

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Общемировой тенденцией в нефтеперерабатывающей отрасли является рост потребления транспортных топлив и продуктов нефтехимического синтеза при одновременном снижении использования нефтепродуктов в энергетическом и промышленном секторах. Планомерное увеличение объемов добычи нефти постепенно приводит к истощению запасов легкого углеводородного сырья, пригодного для переработки с минимальным применением деструктивных вторичных процессов на НПЗ, и приводит к необходимости добычи и использования тяжелого нефтяного сырья. С точки зрения вариантов переработки такого сырья перспективными могут оказаться термические процессы, реализующие деструкцию сложных молекул сырья и диспропорционирование водорода, входящего в их состав, между получаемыми продуктами. Эффективность перераспределения водорода между продуктами может быть повышена при использовании катализаторов, формируемых *in-situ* в составе реакционной системы, что несомненно обуславливает актуальность исследований, проведенных в работе Зурниной Анны Александровны, по превращению тяжелого нефтяного сырья в присутствии катализаторов, получаемых из ацетилацетонатов различных металлов.

Научная новизна и практическая значимость работы.

Представленная работа характеризуется новизной проводимых исследований, поскольку впервые систематически рассматривает использование ацетилацетонов (железа, никеля, кобальта, молибдена,

алюминия, хрома, марганца, меди, цинка, циркония) в качестве предшественников катализаторов процессов термического крекинга. Впервые получены данные по материальным балансам процессов в присутствии указанных каталитических систем в режимах непрерывного отбора продуктов реакции и в условиях автоклава. Для продуктов каталитического термического крекинга впервые получен значительный объем систематических данных по показателям качества. На основании проведенных исследований представлены рекомендации по использованию изученных каталитических систем. Полученные данные могут быть использованы при реконструкции установок термического крекинга, висбрекинга, а также в учебном процессе при подготовке бакалавров, магистров и аспирантов по специальностям 18.03.01, 18.04.01, 18.06.01, 04.06.01. Результаты исследований, отраженные в диссертации, могут стать основой для оптимизации существующих процессов и разработки новых способов переработки тяжелого нефтяного сырья.

Достоверность полученных результатов.

Результаты научных исследований диссертанта опубликованы в 20 работах, в том числе в 5 статьях в российских журналах, включенных в перечень ВАК и в 15 сборниках докладов на международных и российских конференциях. В диссертации детально описаны методики проведения процессов крекинга, приведены схемы установок, имеются ссылки на стандарты и аттестованные методики проводимых физико-химических анализов. Достоверность экспериментальных результатов подтверждается тем, что они получены на современном оборудовании широко апробированными методами, такими как газовая хроматография, в том числе с масс-спектрометрией, высокоэффективная жидкостная хроматография, рентгенофлуоресцентный анализ и другими, по методикам ГОСТ. Полученные данные взаимно дополняют друг друга и не противоречат существующим признанным представлениям о химии термических процессов.

Общая оценка диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературных источников из 225 наименований. Материал работы изложен на 141 странице, содержит 19 таблиц и 60 рисунков.

Введение включает обоснование актуальности, цели и задачи работы, основные научные результаты и их практическую значимость.

В работе была сформулирована следующая цель: изучение закономерностей превращений деасфальтизата и гудрона в присутствии высокодисперсных суспендированных катализаторов, приготовленных с использованием ацетилацетонатов переходных металлов.

Для достижения цели автором были поставлены и решены следующие задачи:

- исследовать влияние природы металла и концентрации предшественника катализатора на скорость протекания реакций процесса каталитического термокрекинга;

- исследовать влияние природы металла и концентрации предшественника катализатора на физико-химические характеристики продуктов процесса каталитического термокрекинга.

В первой главе (литобзор) детально рассмотрены химические особенности реакций термической деструкции различных классов углеводородов и гетероатомных соединений, приведены сведения о составе тяжелых нефтяных фракций, используемых для их термической переработки катализаторах, способах их приготовления и введения в каталитическую систему.

Во второй главе представлены объекты и методы исследования. Процесс каталитического термокрекинга тяжелых и остаточных нефтяных фракций в качестве сырья проводили на установке периодического действия с непрерывным отбором продуктов реакции и в автоклаве в присутствии ацетилацетонатов широкого ряда металлов в качестве маслорастворимых предшественников катализаторов.

В третьей главе содержатся сведения о результатах экспериментов по термокрекингу тяжелого нефтяного сырья (деасфальтизата) на лабораторной установке периодического действия в присутствии различных концентраций ацетилацетонатов железа, молибдена, никеля и кобальта в сравнении с некаталитическим процессом. Представлены материальные балансы процессов, данные о содержании серы, непредельных и ароматических углеводородов, плотности и других свойств полученных продуктов. На основании проведенных исследований сделан вывод о перспективности для дальнейших исследований катализаторов, формируемых из ацетилацетонатов железа и никеля.

Четвертая глава посвящена обсуждению результатов экспериментов по термическому крекингу деасфальтизата и гудрона в автоклавных условиях в присутствии каталитических систем, образующихся из ацетилацетонатов 10 металлов (Fe, Ni, Co, Cr, Al, Mn, Cu, Zn, Mo, Zr). Показано, что применение ацетилацетонатов кобальта и марганца позволяет получить светлые нефтепродукты с улучшенными характеристиками с большим выходом.

Вопросы и замечания

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. На странице 25 в схемах реакций разложения бензойной кислоты у частиц не указан неспаренный электрон или заряд.
2. На странице 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. На странице 78 в таблице 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 (таблицы 3.4 и 3.5 на страницах 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 странице 96 утверждается, что повышение плотности фракции НК-180°С, полученной в присутствии катализаторов, «свидетельствует о протекании реакций дегидрирования в присутствии катализаторов». Поясните это утверждение. Отмечу, что йодное число фракции, характеризующее количество непредельных соединений, образующихся в реакции дегидрирования, для большинства катализаторов меньше.

6. Имеется ряд грамматических и стилистических ошибок: «...четному целому число» (с. 22), «...более низкомолекулярные кислоты», «...наиболее малоисследованных объектов» (с. 25), «...комплексов металлоорганических соединений» (с. 26), «...нерастворимая фракция в парафиновых углеводородах» (с. 27), «Содержание азота в процессах...» (с. 98).

Заключение

Указанные замечания не снижают ценности диссертационной работы, которая представляет собой законченное научное исследование. В работе обобщен и проанализирован большой объем экспериментальных данных, полученных при ее выполнении. Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы.

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

Нефтехимия.

Официальный оппонент:

Доцент кафедры химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва» (Самарский университет),
кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент



Тупикова Елена Николаевна

Дата составления: «29» августа 2024 г.

Контактная информация:

Тупикова Елена Николаевна

Полное название организации: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва» (Самарский университет)

Почтовый адрес: 443086, г. Самара, Московское шоссе, д. 34, корп. 3, ком. 412.

Телефон: +7 (846) 267-44-13

Электронная почта: tupikova.en@ssau.ru

Подпись Тупиковой Е.Н. удостоверяю.

Начальник отдела сопровождения деятельности
ученых советов Самарского университета

Бояркина Бояркина У.В.

«29» августа 2024 г.

