

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук
Смоликова Михаила Дмитриевича
на диссертационную работу Зурниной Анны Александровны

«Превращения деасфальтизата и гудрона в присутствии высокодисперсных суспендированных катализаторов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Актуальность темы диссертации

Развитие сырьевой базы нефтепереработки происходит в направлении увеличения глубины переработки традиционного нефтяного сырья и вовлечения в переработку тяжелых нефтей и остатков. Для переработки тяжелого сырья в приоритете оказываются термические процессы, и актуальным является исследование термических процессов с элементами гидроочистки, т.е. термокаталитических процессов. Тема диссертации Зурниной А.А. связана с развитием новых технологических подходов переработки тяжелых фракций в направлении термического крекинга с использованием каталитических систем на основе широкого набора ацетилацетонатов металлов и является, несомненно, актуальной.

Новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- впервые систематически исследован процесс каталитического термокрекинга деасфальтизата и гудрона в присутствии катализаторов, формируемых *in situ* из набора ацетилацетонатов железа, никеля, кобальта, молибдена, алюминия, хрома, марганца, меди, цинка, циркония;
- установлена корреляция между числом крекинга и электроотрицательностью использованных металлов, характеризующая соотношение реакций, протекающих по радикальному и карбокатионному механизмам;
- исследовано влияние природы металла и концентрации предшественника катализатора на скорость протекания реакций каталитического термокрекинга;
- определены физико-химические характеристики продуктов каталитического термокрекинга деасфальтизата и гудрона.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения, выводы и обобщения, представленные в диссертации Зурниной А.А., являются вполне обоснованными.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса методов химического анализа: рентгенофлюоресцентного анализа, эффективной жидкостной хроматографии, методов ГЖХ, ГХ-МС;

Физико-химические характеристики сырья и продуктов определены с использованием методик и оборудования согласно соответствующим ГОСТам.

Достоверность научных результатов и выводов обусловлена корректностью используемых методик, согласованностью результатов экспериментов и научных положений и теории термических процессов, представленных в литературе.

Практическая значимость научных результатов

Ценность работы Зурниной А.А. для практики заключается в исследовании новых подходов, которые могут быть использованы при разработке технологий переработки тяжелого нефтяного сырья. Обнаруженные закономерности превращений сырья в условиях термокаталитического процесса могут стать основой для дальнейших исследований, например, в направлении снижения температуры термических процессов переработки тяжелых и остаточных фракций.

Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 225 ссылок, изложена на 141 странице текста, 19 таблиц и 60 рисунков.

Во введении рассмотрены современные технологии переработки тяжелых и битуминозных нефтей. Показана роль каталитического термокрекинга в переработке тяжелых нефтяных фракций, дано обоснование актуальности, новизны и практической значимости работы, сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава посвящена литературным данным о химическом составе нефтей и нефтяных фракций, использующихся в качестве компонентов сырья процесса термокрекинга. Рассмотрены катализаторы и добавки, используемые в процессах термического крекинга, способы создания и введения катализаторов и добавок в сырье термических процессов.

Вторая глава содержит сведения об объектах и методах исследования, приведен перечень методик исследования физико-химических свойств сырья и получаемых продуктов процесса.

Третья глава содержит результаты, полученные при изучении процесса термокрекинга тяжелого нефтяного сырья в условиях лабораторной установки периодического действия в присутствии ацетилацетонатных катализаторов на основе металлов Fe, Mo, Ni и Co, добавляемых в сырье деасфальтизат в количествах 50, 250 и 500 млн⁻¹ долей.

Представлены таблицы материальных балансов опытов с определением выхода жидкого катализата, в т.ч. фракций нк-180⁰С, 180-240⁰С, 240-350⁰С, фр.> 350⁰С, кубового остатка и кокса. Компонентный состав образующихся газов свидетельствует об активности каталитических систем в реакциях гидроочистки от серы.

Приведены корреляции между числом крекинга и электроотрицательностью металлов, позволяющие оценить вклад радикальных и ионных реакций.

Показано, что перспективными для дальнейших исследований являются катализаторы, формируемые из ацетилацетонатов железа (500 млн⁻¹ долей) и никеля (50 и 250 млн⁻¹ долей).

Четвертая глава посвящена обсуждению результатов, полученных при исследовании процесса термического крекинга деасфальтизата в условиях автоклава в присутствии катализаторов, формируемых из ацетилацетонатов Fe, Ni, Co, Cr, Al, Mn, Cu, Zn, Mo, Zr в концентрации 500 млн⁻¹ долей на металл. По результатам проведенных исследований ацетилацетонаты кобальта и марганца позволяют получать больший выход светлых нефтепродуктов с улучшенными характеристиками. Далее на отобранных катализаторах изучен процесс термического крекинга гудрона в условиях автоклава.

По экспериментальным результатам исследований превращения деасфальтизата и гудрона в режиме автоклава сделаны выводы:

- использование нефтерастворимых катализаторов оказывает влияние как на выход продуктов, так и на их качество, по сравнению с термическим крекингом;
- в таких процессах выход светлых нефтепродуктов выше, выход кокса ниже;
- катализаторы, формируемые из ацетилацетонатов различных металлов, влияют на плотность, содержание серы и азота, увеличивают цетановый индекс и уменьшают йодное число;

- сделан вывод о перспективности катализаторных добавок из ацетилацетонатов кобальта и марганца.

В **заключении** обобщены выводы по проделанной работе, даны рекомендации по выбору предшественников катализаторов для переработки тяжелого нефтяного сырья.

При знакомстве с работой возник ряд вопросов и замечаний:

1. Список использованных в работе каталитических добавок достаточно обширный и разнородный по металлам. 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. 180-280⁰С. В табл. 4.2 такой фракции не показано. Объединять дистилляты фр.180-350⁰С в виде дизельной фракции едва ли возможно, лигроиновая фракция также является востребованным компонентом!
4. Хотелось бы увидеть в работе оценку качества продуктов, в частности дистиллятных фракций, и их пригодность для дальнейшей переработки во вторичных процессах.
5. Выделение актуальных направлений (катализаторов) 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.

Высказанные замечания не затрагивают основных выводов и положений диссертационной работы. Работа характеризуется внутренним единством и представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне.

Основные результаты изложены в 20 работах, в том числе в 5 статьях в российских журналах, включенных в перечень ВАК, и в 15 материалах докладов в трудах международных и российских конференций.

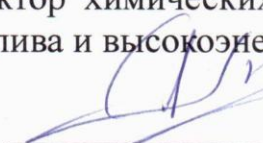
Содержание автореферата соответствует основным положениям и

выводам диссертационной работы. Диссертация соответствует заявленной специальности 1.4.12. Нефтехимия. Диссертационная работа выполнена в полном объеме и отвечает требованиям п.9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Зурнина А.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Дата составления отзыва: «__» «августа 2024 г.»

Официальный оппонент:

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), доктор химических наук (специальность 2.6.12. - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ)


Смоликов Михаил Дмитриевич

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал),
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54
Тел. +7(3812) 67-33-32
E-mail: direct@ihcp.ru

Подпись г.н.с., д.х.н. Смоликова Михаила Дмитриевича

заверяю, ученый секретарь, к.х.н.



_____ А.В. Сырьева