

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.428.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»
Министерства науки и высшего образования РФ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК
аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 25 мая 2023 г. № 11

О присуждении Сахибгарееву Самату Рифовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Химические превращения компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций в присутствии металлокомплексных каталитических систем» по специальности 1.4.12. «Нефтехимия» принята к защите 24 марта 2023 г., протокол № 5 диссертационным советом 24.2.428.01 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Минобрнауки России (450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1; приказ №105/нк от 11.04.2012 г.).

Соискатель Сахибгареев Самат Рифович 1996 года рождения.

В 2019 г. окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет» по специальности «04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия» с присвоением квалификации «Химик. Преподаватель химии».

С 2019 года соискатель Сахибгареев Самат Рифович проходит обучение в очной аспирантуре по направлению подготовки 04.06.01 – «Химические науки» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Работает с 2021 г. по настоящее время в должности ассистента в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» на кафедре «Физическая и органическая химия».

Диссертация выполнена на кафедре «Физическая и органическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор Бадикова Альбина Дарисовна, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,

заведующий кафедрой «Физическая и органическая химия.

Официальные оппоненты:

Волошин Александр Иосифович, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Общество с ограниченной ответственностью «РН-БашНИПИнефть», старший эксперт Бюро старших экспертов;

Джалилова София Насибуллаевна, кандидат технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доцент отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ») г. Самара, в своем положительном отзыве, подписанном Тыщенко Владимиром Александровичем, доктором технических наук, доцентом, заведующим кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» и Максимовым Николаем Михайловичем, доктором химических наук, доцентом, доцентом кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» указали, что автор диссертационной работы Сахибгареев Самат Рифович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – «Нефтехимия».

Соискатель имеет 45 опубликованных работ, все по теме диссертации, общим объемом 159 стр. (авторский вклад 38 стр.): 9 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, из них 2 статьи в журналах, включенных в базу данных Web of Science и Scopus, все в соавторстве, общим объемом 59 стр. (доля автора 11 стр.); 33 работы опубликованы в материалах международных и всероссийских конференций и в сборниках научных трудов; получено 3 патента Российской Федерации.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Badikova, A.D. Catalytic Cracking of Fuel Oil on a Zeolite-Containing Chloroferrate Catalysts / A.D. Badikova, M.A. Tsadkin, S.R. Sakhibgareev, E.F. Gumerova, A.V. Rullo // Chemistry and Technology of Fuels and Oils.– 2022.– Т.58.– С.469-473.
2. Sakhibgareev, S.R., Catalysts for destruction of hydrocarbon raw materials based on barium chloride / S.R. Sakhibgareev, M.A. Tsadkin, A.D. Badikova, E.F. Gumerova // ChemChemTech.– 2022.– Т.65, №9.– С.64-73.
3. Сахибгареев, С.Р. Расщепление тяжёлого вакуумного газойля на цеолитсодержащем катализаторе / С.Р. Сахибгареев, М.А. Цадкин, А.Д. Бадикова, Э.Ф. Гумерова, Ш.Н.

Бикбулатов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.– 2022.– №6.– С.15-18.

4. Сахибгареев, С.Р. Каталитическое расщепление тяжелого вакуумного газойля на цеолитсодержащем катализаторе / С.Р. Сахибгареев, М.А.Цадкин, А.Д. Бадикова, Д.И. Бежан, Ш.Н. Бикбулатов, С.Р. Алтынбаев, В.А. Кожанов // НефтеГазоХимия.– 2022.– №4.– С.57-61.

5. Сахибгареев, С.Р. Каталитическое расщепление мазута на модифицированном металлхлоридном катализаторе / С.Р. Сахибгареев, М.А. Цадкин, А.Д. Бадикова, Ш.Н. Бикбулатов, С.Н. Матюшкин, В.Д. Новикова // Башкирский химический журнал.– 2022.– Т.29, №3.– С.78-83.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы с замечаниями из следующих организаций:

1. ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачёва», подписан доктором химических наук, профессором Ворониной Светланой Геннадьевной и доктором химических наук, профессором Перкелем Александром Львовичем (1. В автореферате не указано, при переработке какой нефти целесообразно использование разработанных диссертантом каталитических систем. 2. С точки зрения органической химии на рис. 11 и 12 (с. 18,19) приведены не механизмы реакций, а схемы (маршруты, см. п.4 с. 5 автореферата) возможных превращений. 3. Рис. 11 и 12 предполагают гомолитические превращения субстратов. Из автореферата не ясна роль электрофильной добавки тетрахлорферрата натрия NaFeCl_4 (с.7). 4. Почему не включен в ряд наиболее перспективных катализатор 5% NaFeCl_4 /цеолит NaY (таблица 1, с. 8 автореферата));

2. ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть», подписан кандидатом технических наук, руководителем направления, начальником отдела подготовки и реализации нефти и газа Мухамадеевым Ришатом Ураловичем (1. Проводили ли вы сравнительный анализ ваших каталитических систем с имеющимися промышленными аналогами? 2. Чем обоснован выбор модифицирующей электрофильной добавки тетрахлорферрата натрия?);

3. ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», подписан кандидатом химических наук, доцентом кафедры физической химии и химической экологии Файзрахмановым Илшатом Салихьяновичем (В качестве недостатка работы можно отметить отсутствие сравнительных экспериментальных данных термодеструктивных превращений нефтяного сырья в присутствии исходных носителей» и «носителей с модификацией»);

4. Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, подписан кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории приготовления катализаторов Аглиуллиным Маратом Радиковичем (1. В таблице 1 приведены характеристики пористой структуры, а не распределение пор по размеру. 2. Для того, чтобы утверждать, что модифицирование активной добавкой не вызывает разрушения пористой структуры исходных носителей, необходимо было удалить активные компоненты из носителя и исследовать повторно его пористую структуру, чего в работе не проведено. 3. На дериватограммах отсутствуют дифференциальные кривые, что не позволяет оценить термическую устойчивость образцов катализатора. 4. Отсутствуют данные по материальному балансу для модельных соединений. 5. Отсутствуют данные о стабильности работы каталитических систем);

5. ООО «Газпром нефтехим Салават», подписан кандидатом химических наук, начальником Научно-технического центра Алябьевым Андреем Степановичем (1. Не рассматривается стабильность предлагаемых соединений хлоридов в условиях высоких температур и возможного наличия влаги, а также не исследовано их влияние на коррозионную активность сырья, продуктов реакций. 2. Отсутствует описание выбора скорости подачи и температуры каталитического воздействия на компоненты тяжелых нефтяных остатков);

6. ООО «Газпромнефть-Технологические партнерства», подписан доктором технических наук, руководителем направления Блока по разработке трудноизвлекаемых запасов Прочуханом Константином Юрьевичем (Без замечаний);

7. ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», подписан доктором технических наук, директором института нефти, химии и нанотехнологий Башкирцевой Натальей Юрьевной (1. Какие каталитические системы более эффективны с экономической точки зрения? 2. Было бы уместно дополнительно привести снимки поверхностей носителей без модифицирующей электрофильной добавки методом сканирующей электронной микроскопии);

8. ООО «НИПИ НГ «ПЕТОН», подписан кандидатом технических наук, заместителем начальника отдела массообменного оборудования службы главного технолога Лесным Денисом Вячеславовичем (Без замечаний);

9. ООО «НИПИ НГ «ПЕТОН», кандидатом химических наук, ведущим специалистом отделом сопровождения проектов Департамента технологии и науки Колбиным Александром Михайловичем (При характеристике тяжелой нефтяной фракции,

вовлекаемой в процесс, следовало бы указать содержание в ней сернистых соединений и их структурно-групповой состав, а также оценить их влияние на протекание термокаталитических процессов);

10. ООО «Газпром добыча Астрахань», подписан доктором технических наук, профессором, заместителем начальника технического отдела администрации Каратун Ольгой Николаевной (1. В автореферате не приведено обоснование образцов модельных углеводородов в качестве объектов исследования диссертационной работы. 2. В автореферате не приведена информация о сходимости и воспроизводимости результатов анализов по исследованным методикам).

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что они являются компетентными в данной отрасли науки учеными, имеющими публикации в сфере исследований соискателя, ведущая организация широко известна своими достижениями в области нефтепереработки.

Волошин Александр Иосифович, д.х.н., является авторитетным исследователем, публикации которого в области химической кинетики, физической химии и катализа входят в международные базы данных Scopus и WoS и согласуются с проблематикой диссертационной работы Сахибгареева С.Р., что позволяет дать обоснованную оценку результатам представленной работы.

Джалилова София Насибуллаевна, к.т.н., является инженером-исследователем и специалистом в области гетерогенного катализа, синтеза цеолитсодержащих катализаторов и использованием данных катализаторов для получения ароматических соединений из насыщенных углеводородных газов, что соответствует вопросам, рассмотренным в диссертационной работе Сахибгареева С.Р.

Ведущая организация широко известна своими достижениями в области термокаталитических превращений различного углеводородного сырья, химической кинетики, моделирования процессов с целью выявления оптимальных условий проведения реакции, приготовления каталитических систем для нефтепереработки, окислительной регенерации, и обладает необходимым научным и кадровым потенциалом, значимыми публикациями в сфере исследований соискателя, что подтверждает компетенцию ведущей организации в данной отрасли наук и способность определить научную и практическую ценность диссертационного исследования Сахибгареева С.Р.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан способ модифицирования носителей на основе цеолитов NaY, HYmmm и Al₂O₃, BaCl₂ активной добавкой – электрофильным комплексом тетрахлорферрата

натрия – NaFeCl₄ (ТХФН) с получением новых металлокомплексных каталитических систем;

показано, что введение добавки ТХФН приводит к увеличению удельной поверхности в ряду носителей: BaCl₂ < Al₂O₃ < NaY < HYmm и повышению термоустойчивости на величину порядка 85% (450-500 °С).

установлено, что применение металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmm в термокаталитическом превращении компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций позволяет достичь максимального выхода алкенов C₂–C₄ до 14% мас., который увеличивается в ряду углеводородов, моделирующих состав сырья: нафталин < декалин < пропан < гексадекан; ароматических углеводородов — до 72% мас. – в ряду: гексадекан < нафталин < декалин < пропан;

выявлена одновременная реализация механизмов химических превращений компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций в присутствии каталитических систем с новыми металлокомплексными активными центрами — карбоний-ионного и свободно-радикального;

доказано, что уравнения кинетических кривых исходных и промежуточных продуктов реакций адекватно описывают процесс расходования модельных углеводородов в присутствии металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmm (коэффициенты детерминации (R²) – 0,96-0,99); на основании предложенных кинетических моделей превращений углеводородов обоснована возможность выбора условий проведения процесса крекинга, в зависимости от требуемого состава целевых продуктов;

предложен метод многократной окислительной регенерации металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmm при температуре 450 °С и времени 3 ч. с 98-99% мас. заключающийся в выжиге кокса путем окисления кислородом воздуха в стационарном слое катализатора.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана возможность использования металлокомплексных каталитических систем для эффективной термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного и газообразного сырья;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) комплекс методов анализа: рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), термогравиметрический анализ (ТГА), газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХМС), газовая хроматография (ГХ), окислительная регенерация и равновесная сорбционная

емкость каталитических систем;

обоснованы разработанные подходы к процессу модифицирования устойчивых носителей: цеолитов Y в H^+ и Na^+ формах, $BaCl_2$ и $\gamma-Al_2O_3$ с получением различных форм металлокомплексных каталитических систем;

доказано предположение об одновременной реализации карбоний-ионного и свободно-радикального механизмов термокаталитических превращений модельных углеводородов (декалина, нафталина, гексадекана, пропана) в присутствии металлокомплексной каталитической системы 10% ТХФН/цеолит HYmmm на основании анализа состава продуктов методом хромато-масс-спектрометрии и кинетического анализа.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

определены условия модифицирования тетрахлорферратным комплексом носителей, определены эффективные соотношения активной электрофильной добавки и носителя;

представлены результаты, на основании анализа которых предложены металлокомплексные каталитические системы, проявляющие полифункциональные свойства и характеризующиеся высокой активностью и селективностью в процессе термокаталитического превращения, как тяжелого остаточного сырья, так и смеси предельных углеводородов C_1-C_5 с получением компонентов моторных топлив, и легких ненасыщенных углеводородов состава C_2-C_4 , являющихся ценным сырьем для нефтехимического синтеза.

Результаты рассматриваемой работы имеют несомненную перспективу для теоретических основ кинетического анализа химических превращений компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций в присутствии металлокомплексных каталитических систем и применении их в процессах крекинга с возможностью варьирования состава целевых продуктов в зависимости от условий проведения процесса;

- полученные результаты подтверждены актом испытания опытных металлокомплексных каталитических систем компанией ООО «СЗК»; разработанная методика модифицирования тетрахлорферратом натрия различных носителей и использование их при изучении механизмов термокаталитических превращений углеводородов, моделирующих состав компонентов тяжелых нефтяных остатков и газообразного сырья, используются при чтении курсов лекций и практических работ по дисциплинам «Технология специальных реагентов нефтегазопереработки», «Органическая химия», «Физическая химия» для бакалавров направления 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехноло-

гии», 19.03.01 «Биотехнология», профили «Химическая технология реагентов нефтегазодобычи и нефтегазопереработки», «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», «Химическая технология органических веществ», «Газохимия», «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика», «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», «Биотехнология», при подготовке курсовых и дипломных проектов, выпускных работ и магистерских диссертаций.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ – определение состава газообразных продуктов осуществлялась на газовом хроматографе Хроматэк – Кристалл 5000 на капиллярной колонке с использованием детектора ДТП. Жидкие продукты анализировались на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020 с применением капиллярной колонки Rxi-5 ms, а также с применением государственных стандартов углеводородов нефти.

теория построена на воспроизводимости результатов исследования и согласуется с известными положениями физической химии, опубликованными экспериментальными данными по проведению кинетического анализа термokatалитических превращений модельных углеводородов с выявлением вероятных механизмов протекания химических реакций органических соединений различного строения;

идея базируется на анализе результатов и обобщении передового опыта отечественных и иностранных исследователей; заключается в подборе активной электрофильной добавки и использовании ее для получения новых металлокомплексных каталитических систем, обладающих полифункциональными свойствами в термokatалитических превращениях различного углеводородного сырья;

установлено качественное совпадение авторских результатов по изучению физико-химических свойств металлокомплексных каталитических систем и их каталитической активности с результатами, представленными в отечественных и зарубежных источниках по данной тематике;

использованы широко апробированные, а также оригинальные методы и методики экспериментальных исследований. Перед построением графических зависимостей все экспериментальные данные обработаны с использованием подходов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

Личный вклад соискателя состоит в подборе и анализе литературных данных; постановке задач научного исследования; осуществлении экспериментов по синтезу металлокомплексных каталитических систем с различными носителями: цеолитами Y в H^+ и Na^+ формах, $BaCl_2$ и $\gamma-Al_2O_3$, экспериментальному изучению термokatалитических

превращений модельных углеводов, мазута, тяжелого вакуумного газойля, а также в анализе и систематизации полученных результатов и их подготовке к публикации и дальнейшей апробации.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, а также концептуальности и взаимосвязи выводов.

Диссертация «Химические превращения компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций в присутствии металлокомплексных каталитических систем» соответствует критериям п.9 – п.14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и является квалификационной научной работой. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации. В диссертации не используется заимствованный материал без ссылки на автора и источник заимствования.

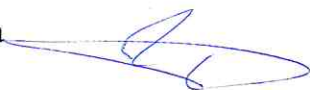
В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний.

На заседании 25 мая 2023 г. диссертационный совет принял решение *за решение научной задачи в области разработки эффективных металлокомплексных каталитических систем для переработки тяжелых и легких нефтяных фракций, имеющей существенное значение для нефтехимии*, присудить Сахибгарееву С.Р. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.12. «Нефтехимия».

При проведении тайного голосования с использованием информационно-коммуникационных технологий диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 3 доктора наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 21, против – нет.

Зам. председателя

диссертационного совета



Зорин Владимир Викторович

Ученый секретарь

диссертационного совета



Удалова Елена Александровна

25 мая 2023 г.

