

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.377.03 (Д 212.217.05),
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 13 сентября 2022 г. № 7

о присуждении Максимова Николаю Михайловичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Химические превращения компонентов тяжелых и остаточных нефтяных фракций и продуктов их деструктивной переработки в присутствии $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов» по специальности 1.4.12. Нефтехимия принята к защите 09.06.2022 г. (протокол заседания №2) диссертационным советом 24.2.377.03 (Д 212.217.05), созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Максимов Николай Михайлович, 3 сентября 1986 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Гидрогенолиз и гидрирование компонентов средних нефтяных дистиллятов в присутствии $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-XMo}_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов» защитил 08 ноября 2011 года в диссертационном совете Д 212.217.05, созданном на базе ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет» Министерства образования и науки РФ. Работает доцентом кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Научный консультант – Тыщенко Владимир Александрович, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Официальные оппоненты: **Ахметов Арслан Фаритович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; **Капустин Владимир Михайлович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Технология переработки нефти» ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»; **Смоликов Михаил Дмитриевич**, д.х.н., ведущий научный сотрудник Отдела каталитических процессов «Центра новых химических технологий» ФГБУН ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН» (Омский филиал), **дали положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация – **ООО «Объединенный центр исследований и разработок»**, г. Москва, в своем положительном заключении, подписанном Корнеевой Галиной Александровной, д.х.н., профессором, главным научным сотрудником и утвержденном генеральным директором, д.т.н. Рудяком Константином Борисовичем, указала, что практическая значимость работы заключается в получении массива данных о кинетических особенностях гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений и гидрирования полициклических ароматических углеводородов средних и тяжелых нефтяных дистиллятов, остаточного сырья и продуктов их деструктивной переработки на сульфидных катализаторах $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{X}=\text{B}, \text{Si}, \text{P}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Zn}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Ce}$). Полученные данные могут быть использованы при разработке катализаторов и технологий процессов глубокой гидроочистки нефтяных фракций.

Соискатель имеет 185 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 73, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 33 работы, 17 патентов РФ, 3 монографии, 20 работ опубликованы в трудах международных и всероссийских конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах. Суммарный объем опубликованного материала составляет 41.90 печатных листов, из них 12.27 печатных листа – **личный вклад автора.**

Основные работы, опубликованные в рецензируемых научных изданиях:

1. Solmanov P.S., Maximov N.M., Tomina N.N., Pimerzin A.A. Morphology and composition of NiMoW/P-Al₂O₃ systems based on the modified support with varied P₂O₅ content. Mendeleev Communications. 2018. V. 28. № 5. P. 562-564.

2. Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Томина Н.Н., Еремина Ю.В., Тыщенко В.А. Кинетические исследования реакций гидродеазотирования смесового сырья установки каталитического крекинга. Химия и технология топлив и масел. 2022. № 1 (629). С. 24-28.

3. 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 Ni₆PМо_nW_(12-n)/Al₂O₃ catalysts. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2022. V. 135. № 2. P. 1-10.

На диссертацию и автореферат поступило 9 положительных отзывов:

1. **Отзыв ведущей организации.** Замечания: 1) В выводах не приведены достигнутые количественные показатели каталитической активности исследуемых катализаторов; автор указывает лишь их качественные характеристики. 2) Чем обусловлен выбор температуры газофазного сульфидирования (500°C) для образцов в сериях, содержащих W? 3) Чем обусловлено возникновение пика на порограмме в области 30 Å для ряда катализаторов, синтезированных на образцах носителя с эффективным радиусом пор 60-100 Å? 4) Проводились ли исследования стабильности синтезированных катализаторов? Возможна ли их регенерация? 5) В тексте диссертации имеются неудачные формулировки, в ряде случаев отсутствуют указания времени достижения обсуждаемых значений конверсий, не приводятся характеристики, при которых катализаторы гидроочистки признаются «отработанными». 6) В работе используется значительное количество аббревиатур, что затрудняет ее восприятие.

2. **Отзыв официального оппонента, д.т.н., профессора Ахметова А.Ф.** Замечания: 1) На стр. 171 автор при обсуждении термических свойств ГПС ссылается на таблицу 3.2. Фактически эти данные приведены в таблице 3.3. 2) С какой целью в исследованных модельных смесях автор использует толуол в качестве растворителя? 3) Какой из использованных способов сульфидирования катализаторов более предпочтителен и почему? 4) На стр. 177 и стр. 194 диссертации автором приводятся значения степени сульфидирования катализаторов более 100%. Каким образом следует

понимать такие значения, в какой модели (на какое соединение) проводился расчет? 5) На стр. 44 автореферата автор указывает «В разделе *седьмом...*», при этом глава 6 содержит только пять разделов.

3. Отзыв официального оппонента, д.т.н, профессора Капустина В.М.

Замечания: 1) На стр. 282-283 диссертации автор приводит результаты процесса гидроочистки смесевой дизельной фракции, включающей разные соотношения прямогонной дизельной фракции и легкого газойля каталитического крекинга. Возможно ли другое квалифицированное использование гидрогенизаторов, полученных, например, в более мягких условиях? 2) В главе 6 автор исследует процесс гидроочистки смесевых сырьев, включающего вакуумный газойль, деасфальтизат и тяжелый газойль коксования. Необходимо обосновать выбор соотношений данных компонентов. 3) При оценке эффективности предлагаемых катализаторов возникает вопрос по переходу от лабораторного к промышленному реактору. Следует прокомментировать, как изменится температура процесса при осуществлении такого перехода. 4) Оценивалась ли себестоимость предложенных катализаторов, насколько существенно она отличается от существующих промышленных образцов? 5) При описании характеристик носителей и катализаторов автор использует как нанометры, так и ангстремы, что создает трудности при сопоставлении данных. 6) Диссертация и автореферат изобилуют аббревиатурами, что затрудняет прочтение и интерпретацию данных, несмотря на наличие перечня обозначений и сокращений.

4. Отзыв официального оппонента, д.х.н Смоликова М.Д.

Замечания: 1) Отсутствуют данные о гранулометрическом составе, механической прочности, насыпной плотности и других важнейших для практического применения эксплуатационных характеристик разработанных катализаторов. 2) Не всегда можно понять с каким зарубежным аналогом проводится сравнение катализаторов. 3) Не ясно, в каком объеме и были ли ресурсные испытания? На каком сырье, при каких условиях? 4) Каковы критерии выбора именно этих модификаторов (например, стр. 270) и в таком количестве? 5) На стр. 221 - роль носителя в межмолекулярном переносе водорода была бы более убедительна с данными изотопного обмена. 6) К сожалению, диссертация не лишена мелких замечаний – пропущенные запятые, слова, интервалы и др.

5. Отзыв д.х.н, профессора Голосмана Е.З. (ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», г. Новомосковск). Замечания: 1) По тексту автореферата приводятся десятки аббревиатур. Изначально они расшифрованы, но из-за них материал воспринимается тяжело. 2) Чем автор объясняет снижение глубины гидрирования хинолина при 320°C (рисунок 7а) и при 260°C (рисунок 7в) по сравнению с более низкими температурами?

6. Отзыв д.т.н, профессора Петрова В.В. (ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет», г. Комсомольск-на-Амуре). Замечания: 1) Каким образом можно усилить роль P_2O_5 в представленных каталитических системах? 2) Почему совместная очистка ЛГК и ВГ приводит к повышению содержания серы в получаемых гидрогенизатах? 3) Какие каталитические системы, изученные вами, более эффективны с экономической точки зрения?

7. Отзыв д.т.н. Клейменова А.В. (ПАО «Газпромнефть», г. Санкт-Петербург). Замечания: 1) В названии диссертации отсутствует наименование процесса, для которого изучаются химические превращения. 2) При определении коксуемости стабильных гидрогенизатов автор использует метод Рамсботтома. Известно, что коксуемость сырья для процесса каталитического крекинга нормируется по Конрадсону. Как соотносятся эти характеристики, и отвечает ли гидроочищенное сырье требованиям коксуемости по Конрадсону?

8. Отзыв к.т.н., доцента Яковлева Н.С. и к.т.н., доцента Мозырева А.Г. (ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», г. Тюмень). Без замечаний.

9. Отзыв Голубева А.Б. (ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов», г. Новокуйбышевск). Замечания: 1) Автор пишет: «Предложены объяснения наблюдаемым явлениям взаимного промотирования и ингибирования реакций гидрогенолиза и гидрирования» (стр. 4). Это не очень удачная формулировка. 2) Возможно ли приготовление пропиточных растворов, содержащих фосформолибденовую и фосфорвольфрамовую ГПК, непосредственно на катализаторном заводе, например из соответствующих оксидов?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации основан на их компетенции в области катализа и кинетических исследований нефтепереработки. Критерием выбора также являлось наличие публикаций в ведущих изданиях по научной специальности «Нефтехимия» и способность дать

профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований для $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов **выявлены** кинетические особенности протекания реакций гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений систем прямогонная дизельная фракция-легкий газойль каталитического крекинга, легкий газойль каталитического крекинга, вакуумный газойль-деасфальтизат-тяжелый газойль коксования, **оценены** значения технологических параметров для получения глубоко очищенного дизельного топлива путем гидроочистки смеси прямогонной дизельной фракция и легкого газойля каталитического крекинга на $\text{Ni}_6\text{-Mo}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. Для систем на основе тяжелых и остаточных видов сырья найдены зависимости содержания серы, азота и полициклических ароматических углеводородов в продуктах гидроочистки смесей, содержащих дистилляты замедленного коксования от их количества. **Показано**, что оптимальное количество модификатора (оксида фосфора), добавляемого в носитель $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, зависит от фракционного и химического состава смесей дистиллятов, подвергаемых гидроочистке. **Новых понятий введено не было.**

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что **получен** массив данных о кинетических особенностях гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений и **ГИДА ПАУ** средних и тяжелых нефтяных дистиллятов, остаточного сырья и продуктов их деструктивной переработки на сульфидных катализаторах $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{X}=\text{V, Si, P, Ti, V, Zn, Ge, Zr, Sn, Sb, Ce}$).

Значение полученных соискателем результатов исследования для **практики подтверждается** тем, что полученные данные могут быть использованы при разработке катализаторов и технологий процессов глубокой гидроочистки нефтяных фракций. Разработаны составы и способы синтеза катализаторов глубокой гидроочистки прямогонной дизельной фракции и вакуумного газойля в смеси с продуктами процесса замедленного коксования и каталитического крекинга. **Выявленные закономерности** изменения

каталитических свойств от состава и текстурных характеристик носителя, состава и морфологии активной фазы могут быть использованы при дальнейшем совершенствовании приемов управления каталитическими свойствами катализаторов гидроочистки.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в учебном процессе при чтении спецкурсов по дисциплинам «Катализ в химической технологии», «Катализ в нефтехимии», «Кинетика и катализ» на химических факультетах РХТУ им. Д.И. Менделеева, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, КНИТУ, и для ознакомления основных научных центров, занимающихся вопросами разработки каталитических систем для процессов переработки тяжелых нефтяных фракций и специализирующихся на решении актуальных задач нефтепереработки: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ИНК УФИЦ РАН, ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, АО «ВНИИ НП», ЗАО «Промкатализ», ОАО «АЗКиОС», ООО «НЗК», ОАО «НПП Нефтехим». Практические результаты **представляют интерес** для широкого круга исследователей, работающих в области катализа и нефтепереработки.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: экспериментальные результаты получены с применением современных методов инструментального анализа и квалифицированной обработки результатов полученной кинетической информации; **теория** построена на достоверных, воспроизводимых экспериментальных данных и стандартных методах кинетических расчетов и согласуется с ранее выявленными закономерностями катализа процесса гидроочистки; **использовано** сравнение авторских данных с накопленной в литературе информацией о кинетических особенностях и механизмах реакций гидрогенолиза серо-, азотсодержащих соединений и гидрирования ароматических углеводородов нефтяных фракций на сульфидных катализаторах; **установлено**, что результаты, полученные автором, не противоречат общепринятым теоретическим представлениям в данной области.

Личный вклад соискателя состоит в определении цели, формулировании задач, планировании и постановке экспериментов, обработке результатов, теоретическом обосновании наблюдаемых явлений, формулировке основных положений и выводов, подготовке материалов публикаций.

