

ОТЗЫВ

официального оппонента Барской Екатерины Евгеньевны

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 обусловлена необходимостью повышения эффективности переработки тяжелых нефтей. Интенсивное освоение традиционных углеводородных ресурсов привело к сокращению их запасов, и во всем мире в разработку стали вовлекаться месторождения тяжелых нефтей, переработка которых по традиционным схемам нефтеперерабатывающих заводов связана с высокими затратами. Недостаточная изученность влияния различных параметров на степень превращения компонентов тяжелого углеводородного сырья ограничивает разработку технологий глубокой переработки тяжелых нефтей, а существующие методы переработки нефтяного сырья без предварительного облагораживания приводят к увеличению производства тяжелых остаточных фракций. Кроме того, разрозненность и противоречивость данных о реакционной способности высокомолекулярных компонентов нетрадиционного тяжелого углеводородного сырья затрудняют разработку эффективных технологий их переработки. Выявление особенностей взаимосвязи состава и текстурных параметров добавок процессов крекинга с глубиной и селективностью превращения асфальто-смолистых и гетероатомных компонентов может способствовать интенсификации процессов крекинга тяжелого углеводородного сырья и повышению эффективности его переработки. Исследования, направленные на изучение влияния каталитически активных соединений на процессы переработки тяжелого углеводородного сырья, являются актуальными.

Таким образом, диссертационная работа Зайцевой Елизаветы Георгиевны, посвященная решению научной задачи, связанной с интенсификацией процессов крекинга тяжелого углеводородного сырья на основании закономерностей изменения состава и свойств угольных добавок в зависимости от условий их активации и модификации, является **актуальной**.

Структура работы и основные результаты. Диссертация Зайцевой Е.Г. изложена на 143 страницах и включает введение, 5 глав, в том числе литературный обзор, экспериментальную часть, а также трех глав, посвященных обсуждению результатов, заключение и список литературы.

Первая глава диссертационной работы (литературный обзор) посвящена вопросам облагораживания состава и переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Зайцева Е.Г. анализирует их ресурсный потенциал. Представлен

подробный аналитический обзор научной литературы, посвященной изучению состава и реакционных свойств компонентов тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Проанализированы физико-химический состав, а также условия образования низкомолекулярных соединений в процессах крекинга. Это позволяет получить общее представление о текущем состоянии исследований в данной области. Особенно ценными являются описания отличительных особенностей современных каталитических технологий глубокой переработки тяжелого нефтяного сырья, а также критериев выбора угольных добавок как носителей каталитически активных центров и способов их активации и импрегнирования. Автор подчеркивает важность исследований каталитических превращений асфальтено-смолистых, полиароматических и гетероатомных соединений в процессах крекинга и гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья. Это направление исследований представляется актуальным и перспективным, особенно учитывая эффективность каталитически активных соединений для переработки тяжелых нефтей и остатков. Однако автор диссертации указывает на эмпирический характер многих работ, что затрудняет обобщение данных и подчеркивает необходимость более глубоких и систематизированных исследований в этой области. В целом, первая глава представляет собой ценный вклад в понимание современных тенденций и достижений в области переработки тяжелых нефтей и остатков. Она может служить основой для дальнейших исследований и разработок в этой области.

Во **второй главе** автор подробно описывает объекты и методы исследования. Особенно стоит отметить использование современных методов анализа, таких как низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, сканирующая электронная микроскопия, ИК-Фурье и рентгенофлуоресцентная спектроскопия и другие методы, что позволило получить достоверные результаты. Зайцева Е.Г. уделяет внимание описанию методов активации и модификации угольных добавок, что также является важным аспектом исследования.

В **третьей главе** рассматриваются методы получения модифицированных угольных добавок для интенсификации процессов крекинга тяжелого углеводородного сырья. Основное внимание уделяется изучению взаимосвязи текстурных свойств угольных добавок от условий активации и их модификации импрегнированием смешанных оксидных фаз Ni/Al и Ni/Fe. Автором определены оптимальные условия активации угольных добавок, которые позволяют получить развитую пористую структуру. Установлено, что модификация угольных добавок смешанными оксидами Ni/Al и Ni/Fe создает структуру с мезо- и макропорами, что обеспечивает увеличение сорбционной емкости по отношению к асфальтенам более чем в 1,5 раза и повышает термостабильность угольной добавки. Это способствует повышению эффективности процессов облагораживания тяжелых нефтей и глубокой переработки остаточного нефтяного сырья.

В **четвертой главе** диссертационной работы основное внимание уделяется исследованию влияния модификации угольной добавки оксидами металлов на выход жидких углеводородов, газов, кокса, а также на содержание смол,

асфальтенов и ароматических углеводородов в продуктах крекинга тяжелой нефти в атмосфере азота и в субкритическом водном флюиде. Автором установлено, что для проведения процесса крекинга тяжелой нефти с угольной добавкой наиболее подходящей средой является субкритический водный флюид. Модификация угольной добавки оксидами Ni/Al и Ni/Fe приводит к увеличению степени превращения асфальтенов и изменению состава жидких продуктов. В главе также рассматривается процесс регенерации отработанной угольной добавки и возможность ее повторного использования в процессах крекинга. Четвертая глава диссертационной работы также включает описание поточной схемы облагораживания тяжелой нефти в субкритическом водном флюиде с участием модифицированной угольной добавки. Результаты исследования позволяют оптимизировать процесс термического облагораживания тяжелого нефтяного сырья в процессе низкотемпературного крекинга с получением продуктов с низким количеством смолисто-асфальтеновых веществ.

В пятой главе рассматривается влияние модификации угольной добавки оксидами Ni/Fe на состав продуктов крекинга гудрона в атмосфере водорода при температуре 435–460 °С и давлении 17 МПа. Установлено, что модификация добавки приводит к снижению количества кокса, увеличению выхода углеводородов и изменению состава жидких продуктов. Показано, что использование модифицированной угольной добавки Ni/Fe при крекинге гудрона в атмосфере водорода позволяет снизить температуру процесса с 460 до 450 °С при сохранении высокой степени превращения асфальтенов, что приводит к увеличению выхода жидких продуктов с 78 до 87 %, содержащих 46 % светлых фракций.

Научная новизна исследований и полученных результатов. Впервые обнаружено, что введение смешанных оксидов Ni/Al и Ni/Fe в угольные добавки приводит к повышению сорбционной емкости по отношению к асфальтенам более чем в 1,5 раза и улучшает термостабильность угольной добавки. Впервые показано, что использование угольной добавки, модифицированной смешанными оксидами Ni/Fe, в процессах крекинга тяжелого нефтяного сырья приводит к значительному увеличению степени превращения асфальтенов за счет сорбции асфальтеновых веществ на поверхности добавки и последующего действия металлов Ni/Fe, интенсифицирующих реакции крекинга и гидрирования.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке модифицированных угольных добавок, которые могут интенсифицировать процессы крекинга тяжелого углеводородного сырья. Это особенно важно для переработки тяжелой нефти и гудрона, которые являются сложными для традиционных процессов переработки из-за высокого содержания смолисто-асфальтеновых веществ. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации существующих технологий крекинга и разработки новых, более эффективных методов переработки тяжелого нефтяного сырья.

В работе изложены научно-обоснованные технические и технологические разработки, имеющие существенное значение для нефтепереработки. Они могут

быть использованы на предприятиях, занимающихся добычей и переработкой тяжелого нефтяного сырья, включая тяжелые нефти и нефтяные остатки.

В диссертации представлены аргументированные **закключение** и выводы, основанные на исследованиях автора, направленных на интенсификацию процессов крекинга тяжелого углеводородного сырья. Анализ полученных данных показал, что активированные и модифицированные угольные добавки существенно улучшают технологические параметры крекинга, повышая выход целевых продуктов. Разделы работы интегрированы и дополняют друг друга, формируя целостное исследование, которое вносит значимый вклад в решение актуальных научной и практической задач.

По работе имеются вопросы и замечания:

1. Не совсем понятен выбор температур активации угольной добавки. Выбор сделан по данным термического анализа, литературным данным или по характеристикам поверхности после активации?

2. Отсутствует обоснование выбора дисперсности добавок и их влияния на состав продуктов крекинга тяжелого нефтяного сырья.

3. На стр. 68 диссертации при обсуждении данных термогравиметрического анализа угольной добавки отмечено, что потеря массы в интервале 170-250 С° связана с термическим разложением (в воздушной среде) или с деструкцией С-Н связей (в среде азота). Что, на мой взгляд, не верно, а скорее связано с испарением (эндо-эффект) и окислением (в случае воздушной среды) адсорбированных углеводородов.

4. Для чего на рис. 4.6 диссертации приведены молекулярные структуры пристана, гомогопана и дибензотиофена?

Сделанные замечания не влияют на высокую оценку работы, не ставят под сомнение ключевые выводы диссертации и не снижают ее общий уровень.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Научные положения и выводы диссертации обоснованы и достоверны благодаря использованию стандартных методик, современных методов анализа, методов статистической обработки данных, большого объема экспериментальных данных и их сопоставимости с литературными источниками.

По материалам работы опубликовано 9 статей в российских рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки, 2 статьи в журналах, входящих в реферативные базы WoS и Scopus, один патент на изобретение, 11 публикаций в трудах конференций различного уровня.

Автореферат в полном объеме отражает основные положения и результаты, изложенные в диссертации.

Диссертационная работа Зайцевой Елизаветы Георгиевны является законченной научно-квалификационной работой, в которой представлено решение задачи, актуальной для нефтехимии, которая заключается в разработке состава угольных добавок, модифицированных оксидами металлов, и установлении

закономерностей их влияния на фракционный, групповой, структурно-групповой составы продуктов крекинга тяжелой нефти и нефтяного остатка с целью увеличения глубины переработки тяжелого нефтяного сырья.

Диссертационная работа Зайцевой Елизаветы Георгиевны полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым к квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор, заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент,
кандидат химических наук
(02.00.13 (1.4.12.) – Нефтехимия),
старший научный сотрудник
лаборатории химии и геохимии нефти
«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»
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
+7 (843) 231-91-65
barskaya@iopc.ru

Барская Екатерина Евгеньевна

« 4 » сентября 2025 г.

Вход. № 05-8519
« 08 » 09 2025 г.
подпись

