

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по НИР
ФГБОУ ВО «УИИТУ»



И.Г. Ибрагимов

2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

на диссертационную работу Зурниной Анны Александровны
«Превращения деасфальтизата и гудрона в присутствии высокодисперсных
суспендированных катализаторов»

на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.12. «Нефтехимия»

в диссертационный совет 24.2.377.03 при

Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении
высшего образования

«Самарский государственный технический университет»

Актуальность исследования

Рост объемов переработки тяжелых и битуминозных нефтей в мире связан как с открытием новых месторождений, так с вводом в опытно-промышленную эксплуатацию уже изученных. В РФ к таким месторождениям относятся месторождения Ашальчинской группы. Для НПЗ это означает, что наряду с ухудшением качества сырья возникнут новые вызовы по увеличению глубины переработки нефти. Как следствие не снижается потребность в создании деструктивных процессов нефтепереработки, к наиболее дешевым процессам относятся термические процессы, позволяющие с минимальными затратами за счет диспропорционирования уже существующего в сырье водорода добиться получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов. Новые перспективы открываются с разработкой процессов переработки тяжелого сырья в присутствии нанокатализаторов.

Создание таких каталитических систем является нетривиальной задачей: необходим выбор масло- или водорастворимых соединений-предшественников активной фазы, которые определяют, как условия проведения синтеза *in-situ*, так и физико-химические характеристики получаемых сульфидов, эффективность их работы в нефтяных дисперсных системах, к которым относятся тяжелые нефтяные фракции, остатки вакуумной и атмосферной перегонки и битуминозные нефти.

Для научно-обоснованного выбора предшественников и создания эффективных высокодисперсных суспендированных катализаторов необходимо изучение закономерностей процесса термической деструкции нефтяных фракций и физико-химических свойств полученных продуктов.

Изучению перечисленных вопросов и посвящены исследования, проведенные Зурниной Анной Александровной, что и обуславливает актуальность ее диссертационной работы.

Общая характеристика работы

Диссертация Зурниной Анной Александровной выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет».

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, общий объем диссертации – 141 страница, библиографический список литературы включает 225 наименований. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к оформлению диссертационных работ.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены степень разработанности темы исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, указана их апробация. Сформулированы цель и задачи исследований.

В первой главе представлен обзор литературы по тематике исследования. Обзор литературы состоит из четырех основных разделов, в которых представлены сведения о составе и физико-химических характеристиках нефтяных фракций, механизме реакций термолиза, катализаторах и добавках, используемых в процессах термического разложения сырья, приемах создания высокодисперсных систем. На основании материалов главы сделано заключение.

Во второй главе описаны методики, использованные для анализа сырья и продуктов процесса, процедуры введения предшественников активной фазы в нефтяные фракции, процедуры проведения эксперимента по термодеструкции.

Третья глава посвящена обсуждению результатов изучения реакций термического крекинга в условиях непрерывного отбора продуктов. Приводятся данные по испытаниям Fe, Mo, Ni, Co-катализаторов в различных концентрациях, полученных *in-situ* из соответствующих ацетилацетонатов в деасфальтизате, подвергнутом термодеструкции. На основании проведенных экспериментов выбраны наиболее перспективные образцы и их концентрации, с привлечением сведений об электроотрицательности предпринята попытка объяснить влияние природы катализатора на его активность.

В четвертой главе обсуждаются результаты процесса термического крекинга деасфальтизата и гудрона в условиях автоклава в присутствии сульфидных высокодисперсных катализаторов, полученных из ацетилацетонатов Fe, Ni, Co, Cr, Al, Mn, Cu, Zn, Mo, Zr при их концентрации 500 млн^{-1} на металл. Представлены материальные балансы процессов термического крекинга. Для продуктов определены выходы, групповой углеводородный состав, для целевых продуктов – основные физико-химические характеристики и показатели качества (плотность, йодное число, содержание серы, содержание азота). На основании полученных данных сделан вывод, что используемые нефтерастворимые катализаторы,

формируемые из ацетилацетонатов различных металлов в процессе термокаталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья оказывают влияние, как на выходы продуктов, так и на физико-химические свойства продуктов. При использовании данных катализаторов больше выход светлых, меньше выход кокса. Катализаторы, формируемые из ацетилацетонатов различных металлов существенно влияют на плотность, содержание серы и азота, увеличивают цетановый индекс и уменьшают йодное число получаемых фракций. Показано, что перспективными для дальнейших исследований и применения являются катализаторы, формируемые из ацетилацетонатов кобальта и марганца.

Четко поставлены задачи исследования и структурно-содержательно оформлены выводы по проделанной работе. Показана высокая результативность проведенного исследования и его значимость для практического применения. Содержание диссертации полностью соответствует содержанию автореферата и опубликованных работ. Тема диссертации соответствует научной специальности 1.4.12. «Нефтехимия».

Основные научные результаты и оценка их новизны

В диссертации, на основе проведенных исследований, получены следующие результаты, обладающие научной новизной и практической значимостью.

Научная новизна

Научная новизна представленной работы обусловлена тем, что впервые проведены систематические исследования процесса каталитического термокрекинга на основе катализаторов, формируемых *in situ* из широкого набора ацетилацетонатов (железо, никель, кобальт, молибден, алюминий, хром, марганец, медь, цинк, цирконий). Для полученных продуктов определены физико-химические характеристики и показатели качества. Исследовано влияние природы металла и концентрации предшественника

катализатора на скорость протекания реакций и физико-химические характеристики продуктов каталитического термокрекинга.

Практическая значимость полученных результатов

Результаты исследования, полученные соискателем, представляют значительный интерес для практики и могут быть использованы при разработке технологий процессов переработки тяжелого нефтяного сырья, при проектировании и реконструкции установок термического крекинга и 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 оптимизации условий проведения процессов и улучшения качества получаемых продуктов.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений

Обоснованность научных положений и достоверность результатов диссертации, выводов и заключения складываются из следующих составляющих: наличия детально проработанного литературного обзора, включающего как отечественные, так и иностранные публикации, четко и осознанно поставленной цели научной работы, использования современных экспериментальных методик, корректной обработки результатов экспериментов и соответствующей современному уровню знаний об объектах интерпретации полученных закономерностей.

Литературный обзор представлен 225 источниками, включающими 93 публикации в период 2014-2024 годы и 132 опубликованных ранее. Объем и структура литературного обзора дают представление о современном состоянии исследований в области химии и технологии катализаторов и процесса термического крекинга тяжелого нефтяного сырья различных

типов. На основе литературного обзора четко и корректно сформулирована цель и обозначены задачи диссертационного исследования.

Решение поставленных задач автор работы осуществляет с использованием современных методов физико-химического анализа и стандартных процедур обработки полученных данных.

При проведении исследований в качестве стандартных использованы методы определения физико-химических свойств и показателей качества: плотности по ГОСТ 3900-85, кинематической вязкости по ГОСТ 31391-2009, фракционного состава по ГОСТ Р 57036-2016, йодного числа по ГОСТ 2070-82, цетанового индекса по ГОСТ 27768-88.

На современном прецизионном оборудовании выполнены следующие физико-химические анализы и измерения: определение содержания МАУ и ПАУ (Shimadzu Prominence, Shimadzu UV-1700), определение содержания серы методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX800HS, определение составов углеводородных газов на программно-аппаратном комплексе Хроматек-Аналитик на базе газового хроматографа «Кристалл-5000.2», анализ группового химического состава, состава продуктов реакции на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, определение содержания серы и азота методом элементного анализа посредством сжигания навески пробы на анализаторе Multi EA 5000, Analytik Jena.

В качестве лабораторных методик использовались методики определения содержания азота по Къельдалю, методики испытания в условиях непрерывного отбора продуктов термического крекинга и в условиях автоклава.

Использование перечисленных методов физико-химического анализа и методик для определения свойств реагентов, продуктов реакции и исследуемых каталитических систем позволяет говорить о надежности полученных результатов.

Таким образом, результаты диссертационной работы Зурниной А.А. надежны, достоверны и выводы на их основе обоснованы.

Достоверность исследования также подтверждается опубликованными работами в центральной печати в изданиях, рекомендованных ВАК, а также индексируемых в базах данных WoS и Scopus, выступлениями на международных и российских конференциях.

Значимость результатов, полученных в диссертации, для развития знаний в области нефтехимии

1. Полученные в рамках работы результаты могут быть использованы при разработке катализаторов и технологий процессов глубокой термодеструкции нефтяных фракций.

2. Выявленные закономерности изменения каталитических свойств от концентрации и природы предшественника катализатора могут быть использованы при дальнейшем совершенствовании приемов управления каталитическими свойствами катализаторов, используемых в процессах термического крекинга и висбрекинга.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты полученных исследований могут использоваться в ведущих научных организациях, таких как ИОХ РАН, ИНХС РАН, ООО «РН-ЦИР», ИХН СО РАН, а так же при разработке базовых проектов, проектов по реконструкции установок термического крекинга и висбрекинга на территории РФ.

Результаты диссертационной работы рекомендуется использовать на промышленных предприятиях, в проектных организациях, а также в учебном процессе при подготовке бакалавров, магистров и аспирантов по специальностям 04.06.01 «Химические науки. Нефтехимия», 18.03.01, 18.04.01, 18.06.01 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» в высших учебных заведениях РФ.

По работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. В работе присутствует ряд стилистических и орфографических ошибок, которые не имеют принципиального значения и не влияют на качество представленной работы.

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 (нанокатализаторов) катализаторов для тяжелого углеводородного сырья.

4. Недостаточно уделено внимание (изучению) механизма термокаталитической деструкции с предложенными катализаторами.

5. Некоторые эксперименты проводились только при двух температурах (2 раздел 4 главы), что затрудняет обоснование (прогнозирование) результатов.

**Соответствие диссертационной работы и автореферата критериям
присуждения ученых степеней**

Диссертационная работа Зурниной Анны Александровны на тему «Превращения деасфальтизата и гудрона в присутствии высокодисперсных суспендированных катализаторов» соответствует паспорту научной специальности 1.4.12. «Нефтехимия», химические науки:

- пункту 2 Термические, каталитические и плазмохимические превращения углеводородов нефти. Разработка научных основ процессов синтеза, изучение механизмов реакций, роли гетероатомных компонентов нефти в превращениях углеводородов, подбор катализаторов;

- пункту 5 Глубокая переработка нефти, утилизация побочных продуктов и отходов. Мероприятия по охране окружающей среды в процессах нефтехимии.

Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы и оформлен в соответствии с установленными требованиями. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, 15 тезисов докладов. Автореферат полно передает изложенные в диссертационной работе результаты.

Общая оценка диссертации

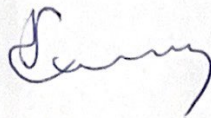
Диссертация Зурниной Анны Александровны на тему «Превращения деасфальтизата и гудрона в присутствии высокодисперсных суспендированных катализаторов», является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему, соответствует Положению о присуждении ученых степеней, утвержденному постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. с изменениями, внесенными постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21.04.2016 г., в том числе пунктам 9-11, 13, 14. В работе представлены результаты исследования, совокупность которых можно расценивать решение научной задачи, имеющей значение для развития методов термической переработки нефтяных фракций.

Диссертация по своей актуальности, научной и практической значимости соответствует критериям, предъявляемым Положением о присуждении ученых степеней к кандидатским диссертациям, а ее автор – Зурнина Анна Александровна - заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. «Нефтехимия».

Диссертация, автореферат и отзыв обсуждены и одобрены на заседании кафедры «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «УГНТУ» «18» июля 2024 г., протокол № 14.

Заведующий кафедрой «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «УГНТУ», доктор технических наук по специальности 05.17.07 — Химическая

технология топлива и высокоэнергетических веществ, член-корр. АН РБ,
профессор



Ахметов Арслан Фаритович

Подпись д.т.н. Ахметова А.Ф. заверяю,
начальник отдела по работе с персоналом



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический
университет» (ФГБОУ ВО «УГНТУ»)

Почтовый адрес: 450064, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1.

Телефон: +7(347)243-15-35, +7(347)242-07-12

Адрес электронной почты: tngrosoil@mail.ru

Адрес официального сайта в сети: <https://rusoil.net/>