бензина?

Заключение

Диссертационная работа Ботина А.А. на тему «Реакционно-адсорбционное обессеривание бензина каталитического крекинга на биметаллических Ni-Zn нанесенных системах» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной под руководством д.х.н. Никульшина Павла Анатольевича, в которой содержится решение научной задачи определения закономерностей химических реакций, протекающих при обессеривании бензина каталитического крекинга на Ni-Zn адсорбционно-каталитических системах, имеющей важное значение для развития данной отрасли знания.

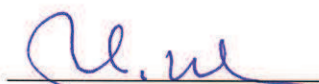
Работа соответствует п. 2 «Термические, каталитические и плазмохимические превращения углеводородов нефти. Разработка научных основ процессов синтеза, изучение механизмов реакций, роли гетероатомных компонентов нефти в превращениях углеводородов. Разработка катализаторов» и п. 4 «Комплексная переработка нефти и природного газа: производство жидких топлив, масел, мономеров, синтез газа, полупродуктов и продуктов технического назначения (растворители, поверхностно-активные вещества, синтетические присадки и др.)» паспорта специальности 1.4.12. Нефтехимия и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным пунктом 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, а ее автор, Ботин Андрей Арсеньевич, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация и отзыв были обсуждены и одобрены на заседании Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» (протокол № 19 от

«18» октября 2024 г.). Доклад Ботина А.А. на диссертацию был заслушан и обсужден. Отзыв составлен по результатам обсуждения диссертации.

Присутствовали на заседании – 14 человек. В голосовании приняло участие – 10 человек. Проголосовали: за 10, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Научный руководитель Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет Екатерины II», с.н.с., д.т.н.

 Пягай Игорь Николаевич

Секретарь заседания
Исполнительный директор
Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов», к.т.н.

 Рудко Вячеслав Алексеевич

«18» октября 2024 г.

Сведения о ведущей организации:

Полное наименование на русском языке: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

Сокращенное наименование на русском языке: Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II

Почтовый (фактический) адрес: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д. 2


Официальный сайт в сети Интернет: www.spmi.ru

E-mail: rektorat@spmi.ru

Контактный телефон: +7 (812) 328-82-00; +7 (812) 328-82-81



Подпись 
Завещаю:
начальник управления делопроизводства
и контроля документооборота

 Е.Р. Яновицкая
18.10.2024