

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.377.03, 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 ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 17 сентября 2024 г. № 6
о присуждении Зурниной Анне Александровне, гражданину Российской Федерации,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Преобразования деасфальтизата и гудрона в присутствии высокодисперсных суспендированных катализаторов» по специальности 1.4.12. Нефтехимия принята к защите 08.07.2024 г., протокол № 5, диссертационным советом 24.2.377.03 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 Зурнина Анна Александровна, 1995 года рождения, в 2019 году окончила магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет», в 2023 году окончила очную аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» по направлению подготовки 18.06.01. Химическая технология. С 2019 по 2024 год работала на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет», в должности младшего научного сотрудника. В настоящее время работает в АО «Самаранефтехимпроект» в должности инженера 3 категории. Диссертация выполнена на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ. Научный руководитель – Максимов Николай Михайлович, доктор химических наук,

доцент, профессор кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Официальные оппоненты: **Смоликов Михаил Дмитриевич**, д.х.н., главный научный сотрудник Отдела каталитических процессов «Центра новых химических технологий» федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал); **Тупикова Елена Николаевна**, к.х.н., доцент, доцент кафедры «Химия» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева», дали **положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация – **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа**, в своем положительном заключении, подписанном заведующим кафедрой «Технология нефти и газа» д.т.н., профессором **Ахметовым Арсланом Фаритовичем** и утвержденном проректором по научной и инновационной работе **Ибрагимовым Ильдусом Гамировичем**, указала, что практическая значимость работы заключается в использовании полученных результатов при разработке катализаторов и технологий процессов глубокой термодеструкции нефтяных фракций, выявленные закономерности могут быть использованы при совершенствовании приемов управления свойствами катализаторов.

Соискатель имеет 22 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 20, из них в рецензируемых научных изданиях – 5, 15 работ опубликованы в трудах международных и всероссийских конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах. Суммарный объем опубликованного материала составляет 7.88 печатных листов, из них 1.78 печатных листа – **личный вклад автора.**

Основные работы, опубликованные в рецензируемых научных изданиях:

1. Тимошкина В.В., Зурнина А.А., Солманов П.С., Максимов Н.М., Пимерзин А.А. Исследование терموкаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья - деасфальтизата в присутствии катализаторов, формируемых из нефтерастворимых прекурсоров. Наногетерогенный катализ. 2019. Т. 4. № 2. С. 79-88.

2. Максимов Н.М., Зурнина А.А., Докучаев И.С., Солманов П.С., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Коптенармусов В.Б., Пимерзин А.А. Сравнительный анализ превращений модельных компонентов тяжелого нефтяного сырья в условиях крекинга в присутствии катализатора металлического и кислотного типов. Химия и технология топлив и масел. – 2020. – № 6. – С. 14-18.

3. Докучаев И.С., Зурнина А.А., Склюев П.В., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Исследование превращения гудрона в присутствии дисперсных и нефтерастворимых суспендированных катализаторов. Российский химический журнал (ЖРХО), 2023. – Т. LXVII. – № 3. – С. 3-10.

На автореферат диссертации поступило 8 положительных отзывов.

1. **Отзыв ведущей организации.** Замечания: 1) В работе присутствует ряд стилистических и орфографических ошибок. 2) В основных выводах работы (пункт 1) представлен отрицательный результат, он представляет научный интерес, однако не является основным выводом работы. 3) Литературный обзор не содержит ссылок на некоторые актуальные работы по переработке тяжелого углеводородного сырья в присутствии ультрадисперсных катализаторов для тяжелого углеводородного сырья. 4) Недостаточно уделено внимание механизму термокаталитической деструкции с предложенными катализаторами. 5) Некоторые эксперименты проводились только при двух температурах (2 раздел 4 главы), что затрудняет обоснование результатов.

2. **Отзыв официального оппонента, д.х.н. Смоликова М.Д.** Замечания: 1) По каким критериям выбирался список каталитических добавок? 2) Количество добавляемых катализаторов имеет диапазон 50-500 млн⁻¹ долей. Чем обусловлен выбор таких содержаний активного компонента? 3) Материальный баланс в условиях экспериментов с непрерывным отбором содержит представительный выход дистиллятных фракций (табл. 3.1), в т. ч. 180-280 °С. В табл. 4.2 такой фракции не показано. Объединять дистилляты фр. 180-350 °С в виде дизельной фракции едва ли возможно, лигроиновая фракция также является востребованным компонентом! 4) Хотелось бы увидеть в работе оценку качества продуктов и их пригодность для дальнейшей переработки во вторичных процессах. 5) Выделение актуальных направлений для переработки деасфальтизата или гудрона хотелось бы видеть более основательным, материал в таблицах для такого анализа присутствует. 6) За пределами работы осталась оценка экономической составляющей использования в

термокаталитическом крекинге «коммерческих образцов» ацетилацетонатов металлов. Любопытно бы оценить потенциал такого сырья.

3. Отзыв официального оппонента, к.х.н, доцента Тупиковой Е.Н. Замечания:

1) На с. 25. В схемах реакций разложения бензойной кислоты у частиц не указан неспаренный электрон или заряд. 2) На с. 70 при описании методики испытаний на установке периодического действия говорится о том, что катализат выгружали из реактора, продували азотом и подвергали разгонке, тогда как из схемы установки следует, что катализат должен отгоняться в приемник, а в реакторе остается только кокс и кубовый остаток. 3) С. 78, табл. 3.2 и в тексте описания таблицы не указано в каких единицах измерения представлен компонентный состав газообразных продуктов крекинга. 4) Для обоснования выбора катализатора автором была построена матрица контрастов (табл. 3.4 и 3.5, с. 85-86) и сделан вывод, о том, что наиболее перспективными являются катализаторы, формируемые из ацетилацетонатов железа и никеля. При этом для ацетилацетоната кобальта (50 и 500 млн^{-1}) сумма положительных факторов такая же, как для никеля. Обоснованно ли исключение этого катализатора из числа перспективных, тем более, что в автоклавных экспериментах он продемонстрировал, наряду с марганцем, лучшие свойства? 5) На с. 96 утверждается, что повышение плотности фракции НК-180 °С, полученной в присутствии катализаторов, «свидетельствует о протекании реакций дегидрирования в присутствии катализаторов». Поясните это утверждение. Тем более, что йодное число фракции, для большинства катализаторов меньше. 6) Грамматические и стилистические ошибки.

4. Отзыв д.т.н. Рудяка К.Б. (ООО «РН-ЦИР», г. Москва). Замечания: 1) На стр. 16 автор указывает, что во всех бензиновых фракциях содержание олефиновых углеводородов ниже, чем в бензине термического крекинга без катализатора. В чем заключается роль катализатора в наблюдаемом явлении? 2) Для наиболее перспективных образцов катализаторов полезно было бы дополнить эксперименты еще рядом температур испытаний и концентраций катализатора.

5. Отзыв к.т.н. Резниченко И.Д. (ПАО «Газпром нефть», г. Санкт-Петербург). Замечания: 1) Какова скорость нагрева автоклава (на стр. 7 автореферата эта информация не указана)? 2) Как автор видит дальнейшее развитие данного направления исследований?

6. **Отзыв Голубева А.Б.** (ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов», г. Новокуйбышевск). Замечания: 1) На основании чего сделано предположение о формировании сульфидов металлов из соответствующих ацетилацетонатов? 2) В автореферате не указана фирма-производитель ацетилацетонатов. Как определялось содержание основного компонента, как характеризовались использованные ацетилацетонаты?

7. **Отзыв д.т.н. Петрова В.В.** (ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет», г. Комсомольск-на-Амуре). Замечания: 1) Почему индекс крекинга уменьшается с увеличением концентрации катализатора. Каков предполагаемый механизм этого процесса. 2) На рис. 2 автореферата представлена «зависимость электроотрицательности элемента от индекса крекинга ...». На мой взгляд электроотрицательность элемента не зависит от индекса крекинга.

8. **Отзыв к.х.н. Гончарова А.В.** (ФГБУН ИХН СО РАН, г. Томск). Замечания: 1) Текст автореферата великоват и перенасыщен таблицами. 2) В связи с выбранным типом диаграммы (Рис. 1 на стр. 8) и цветовой схемой (черно-белая) данный рисунок является сложным для восприятия. 3) Проводились ли физико-химические исследования катализаторов после процесса? 4) С чем связано увеличение содержания серы во фракции 180-350 °С (табл. 8, стр. 20) в процессе термokatалитического крекинга при температуре 440 °С в присутствии ацетилацетонатов марганца и кобальта относительно термического крекинга?

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 **выявлены** особенности протекания реакций термодеструкции тяжелого нефтяного сырья, **установлено**, что нефтерастворимые катализаторы, формируемые из ацетилацетонатов Fe, Mo, Ni, Co в процессе термokatалитического крекинга деасфальтизата, не оказывают существенного влияния на выходы продуктов по сравнению с термическим процессом, однако принципиально изменяют их физико-химические свойства. **Новых понятий введено не было.**

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что **впервые систематически исследован** процесс каталитического термокрекинга на основе катализаторов, формируемых *in situ* из широкого набора ацетилацетонатов (Fe, Ni, Co, Mo, Al, Cr, Mn, Cu, Zn, Zr).

Показано влияние природы металла (Fe, Ni, Co, Mo, Al, Cr, Mn, Cu, Zn, Zr) и концентрации предшественника катализатора на скорость протекания реакций и физико-химические характеристики продуктов каталитического термокрекинга.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что полученные данные могут быть использованы при разработке технологий процессов переработки тяжелого нефтяного сырья, при проектировании установок висбрекинга. Обнаруженные закономерности превращений сырья, проявляемые в присутствии высокодисперсных катализаторов, приготовленных с использованием ацетилацетонатов переходных металлов, могут стать основой для дальнейших исследований и перспективных разработок с целью снижения температур процесса висбрекинга и улучшения качества получаемых продуктов.

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 расчетов и согласуется с общими теоретическими представлениями нефтепереработки и катализа; **использовано**

сравнение авторских данных с накопленной в литературе информацией об особенностях и механизмах реакций термоллиза сера-, азотсодержащих, металлоорганических соединений, углеводов различных классов; **установлено**, что результаты, полученные автором, не противоречат общепринятым теоретическим представлениям в данной области.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии соискателя в получении исходных данных и научных экспериментах, личном участии в апробации результатов исследования, обработке и интерпретации экспериментальных данных, подготовке основных публикаций.

На заседании 17.09.2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Зурниной Анне Александровне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия за исследование термokatалитических превращений нефтяных фракций.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 17, против - 0.

Председатель заседания
диссертационного совета

Блатов Владислав Анатольевич

Ученый секретарь
диссертационного совета
17 сентября 2024 г.



Ивлева Елена Александровна