

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
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 21 ноября 2023 г. № 10

о присуждении Тимошкиной Виктории Владимировне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Изучение реакций гидродесульфуризации и гидрогенолиза компонентов средних дистиллятов на модифицированных сульфидных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах» по специальности 1.4.12. Нефтехимия принята к защите 19.09.2023 г. (протокол заседания № 8) 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 Тимошкина Виктория Владимировна, 12 февраля 1995 года рождения, в 2019 году окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология», в 2023 году окончила очную аспирантуру ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по направлению подготовки 18.06.01 Химическая технология, профиль Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ. С 2019 по 2023 г в период подготовки диссертации работала в должности младшего научного сотрудника лаборатории «Перспективные технологии переработки возобновляемого органического сырья и аккумулялирования водорода» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский

государственный технический университет» Минобрнауки РФ. В настоящее время работает в должности ассистента кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – Пимерзин Алексей Андреевич, кандидат химических наук, доцент, руководитель центра НИОКР «Катализаторы», ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации», доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет».

Официальные оппоненты: **Егорова Светлана Робертовна**, д.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных и каталитических процессов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»; **Наранов Евгений Русланович**, к.х.н., Старший научный сотрудник лаборатории лаборатории № 4 «Химии углеводородов» федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева» Российской академии наук, **дали положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация – **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского» Российской Академии наук, г. Москва**, в своем положительном отзыве, подписанном Кустовым Леонидом Модестовичем, д.х.н., профессором, заведующим лабораторией №14 и утвержденном исполняющим обязанности директора д.х.н., член.-корр. РАН Терентьевым Александром Олеговичем, указала, что практическая значимость полученных результатов заключается в получении массива данных кинетических особенностей гидрогенолиза

серосодержащих соединений и гидрирования полициклических ароматических углеводородов в средних нефтяных дистиллятах на модифицированных ванадием и ниобием сульфидных катализаторах, а также в исследовании процесса гидроочистки прямогонного дизельного топлива в смеси с газойлями каталитического крекинга и замедленного коксования в присутствии модифицированных ниобием катализаторах. Полученные данные могут быть использованы при разработке промышленной технологии производства катализаторов.

Соискатель имеет 23 опубликованных работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 17 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах. Суммарный объем опубликованного материала – 5.17 печатных листа, из них 1.35 печатных листа – **личный вклад** автора.

Основные работы, опубликованные в рецензируемых научных изданиях:

1. Виноградов Н.А., Тимошкина В.В., Цилимбаева Е.А., Засыпалов Г. О., Пимерзин А.А., Глотов А.П. Сульфидные CoPMoV -катализаторы на основе природных нанотрубок галлуазита в гидропревращении дибензотиофена и нафталина. // Нефтехимия. – 2023, Т. 66, №. 4, С. 550-561.

2. Тимошкина В. В., Юдинцев С. В., Френкель Е. Д., Пимерзин А. А. Ванадийсодержащие гетерополикислоты структуры Кеггина как прекурсоры сульфидных катализаторов. Закономерности превращения дибензотиофена и нафталина на непрототипированных Mo-V -катализаторах. // Нефтехимия. – 2022, Т. 65, №. 2, С. 691-700.

3. Тимошкина В. В., Виноградов Н. А., Пимерзин А. А., Вутолкина А. В., Глотов А. П. Ванадийсодержащие гетерополикислоты структуры Кеггина как предшественники сульфидных CoPMoV катализаторов гидроконверсии дибензотиофена и нафталина // Наногетерогенный катализ. – 2022, Т. 62, №. 12, С. 1-10.

На диссертацию и автореферат поступило 6 положительных отзывов:

1. **Отзыв ведущей организации.** Замечания: 1) В тексте диссертации встречается несогласованность обозначений. 2) На стр. 10 автореферата указано,

что общее время жидкофазного сульфидирования катализаторов составляет 36 часов, в то время как отмечено, что процесс протекает в два этапа, первый из которых занимает 10 часов, а второй – 8. 3) В автореферате и диссертации присутствует ряд не совсем удачных терминов и фраз. 4) На странице 9 автореферата в формуле для расчета TOF не поясняется смысл «D» в знаменателе формулы. 5) ТПВ везде используется без добавления H_2 . 6) В части литературного обзора не хватает заключения, подводящего его итог. 7) Почему в качестве среды в реакциях гидродесульфуризации ДТБ и гидрирования нафталина был выбран толуол, а не традиционный длинноцепочечный алифатический углеводород, например, гексадекан? 8) В работе в главе 3 обсуждается положительная роль ванадия в качестве добавки, однако в главе 5 образцы с ванадием не тестируются на реальном сырье. 9) В работе не уделено внимание вопросу дезактивации и регенерации синтезированных каталитических систем и, как следствие, оценке срока службы катализаторов.

2. Отзыв официального оппонента, д.х.н., доцента Егоровой С.Р.

Замечания: 1) Разделы, посвященные исследованию свойств $PV_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$ (Co $PV_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$) катализаторов и $PNb_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$ (Co $PNb_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$) катализаторов, представлены в диссертации как обособленные. Проводил ли автор сравнительный анализ влияния модификаторов ванадия и ниобия (отличия, сходства) на свойства активной фазы и каталитические показатели экспериментальных образцов? 2) Какова степень чистоты синтезированных автором ГПН со структурой Кеггина? 3) Чем обусловлен выбор алюмооксидного носителя $\gamma-Al_2O_3$ (Alumac 3, Alumac Construct) с бимодальным распределением пор по размерам? 4) Чем обусловлены флуктуации констант скоростей реакций гидродесульфуризации дибензтиофена и гидрирования нафталина для катализаторов состава $PV_{2-4}Mo_{10-8}/\gamma-Al_2O_3$ при 340 и 360 °С, отмечаемые на рисунках 3.5 и 3.6 диссертации? 5) В выводе к главе 3 автор констатирует, что модифицирование ванадием приводит к росту числа активных центров, опираясь только на данные температуропрограммируемого восстановления. Как коррелирует количество поглощенного водорода с числом активных центров в катализаторе? 6) Какой прогноз по межрегенерационному периоду для наиболее оптимального $Co_6Mo_{11}/Nb_1-Al_2O_3$ катализатора в процессах гидроочистки смесевое нефтяного сырья? 7) Какова относительная погрешность измерения

степени гидродесульфуризации и остаточного содержания серы в гидрогенизате? Насколько правомерно рассуждать об увеличении степени гидродесульфуризации в рядах 97,6-98,0 % и 94,1-95,0 % приведенных на страницах 95-96 диссертации?

3. Отзыв официального оппонента, к.х.н., Наранова Е.Р. Замечания: 1) Не указаны доверительные интервалы для k и E_A . Проводилась ли статистическая обработка данных при подсчете кинетических параметров? 2) Не совсем ясно, чем обусловлен выбор диапазона ОСПС от 4,5 до 13,5 (табл 4.5) и от 20 до 80 (табл 4.10). 3) Почему показатель величины частоты оборотов активных центров ТОФ рассчитан только для NbMo серии катализаторов? Какие типы активных центров учитывались при расчете? 4) Катализаторы перед испытаниями подвергали сульфидированию несколькими способами. Какой из этих способов наиболее предпочтителен и почему? 5) Исследовалось ли влияние условий и продолжительности сульфидирования на образование сульфида ниобия? В каких условиях возможно его получение? 6) Содержание общей серы в выбранной ПДФ (0,271%) значительно ниже среднего уровня содержания общей серы в ПДФ, являющихся сырьем установок гидроочистки на НПЗ России. Чем обусловлен выбор именно такого сырья для проведения испытаний? 7) В главе 5 автор исследует процесс гидроочистки смесового сырья, включающего прямогонную дизельную фракцию, легкий газойль коксования и легкий газойль каталитического крекинга. Необходимо обосновать выбор соотношений данных компонентов. 8) Оценивалась ли себестоимость предложенных катализаторов на основе ниобия? Насколько существенно она отличается от существующих промышленных образцов? 9) В тексте диссертации встречаются опечатки, незначительные стилистические и грамматические ошибки.

4. Отзыв к.х.н., Кузнецова П.С. (ИНХС РАН, г. Москва) Замечания: 1) С чем автор связывает снижение константы скорости для катализатора состава PV_4Mo_8 , при общем тренде к равномерному увеличению активности катализаторов с ростом температуры, что особенно выделяется при температуре 340°C (Рис. 6)? 2) Автор ссылается на увеличение активности катализаторов, опираясь на значения констант скоростей (Табл. 8). Какая точность определённых значений констант, не является ли увеличение или уменьшение значения констант погрешностью измерения? 3) Рентабельно ли использование добавки ниобия в сравнении с существующими катализаторами?

5. Отзыв д.х.н., профессора Винокурова В.А. (РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва) 1) Каким образом проводился выбор модельных соединений при проведении исследований на модельных смесях? 2) В рамках диссертационной работы никак не объясняется роль фосфора в составе исследуемых катализаторов.

6. Отзыв к.т.н., доцента Сладковского Д.А. (СПбГТИ(ТУ), г. Санкт-Петербург) 1) На рис. 2.1 диссертации показаны рентгенограммы синтезированных смешанных гетерополикислот и фосфорномолибденовой кислоты, однако на аналогичном рис. 1 автореферата референсный образец отсутствует. Почему на перечисленных рисунках обозначены только 1,2,3 – замещенные ГПК, хотя в рамках исследования синтезируется также 4,5,6 – замещённые образцы. 2) Почему изучаемые в 3 главе диссертации ванадий-модифицированные катализаторы синтезировались с применением смешанных гетерополикислот, а катализаторы, содержащие ниобий и исследуемые в главах 4 и 5, синтезировались из других прекурсоров?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в области нефтехимии и гетерогенного катализа, обосновывался их публикационной активностью и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: **изучены** закономерности превращений сераорганических и ароматических соединений, содержащихся в нефтяных фракциях, в присутствии модифицированных ванадием и ниобием сульфидных катализаторов гидроочистки. **Разработана** методология получения модифицированных ванадием нанесенных катализаторов с использованием гетерополикислот смешанного состава. Модифицированные ниобием СоМо катализаторы **исследованы** в процессе гидроочистки нефтяных дистиллятов вторичного происхождения в смеси с прямогонными. **Новых понятий введено не было.**

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: на основе совокупности данных экспериментального изучения закономерностей протекания реакций гидрирования и гидрогенолиза **впервые показана** роль природы и

количества модификатора в составе нанесенных сульфидных CoMo катализаторов гидроочистки на формирование их физико-химических и каталитических свойств.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: разработанные автором способы синтеза модифицированных катализаторов могут быть основой технологии производства новых высокоактивных катализаторов нового поколения для гидропереработки нефтяных фракций на отечественных заводах катализаторов.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях и учебных заведениях, где проводится разработка катализаторов гидрогенизационных процессов: Институте катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, Институте нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН, Российском государственном университете нефти и газа им. Губкина (национальный исследовательский университет), МГУ имени М.В. Ломоносова, Всероссийском научно-исследовательском институте по переработке нефти. Объединенном центре исследований и разработок («РН-ЦИР»). Всероссийском научно-исследовательском и проектном институте нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности («ВНИПИ Нефть»). Практические результаты **представляют интерес** для широкого круга исследователей, работающих в области нефтехимии и гетерогенного катализа.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: экспериментальные результаты получены с применением современных физико-химических методов исследования, включающих рентгенофазовый анализ, азотную порометрию, атомно-эмиссионную спектроскопию, ИК, КР-спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, просвечивающую электронную микроскопию, термопрограммируемое восстановление водородом, газовую хроматографию и традиционные методы испытаний катализаторов; **теория** построена на достоверных воспроизводимых экспериментальных данных, полученных современными методами физико-химического анализа и статистической обработки данных; **установлено**, что результаты, полученные автором при изучении реакций гидрогенолиза сераорганических и ароматических соединений в присутствии

модифицированных сульфидных CoMo катализаторов, не противоречат общепринятым теоретическим представлениям нефтехимии и гетерогенного катализа.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературы, планировании и проведении экспериментов, интерпретации и обработке данных физико-химических методов анализа. По результатам работы автором подготовлены тезисы и доклады на профильные всероссийские и международные конференции, а также статьи в рецензируемые научные издания.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: существенных замечаний высказано не было.

Соискатель Тимошкина В.В. ответила на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию.

На заседании 21.11.2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Тимошкиной В.В. ученую степень кандидата химических наук за вклад в развитие гидрокаталитических методов очистки нефтяных дистиллятов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 20, против – 0.

Председатель заседания
диссертационного совета



Тыщенко Владимир Александрович

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ивлева Елена Александровна

21 ноября 2023 г.

