ОТЗЫВ

официального оппонента
на диссертацию Нагиева Рамина Сохбатовича
на тему:
«Катализаторы на основе гетерополисоединения $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$ для процесса гидрообессеривания средних дистиллятов»,
по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Актуальность темы диссертационного исследования

Очевидно, что в обозримой перспективе в качестве основного сырья для производства моторных топлив будет использоваться природная нефть, содержащая сернистые соединения. Минимизация количества этих соединений в моторных топливах обусловлена как экологическими стандартами, так и негативным влиянием «серы» на работу двигателей внутреннего сгорания.

Поскольку в настоящее время основным способом удаления «серы» из нефтяных дистиллятов является (и будет являться) каталитическое гидрообессеривание, **научные исследования, ориентированные на поиск эффективных катализаторов для проведения таких реакций, являются актуальными.**

За последние десять лет в России были представлены и успешно защищены несколько диссертаций, связанных с разработкой новых каталитических систем гидрообессеривания (Сизова Ирина Александровна «Гидрирование и гидрообессеривание средних дистиллятов на наноразмерных никель-вольфрамовых сульфидных катализаторах», дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук, 2015; Никульшин Павел Анатольевич «Молекулярный дизайн катализаторов гидроочистки на основе гетерополисоединений, хелатонов и зауглероженных носителей» дисс. на соискание ученой степени доктора химических наук, 2015; Пимерзин Алексей Андреевич «Гидроочистка дизельных фракций на нанесенных сульфидных катализаторах, реализующих эффект спилловера водорода», дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук, 2015).

В диссертации Нагиева Рамина Сохбатовича реализован новый подход к синтезу катализаторов гидрообессеривания, заключающийся в использовании в качестве прекурсоров каталитически активных компонентов гетерополисоединений структуры Оллмана-Во.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Обоснованность научных положений, выводов, рекомендаций и их достовер-

ность подтверждается использованным диссертантом широким набором современных инструментальных физических и физико-химических методов анализа. Полученные результаты в целом интерпретированы грамотно и квалифицированно.

Положения, выносимые на защиту, логичны и подтверждаются экспериментальными исследованиями. Выводы и практические рекомендации соответствуют поставленным задачам и полученным результатам, обоснованы и логично вытекают из основного содержания диссертации.

Материалы исследований, составляющих основу диссертации, прошли широкую апробацию: всего по теме работы имеется 17 научных публикаций, в том числе 4 статьи в журналах из перечня, рекомендованного ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций; результаты работы докладывались и обсуждались на научных конференциях различного уровня (11 тезисов докладов в сборниках материалов конференций); новый способ синтеза катализаторов гидрообессеривания защищен патентом РФ.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Представленные к защите результаты, выводы и рекомендации являются достоверными, новыми и представляют значительный научный и практический интерес.

Основные научные достижения диссертанта заключаются в следующем:

- синтезирована серия лабораторных образцов нанесенных катализаторов (носитель – гамма оксид алюминия, прекурсор каталитически активного компонента гетерополисоединение $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$;

- определены основные физико-химические характеристики новых катализаторов (кристаллическая структура и молекулярная структура прекурсора; термическая устойчивость прекурсора, в том числе в составе катализатора; параметры пористой структуры катализаторов (низкотемпературная адсорбция-десорбция азота) и распределение кислотных центров по ТПД-NH_3; влияние восстановительной атмосферы на состояние прекурсора в составе катализатора (ТПВ-H_2); влияние сульфидирования на фазовый состав и дисперсность частиц каталитически активных компонентов в составе катализаторов; механическая прочность гранул катализаторов);

- установлены каталитические свойства новых катализаторов на примере модельной системы и реального промышленного сырья.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов

Обоснованы схема элементарных стадий и механизм каталитического превращения дибензотиофена на катализаторах гидрообессеривания, приготовленных на основе гетерополисоединения $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$.

Обоснован способ синтеза и активации каталитической системы на основе гетерополисоединения $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$, нанесенной на низкотемпературную моди-

фикацию оксида алюминия, позволяющий получать высокоэффективные, устойчивые к зауглероживанию, катализаторы гидрообессеривания.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты работы могут быть использованы в научных и учебных учреждениях, проводящих исследования в области гетерогенного катализа: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (г. Москва), Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина (г. Москва), а также на промышленных предприятиях, использующих технологии, включающие стадии гетерогенно-каталитического гидрообессеривания углеводородных фракций.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям

Диссертационная работа Нагиева Р.С. по оформлению, изложению материала, объему и построению в полной мере соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Объем и структура: диссертация изложена на 157 страницах машинописного текста (129 страниц основное содержание; С. 130-157 Приложение, отражающее результаты сравнительных каталитических экспериментов на синтезированных диссертантом катализаторах различного состава), содержит 38 рисунков и 22 таблицы (без приложения), библиографический список (126 наименований).

Во введении обоснована актуальность темы, приведены цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Охарактеризованы выносимые на защиту основные положения диссертационной работы и личный вклад автора. Приведена информация по объему и структуре диссертации.

В первой главе «Катализаторы гидрообессеривания и перспективы их усовершенствования» приведены и обсуждаются:

- основные классы серосодержащих соединений в составе топливных дистиллятов;
- на примере дибензотиофена схемы каталитических превращений сераорганического гетероциклического соединения в присутствии водорода;
- состав, синтез и активация нанесенных катализаторов гидрообессеривания средних дистиллятов (Co(Ni)-Mo(W)/Al_2O_3);
- физико-химические характеристики коммерческих катализаторов гидрообессеривания;
- перспективность использования гетерополисоединений в качестве прекурсоров при синтезе нанесенных катализаторов гидрообессеривания.

В завершение главы диссертант обоснованно формулирует основные задачи диссертационной работы.

Вторая глава содержит информацию об использованных при выполнении диссертационной работы реагентах и образце промышленного сырья; физико-химических методах исследования носителей, катализаторов, сырья и продуктов реакций. Изложены методики синтеза носителей и катализаторов; описаны установки и условия проведения каталитических экспериментов.

Однозначный плюс диссертанту: в большинстве случаев описание методик синтеза, методов исследования катализаторов, методов проведения каталитических экспериментов достаточно подробны для их воспроизведения независимым исследователем.

Неожиданным (но не вызывающим отторжения) для оппонента являются сформулированные диссертантом в завершение данной главы выводы, констатирующие обоснованность чистоты используемых в диссертационной работе веществ и материалов, и необходимость обязательного использования при исследовании синтезированных катализаторов методов ТГА-ДСК и ТПВ-H_2.

В третьей главе приведены и обсуждаются экспериментальные результаты, отражающие структуру и термическую стабильность гетерополисоединения – прекурсора каталитически активного компонента; поведение прекурсора в атмосфере водорода; некоторые текстурные параметры катализаторов; кислотные свойства поверхности катализаторов; элементный брутто-состав катализаторов (по никелю и молибдену); процессы, происходящие при сульфидировании (активации) катализаторов.

Четвертая глава содержит результаты и обсуждение кинетических экспериментов по гидродесульфированию в присутствии синтезированных диссертантом катализаторов дибензотиофена (в составе модельной системы) и реального сырья (прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений).

После четвертой главы следует **Заключение,** которое содержит обобщение результатов проведенных диссертантом исследований, основные научные результаты работы и их практическую ценность.

По своему наполнению автореферат и публикации автора полностью соответствуют содержанию диссертационной работы.

По материалу, изложенному в диссертации Нагиева Р.С., у оппонента имеется **ряд вопросов и замечаний**:

1. С. 40. В перечне «…Исходные материалы для приготовления носителя и оксидных катализаторов…» не приведена информация по оксиду алюминия (лабораторный образец, коммерческий образец, нормативный документ?).

2. С. 45, Таблица 3, наименование столбца «Среднее значение концентрации ДБТ…, моль/л», должно быть ммоль/л.

3. С. 68. Рисунок 22, изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Цель пересчета размерности ординаты (удельное количество адсорбированного-десорбированного адсорбата) в ммоль/г? Традиционно используется размерность «$см^3/г$».

4. С. 69. Таблица 6 «Основные показатели пористой структуры приготовленных оксидных катализаторов и носителя».

Следовало включить в диссертацию информацию по распределению объема (и поверхности) пор по размерам. Данные эти диссертантом получены, см., например, работу [Нагиев, Р. С. Оксидные предшественники катализаторов гидроочистки с бимодальным распределением пор, приготовленные на основе гетерополисоединения $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$. / Р. С. Нагиев, О.В. Водянкина, Г.В. Мамонтов, Е.Б. Чернов, Е.Е. Виссер // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – № 12. – С. 12-18].

Чем обусловлен расчет доверительного интервала среднего диаметра пор, который является комбинацией объема пор (по правилу Гурвича) и удельной поверхности (по БЭТ)? Судя по всему, и носитель и синтезированные катализаторы не являются материалами с мономодальным (узким) распределением пор.

5. С. 69. «…На равномерное распределение активного компонента по поверхности носителя также указывало сохранение величины размера пор…».

Более правильно не по поверхности, а по объему гранулы носителя (катализатора). Спорный вывод, для корректного ответа следовало привлечь сканирующую электронную микроскопию с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДС).

6. С. 75 «…Для определения кислотных свойств поверхности носителя и приготовленных оксидных катализаторов проведена температурно-программированная десорбция NH_3 … (Таблица 9). На поверхности носителя …наличие … кислотных центров: БКЦ типа C_I, ЛКЦ типов C_{II} и C_V…».

Исходя из того, что использование в качестве адсорбата аммиака не позволяет дифференцировать природу кислотных центров, непонятно, почему диссертант уверенно обсуждает бренстедовские и льюисовские кислотные центры.

Хотелось бы увидеть в диссертации помимо таблицы 9 и соответствующие температурные зависимости (по количеству десорбированного аммиака).

7. С. 92. «…молекулярный водород обратимо диссоциативно адсорбируется на активном центре сульфидированного катализатора…».

Приведенные ниже уравнения (I, IV и т.д.) отвечают не диссоциативной, а молекулярной хемосорбции водорода.

Несомненно, вопрос диссоциативной хемосорбции водорода не так очевиден, гомолитическая или гетеролитическая диссоциация, или и то, и другое?

8. Для обозначения размерности температуры в градусах Цельсия диссертант где-то в качестве надстрочного индекса использует «0», а где-то специальный символ «°».

Необходимо подчеркнуть, что **приведенные вопросы и замечания не носят принципиального характера**, не снижают ценности общих выводов и положений, которые выносятся на защиту, и не влияют на общую положительную оценку работы.

Заключение

Диссертация Нагиева Рамина Сохбатовича:

- является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научно-прикладной задачи разработки эффективных катализаторов для проведения процесса гидрогенизационного превращения сераорганических соединений, имеющей значение для развития технологий получения моторных топлив с низким содержанием серы;

- отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Считаю, что Нагиев Рамин Сохбатович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент:
профессор кафедры общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
доктор технических наук (05.17.04 – Технология органических веществ),
доцент по специальности «Технология органических веществ»

_____ Каралин Эрнест Александрович

Почтовый адрес: 420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68
Тел.: +7 96 00 35 87 20
E-mail: KaralinEA@corp.knrtu.ru
Дата составления отзыва: 25 ноября 2025 г.

Подпись Каралина Э.А. заверяю

Подпись Каралина Э.А.
удостоверяю.
Начальник отдела
кадрового делопроизводства
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
И.А. Храмова
«25» 11 2025 г.