

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Российский государственный
университет нефти и газа
(национальный исследовательский
университет) имени И.М. Губкина»,
кандидат технических наук,
доцент



Павел Калашников Калашников П.К.
«05» 09 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования «Российский
государственный университет нефти и газа (национальный
исследовательский университет) имени И.М. Губкина»
на диссертационную работу Зайцевой Елизаветы Георгиевны
«Крекинг тяжелого нефтяного сырья в присутствии модифицированных
угольных добавок», представленную на соискание ученой степени кандидата
технических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Актуальность темы исследования.

Актуальность темы исследования определяется необходимостью разработки эффективных технологий переработки тяжелых нефтей, запасы которых активно вовлекаются в эксплуатацию вследствие истощения традиционных углеводородных ресурсов. Тяжелые нефти отличаются высоким содержанием смолисто-асфальтеновых, гетероатомных и поликлинических соединений, термокаталитические свойства которых до сих пор недостаточно исследованы. Механизмы взаимодействия химического состава и текстурных характеристик добавок, используемых в процессах

кrekинга, и их влияние на глубину и селективность превращений асфальто- смолистых и гетероатомных соединений остаются также изученными не полно. Это ограничивает возможности оптимизации технологических процессов переработки тяжелых нефтей с целью получения востребованных продуктов. Диссертационная работа Зайцевой Елизаветы Георгиевны посвящена решению важной части этих проблем, в которых выявлены основные закономерности превращения компонентов тяжелой нефти и гудрона в процессах крекинга в присутствии угольных добавок с развитым поровым пространством, в том числе содержащих оксиды Ni/Al и Ni/Fe. Исследование реакционной способности и превращений высокомолекулярных компонентов тяжелого углеводородного сырья является актуальным для развития нефтехимии и повышения эффективности использования нетрадиционных углеводородных ресурсов. Это, в свою очередь, открывает перспективы для устойчивого развития отрасли, повышения экономической эффективности и снижения воздействия на окружающую среду. Вышесказанное подтверждает несомненную актуальность диссертационной работы Зайцевой Е.Г.

Научная новизна работы заключается в разработке нового методологического подхода к получению эффективных угольных добавок для процессов крекинга тяжелого углеводородного сырья. Подход базируется на увеличении в угольных добавках объема пор от 10 до 100 нм, соизмеримых с размерами асфальтеновых частиц, посредством активации паровоздушной смесью с последующей импрегнацией оксидов металлов, ускоряющих термокatalитические реакции превращения смолисто-асфальтеновых компонентов. Подобраны оптимальные условия активации и модификации угольных добавок, обеспечивающих высокую адсорбционную способность по отношению к асфальтенам тяжелых нефтей, что приводит к существенному увеличению степени их превращения.

Практическая значимость работы заключается в разработке эффективных методов активации угольных добавок и их модификации для повышения сорбционной емкости и улучшения процессов крекинга тяжелого

нефтяного сырья, что позволяет увеличить глубину переработки тяжелой нефти и, в том числе, увеличить выход светлых фракций. Предложенные методы и подходы являются перспективными для промышленного применения в нефтеперерабатывающей отрасли. Модификация угольных добавок оксидами Ni/Al и Ni/Fe позволяет увеличить сорбционную емкость и изменить состав продуктов крекинга, что приводит к оптимизации процесса переработки тяжелой нефти. Применение субкритического водного флюида и модифицированных угольных добавок также обеспечивает возможность регенерации отработанной добавки и повышения степени превращения асфальтенов при гидрокрекинге гудрона. Все это способствует более рациональному использованию тяжелого нефтяного сырья и повышению выхода ценных продуктов.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов не вызывают сомнений и подтверждаются корректной интерпретацией данных, полученных при комплексном анализе сырья и конечных продуктов экспериментальных исследований с использованием современных инструментальных методов. Использование современных методов анализа и корректная интерпретация данных, сопоставимых с авторитетными литературными источниками, способствуют не только получению новых результатов, но и подтверждению ранее установленных научных фактов. Это связывает этапы научного понимания и помогает создать единую научную картину термокаталитических превращений компонентов тяжелого нефтяного сырья.

Основное содержание и общая характеристика диссертационной работы.

Диссертационная работа Зайцевой Е.Г. характеризуется традиционной структурой и состоит из введения, литературного обзора, описания объектов и методов исследования, а также трех глав, содержащих анализ и обсуждение результатов. Завершают работу заключение и список литературы, включающий 242 источника, из которых значительная часть представляет

собой зарубежные публикации. Объем диссертационной работы составляет 143 страницы печатного текста, включает 36 рисунков и 18 таблиц.

Во введении обоснована значимость темы исследования, определены его цели и задачи, научная новизна, а также теоретическая и практическая ценность работы. Приведены основные положения, которые будут вынесены на защиту.

В первой главе представлен обзор научной литературы, посвященный исследованию изменения состава и свойств продуктов переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Приведены результаты экспериментальных исследований реакционной способности компонентов тяжелых нефтей в термокatalитических превращениях. В обзоре отражено современное состояние исследований в данной области, а также представлены существующие научные школы и направления. Обзор завершается выводами, на основе которых сформулированы цели и задачи настоящей работы. Результаты, описанные в данном разделе, представляют интерес для специалистов, занимающихся разработкой технологий переработки нетрадиционного углеводородного сырья.

В второй главе рассматриваются объекты и методы исследования, а также обосновываются критерии выбора угольной добавки для процесса крекинга тяжелого нефтяного сырья. Представлены методики активации и модификации угольных добавок с целью оптимизации их функциональных характеристик в процессах крекинга тяжелых нефтей и гудронов.

В третьей главе диссертации представлены результаты активации и модификации угольных добавок оксидами Ni/Al и Ni/Fe.

Показано, что активация угольных добавок в паровоздушной среде и последующая их термообработка в токе азота позволяют увеличить удельную поверхность и объем пор, преимущественно за счет увеличения площади микропор. Дальнейшая термообработка при 400 °С увеличивает общую площадь поверхности и объем пор угольных добавок с размерами от 10 до 100 нм.

Зайцевой Е.Г. рассматривается модификация угольных добавок путем

импрегнирования оксидов Ni/Al и Ni/Fe методом соосаждения из водных растворов нитратов с различным соотношением двух- и трехвалентных катионов металлов Ni, Al и Fe. На заключительной стадии модификации проводится термообработка угольной добавки при температуре 400 °C в атмосфере азота. Установлено, что модификация угольных добавок приводит к увеличению их сорбционной емкости по отношению к асфальтенам. Отмечается также, что активация и модификация исходной добавки приводит к повышению ее термостабильности.

В результате проведенных исследований разработана методика активации и модификации угольных добавок, позволяющая получить материалы с высокой термической стабильностью и сорбционной емкостью по отношению к асфальтенам.

В четвертой главе представлено исследование процесса низкотемпературного крекинга тяжелой нефти в токе азота и субкритического водного флюида с применением активированных и модифицированных угольных добавок составов Ni/Al и Ni/Fe, а также изучена регенерация отработанных угольных добавок. Основное внимание автора сосредоточено на сравнении выходов продуктов крекинга в различных условиях, влиянии модифицированных добавок на состав жидких продуктов и возможности многократного использования добавок в процессах крекинга. Установлено, что крекинг тяжелой нефти в субкритическом водном флюиде приводит к повышению выхода жидких углеводородов и снижению выхода газов и кокса. Кроме того, отмечено образование значительного количества водорода, участвующего в реакциях гидрирования непредельных соединений. Подчеркивается, что модификация угольных добавок способствует увеличению степени превращения асфальтенов и изменению состава жидких продуктов крекинга тяжелой нефти. Проведен сравнительный анализ различных методов регенерации отработанных добавок, включая экстракцию горячими растворителями и регенерацию в среде субкритического водного флюида. Результаты показали, что регенерация в субкритическом водном флюиде является наиболее эффективной. На основе полученных данных предложена блок-схема процесса крекинга тяжелого нефтяного сырья, включающая блоки активации и модификации угольной добавки, а также блок

регенерации отработанной добавки. Конечными продуктами предложенной схемы являются углеводородный газ, нефть, керосин и дизельное топливо.

В пятой главе изучено влияние модификации угольной добавки оксидами Ni/Fe на состав продуктов гидрокрекинга гудрона. Результаты показывают, что повышение температуры с 435 до 460 °С приводит к снижению выхода жидких продуктов и увеличению выхода газа. Модификация угольной добавки способствует уменьшению количества кокса и повышению выхода светлых фракций. Установлено, что модификация угольной добавки оксидами Ni/Fe позволяет повысить выход жидких продуктов, увеличить степень превращения смол и асфальтенов, снизить содержание ароматических углеводородов и увеличить содержание насыщенных соединений в гудроне. При этом использование модифицированной угольной добавки позволяет снизить температуру процесса гидрокрекинга до 450 °С без снижения степени превращения асфальтенов. Это свидетельствует о перспективности применения модифицированных угольных добавок в гидрокрекинге для оптимизации процесса и получения более качественных продуктов.

В заключении представлены детальные выводы по результатам диссертационного исследования.

Содержание каждой главы полностью коррелирует с положениями, выносимыми на защиту, что свидетельствует о логической последовательности и обоснованности выводов автора.

Рекомендации по использованию результатов работы.

Полученные результаты могут способствовать повышению эффективности нефтеперерабатывающих предприятий и представляют интерес для научных организаций и учебных заведений, занимающихся вопросами рационального использования углеводородных ресурсов и изучающих крекинговые процессы: «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр

Российской академии наук», профильные кафедры федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.12. Нефтехимия.

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

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

К диссертационной работе Зайцевой Е.Г. имеются **вопросы, замечания и пожелания:**

- 1) Как изменение условий активации и соотношения оксидов металлов влияет на изменение пористой структуры угольных добавок и как это, в свою очередь, отражается на составе и свойствах продуктов, полученных в результате крекинга?
- 2) Недостаточно полно раскрыт подход к выбору состава металлооксидных угольных добавок для крекинга тяжелой нефти и гидрокрекинга гудрона.
- 3) Для практического применения метода регенерации угольной добавки нужно разработать и оптимизировать технологию, чтобы обеспечить ее

многократное использование.

- 4) Для более полного изучения вопроса, указанного в пункте 1, было бы целесообразно провести дополнительные исследования по оптимизации параметров процесса крекинга с использованием модифицированных угольных добавок для различных типов тяжелых нефтей.
- 5) Целесообразно дополнительно исследовать вопросы экономической эффективности и экологической безопасности предложенных решений, обеспечив комплексный подход к обоснованию их практической применимости.

Высказанные замечания и пожелания носят рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Основное содержание работы представлено в 9 статьях, опубликованных в российских журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьях входящих в реферативную базу Scopus, 1 патенте РФ. Материалы диссертации обсуждались на 11 конференциях различного уровня. Количество и структура публикаций соответствуют пункту 13 Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013 в действующей редакции). Работа поддержана грантом Фонда содействия инновациям № 2080ГССС15-L/88578.

Автореферат диссертации Зайцевой Е.Г. отвечает требованиям пункта 25 Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013 в действующей редакции).

Диссертационная работа Зайцевой Елизаветы Георгиевны «Крекинг тяжелого нефтяного сырья в присутствии модифицированных угольных добавок» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена актуальная задача нефтехимии в области рационального использования углеводородного сырья за счет увеличения глубины переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков в процессе крекинга в присутствии модифицированных угольных добавок с установлением основных закономерностей изменения состава конечных продуктов, что имеет важное фундаментальное и практическое значение для развития нефтехимической промышленности. Работа соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства

РФ №842 от 24.09.2013 в действующей редакции), предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор заслуживает присуждения данной ученой степени по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

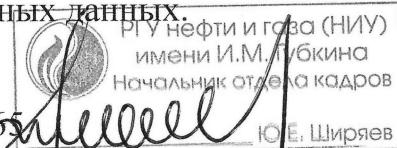
Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден на заседании кафедры технологии переработки нефти ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», протокол №1 от 01 сентября 2025 г.

Заведующий кафедрой
технологии переработки нефти
ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ)
имени И.М. Губкина»,
доктор технических наук
(05.17.07 - Химическая технология топлива
и газа (2.6.12. – химическая технология
топлив высокоэнергетических веществ)),
профессор

Капустин Владимир Михайлович

«05» 09 2025 г.

Даю согласие на обработку моих персональных данных.



119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» Министерства науки и высшего образования

Тел.: +7 (499) 507-85-98, E-mail: Kapustin.v@gubkin.ru

Вход. № 05-8517
«08» 09 2025 г.
подпись