

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук Давлетшина Артура Раисовича 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

Развитие технологий переработки тяжелого нефтяного сырья, включая тяжелые нефти, обусловлено увеличением их добычи в последнее время. Актуальным является вопрос необходимости разработки новых подходов и технологий для повышения эффективности переработки тяжелого нефтяного сырья. Наиболее перспективными методами повышения глубины переработки являются каталитические подходы, но их широкое применение ограничено высокими капитальными вложениями и затратами на катализаторы и водород. Процессы термokatалитических превращений высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей и остаточных нефтяных фракций имеют большое значение для оптимизации процессов переработки тяжелой нефти и повышения эффективности получения ценных нефтепродуктов. Несмотря на активное изучение этих процессов, многие вопросы остаются нерешенными, что указывает на необходимость дальнейших исследований в этой области. Поэтому тема диссертационной работы Зайцевой Е.Г., посвященная синтезу каталитических систем на основе модифицированных угольных добавок для интенсификации процессов крекинга тяжелого углеводородного сырья, а также изучению их свойств и влияния на процесс конверсии высокомолекулярных соединений тяжелой нефти и глубокой переработки остаточного нефтяного сырья, является **актуальной**.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Автором диссертации **исследовано** влияние условий активации и соотношения металлов на текстурные параметры модифицированных угольных добавок. **Выявлено**, что использование угольной добавки, модифицированной оксидами Ni/Al и Ni/Fe, способствует наибольшей степени превращения асфальтенов и смол при низкотемпературном крекинге тяжелой нефти в субкритическом водном флюиде.

Определены оптимальные температурные режимы гидрокрекинга гудрона с использованием угольной добавки, модифицированной оксидами Ni/Fe.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты диссертационной работы Зайцевой Е.Г. вносят вклад в установление закономерностей направленного регулирования изменения состава продуктов крекинга тяжелого нефтяного сырья при использовании угольных добавок модифицированных оксидами металлов.

Результаты работы имеют практическое значение для оптимизации процессов переработки тяжелой нефти и гудрона, позволяя повысить эффективность в конверсии и, при этом, повысить энергоэффективность процесса. Полученные данные являются основой патента на способ переработки тяжелых нефтяных остатков. Поточная схема облагораживания тяжелого нефтяного сырья, предложенная Зайцевой Е.Г., представляет интерес для специалистов в области переработки нефти и может быть полезна для оптимизации производственных процессов в нефтепереработке.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации. Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне. Зайцевой Е.Г. проведены эксперименты по крекингу тяжелой нефти и гудрона при различных условиях, с использованием современных аналитических методов исследованы изменения состава продуктов в зависимости от основных технологических параметров: температуры, давления процесса и применения каталитических систем - активированных угольных добавок. Результаты интерпретированы обоснованно, доказательно и согласуются с результатами, опубликованными в научной периодике.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы были представлены на конференциях: XV Всероссийская научно-практическая конференция «Нефтепромысловая химия» (г. Москва, 2020); XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета (г. Томск, 2021); Всероссийская научная конференция с участием иностранных ученых, посвященной 150-летию академика АН СССР И.М. Губкина и 110-летию академика АН СССР и РАН А.А. Трофимука «Новые вызовы фундаментальной и прикладной геологии нефти и газа - XXI

век» (г. Новосибирск, 2021); 76-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ - 2022» (г. Москва, 2022); XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера (г. Томск, 2022); XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2022); Международная научно-практическая конференция «Глубокая переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков» (г. Казань, 2022); XIV Международный молодежный научно-практический конгресс «Нефтегазовые горизонты» (г. Москва, 2022); XV научно-практическая конференция Итогового заседания технологической платформы и I Научной школы молодых ученых (г. Москва, 2022); XIX Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2023).

По материалам диссертационной работы опубликовано 9 статей в российских рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки, 2 статьи в журналах, входящих в реферативные базы WoS и Scopus, 1 патент на изобретение, 11 тезисов докладов в трудах конференций различного уровня.

Автореферат в полном объеме отражает основные положения и выводы диссертационного исследования.

Структура работы и основные результаты

Диссертационная работа Зайцевой Е. Г. изложена на 143 страницах и состоит из введения, пяти глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, посвященную методам и объектам исследования, три главы обсуждения результатов, заключения, списка литературы из 242 источников.

Аналитический обзор предоставляет обширную информацию о составе, физико-химических свойствах и технологиях переработки тяжелого нефтяного сырья. Детально рассмотрены компоненты тяжелого нефтяного сырья, их химические свойства и реакционная способность, а также роль катализаторов в процессах переработки. Особенно полезными являются разделы, посвященные углеродным носителям и их активации, а также импрегнированию оксидами металлов. Это важные аспекты для понимания современных подходов к переработке тяжелого нефтяного сырья. В результате глубокого анализа научной литературы автор работы выявил основные проблемы и противоречия в

области реакционной способности высокомолекулярных компонентов нефти, что позволило сформулировать цели и задачи исследования.

В экспериментальной части исследования описаны характеристики угольных добавок компании СУЭК «Красноярск», состав и свойства тяжелой нефти Ашальчинского месторождения и тяжелого нефтяного остатка АО «ТАИФ-НК», методология активации угольных добавок и импрегнирования солями металлов. Подробно описано проведение экспериментальных исследований на лабораторной каталитической установке и реакторе периодического действия. Описаны методы анализа, которые являются общепринятыми и широко используются в научных исследованиях.

Обсуждение результатов представлено **тремя главами диссертации**.

Первая глава обсуждения результатов посвящена изучению изменений в составе и свойствах угольных добавок при различных методах активации и модификации, полученные данные позволили автору сделать выводы о влиянии температурной обработки на текстурные и химические характеристики угольных добавок. Основное внимание уделено изучению взаимосвязи текстурных свойств угольных добавок с условиями их активации, включая активацию в паровоздушной среде и последующую термообработку в токе азота при разных температурах. Термический анализ угольных добавок выявил основные температурные интервалы разложения. Установлено, что активация в воздушной среде приводит к более значительной окислительной деструкции и развитию большей сорбционной площади поверхности. Рентгеноструктурный анализ выявил наличие аморфных и кристаллизованных фаз в угольных добавках, а также изменение их содержания в результате активации. Анализ морфологии поверхности добавок с помощью электронной сканирующей микроскопии показал увеличение размера макропор при активации. Установлено, что активация приводит к образованию большего количества макропор. Исследование пористой структуры добавок методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота также подтвердило изменение размеров. Расчет текстурных характеристик подтвердил высокую долю изменения размеров пор в общем значении удельной поверхности. Обработка в токе азота при 400 °С увеличивает общую площадь поверхности и количество мезо- и макропор.

Далее описывается модификация угольной добавки путем импрегнирования оксидных фаз Ni/Al и Ni/Fe. Представлены результаты рентгеноструктурного анализа, установлено, что при изменении соотношения катионов металлов от 2:1 до 3:1 увеличивается размер кристаллитов и отмечается изменение структуры порового

пространства угольных добавок. С помощью инфракрасной спектроскопии подтверждается импрегнирование смешанных оксидных фаз в структуру угольной добавки. Приведены данные о полосах поглощения, указывающих на процессы карбонизации угольной добавки после термообработки. Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают сложный рельеф поверхностей с вкраплениями смешанных оксидных фаз. Изменение соотношения никель-алюминий и никель-железо в оксидах оказывает влияние на размеры кристаллитов и структуру порового пространства добавок. Показано, что импрегнирование приводит к изменению пористой структуры и адсорбционных свойств. В результате модификации уменьшается удельный объем микро- и мезопор, увеличивается объем пор большего размера, что способствует адсорбции асфальтеновых ассоциатов. Исследование, проведенное автором, показывает, что активированные и модифицированные угольные добавки обладают большей сорбционной емкостью к асфальтенам по сравнению с исходными образцами. Также отмечается снижение потери массы при высокой температуре после активации, что может свидетельствовать об улучшении термостойкости добавок.

Во второй части обсуждения результатов рассматривается влияние угольной добавки на процесс низкотемпературного крекинга тяжелой нефти. Полученные результаты показали, что добавление угольной добавки в реакционную среду крекинга значительно увеличивает конверсию тяжелой нефти (с 59 % до 86 %). Модификация угольной добавки приводит к увеличению степени превращения асфальтенов. Наибольшей степенью превращения смолисто-асфальтеновых веществ отличается угольная добавка, модифицированная Ni/Fe в соотношении 2:1. Автором отмечается, что применение добавок, содержащих никель и железо, способствует повышению общей глубины конверсии и обеспечивает максимальный выход светлых нефтепродуктов. В главе представлены результаты исследований по регенерации отработанных угольных добавок. Описываются два метода регенерации: экстракция горячими растворителями и обработка в среде водяного пара при субкритических условиях с последующей термообработкой. Результаты показывают, что метод с использованием водяного пара в субкритических условиях более эффективен для восстановления общей площади поверхности и объема мезо- и макропор угольной добавки. Автором предлагается поточная схема облагораживания тяжелого нефтяного сырья на основе процесса низкотемпературного крекинга в субкритическом водном флюиде. Схема отличается наличием блоков активации и модификации угольной добавки. Отличительной

особенностью схемы также является блок регенерации отработанной угольной добавки, что позволяет осуществлять рецикл каталитической системы.

Третья часть обсуждения результатов посвящена изучению воздействия модифицированной угольной добавки, содержащей смешанные оксиды Ni/Fe, на процесс крекинга гудрона в атмосфере водорода. Показано, что модификация угольной добавки приводит к снижению количества кокса, увеличению конверсии гудрона и выходу светлых фракций.

Заключение, содержащее выводы и основные результаты диссертации, обосновано и достоверно подтверждается согласованностью экспериментальных данных, полученных с использованием различных инструментальных методов, и их аргументированной интерпретацией, сопоставленной с литературными источниками.

Вместе с тем, представленная диссертация имеет некоторые недостатки и по ней есть некоторые **замечания**:

1. В работе не продемонстрированы изменения, происходящие с оксидами металлов при крекинге тяжелой нефти и гидрокрекинге гудрона.
2. Не представлено обоснование выбора соотношения металлов в составе угольной добавки.
3. Корректно было бы провести экономическую оценку эффективности процесса низкотемпературного крекинга с участием модифицированных угольных добавок.

Представленные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на положительную оценку проведенного Зайцевой Е.Г. исследования.

Считаю, что диссертационная работа Зайцевой Елизаветы Георгиевны является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная для нефтехимии задача: установлены изменения продуктов крекинга и гидрокрекинга тяжелой нефти в присутствии активированных угольных добавок, модифицированных оксидами металлов. Основные научные положения и выводы, изложенные в диссертации, являются оригинальными.

Диссертационная работа Зайцевой Елизаветы Георгиевны по актуальности, новизне и практической значимости, поставленным задачам и уровню их решения, объему достигнутых результатов и обоснованности выводов 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, Зайцева Елизавета Георгиевна, заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент,
доктор технических наук, профессор кафедры
Технологии нефти и газа
Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Уфимский государственный
нефтяной технический университет»



Давлетшин Артур Раисович

« 22 » августа 2025 г.

Подпись Давлетшина А.Р. заверяю:



Сведения об официальном оппоненте.

Давлетшин Артур Раисович, доктор технических наук по специальности 2.6.12 (05.17.07)
«Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ».

Профессор кафедры Технологии нефти и газа Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский
государственный нефтяной технический университет».

Е-mail, телефон официального оппонента: davletshinar@list.ru, +7(919)1544910.

Почтовый адрес ФГБОУ ВО УГНТУ»: 450064, Приволжский федеральный округ,
Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1.

Тел: +7 (347)243–15–35.

Е-mail: tngrusoil@mail.ru.

Вход. № 05-8518
« 08 » 08 2025 г.
подпись 