

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Ганеевой Юлии Муратовны
на диссертационную работу Уразова Хошима Хошимовича
*«Особенности превращений компонентов тяжелых нефтей при крекинге в присутствии
никель- и кобальтсодержащих катализаторов»*,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.12. Нефтехимия

Актуальность. Каталитический крекинг является одним из распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти и определяет технико-экономические показатели современных и перспективных НПЗ топливного профиля. Несмотря на то, что процесс каталитического крекинга используется уже почти 100 лет (с 1930-х годов) и за долгое время своего существования неоднократно претерпевал изменения как в способе контакта сырья и катализатора, так и в ассортименте применяемых катализаторов, задача создания новых или модификация уже существующих катализаторов продолжает оставаться актуальной. С учетом возможного снижения количества нефти, поступающей на переработку, а также дальнейшего ухудшения ее качества, для обеспечения растущего спроса на светлые топлива особый акцент сделан на разработку новых и совершенствование имеющихся процессов и катализаторов для глубокой переработки вакуумных газойлей и других нефтяных остатков.

Традиционные катализаторы крекинга представляют собой композиционный материал, состоящий из матрицы, обеспечивающей пористую структуру катализатора, его механические свойства и первичный крекинг длинноцепочечных углеводородов, а также цеолита типа Y, основного активного компонента катализатора крекинга. Процессы гидроочистки и гидрокрекинга требуют катализаторы, совмещающие в своём составе крекирующие и гидрирующие компоненты. В качестве гидрирующих компонентов выступают сульфиды металлов (никеля, молибдена, вольфрама).

Принципиально новые подходы к созданию катализаторов для нефтеперерабатывающей отрасли позволят не только повысить эффективность процесса переработки, но и сделать производство экономически более выгодным, экологически безопасным и конкурентоспособным на мировом рынке нефтепродуктов. Одним из таких инновационных подходов является создание каталитических композиций, которые формируют активную форму катализатора в процессе крекинга нефтяного сырья и могут быть ориентированы на определенное сырье крекинга с учетом направления переработки конкретного сырья на конкретной установке.

В связи с этим поиск и разработка высокоэффективных каталитических композиций и синтез на их основе катализаторов *in situ*, являются важными и актуальными задачами, позволяющими создать гибкую технологию каталитического крекинга относительно направления переработки сырья. Исследование процессов трансформации высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей при каталитическом крекинге в присутствии сульфидов Ni и Co, образующихся *in situ*, заявленные целью диссертационной работы, открывает новые возможности переработки тяжелого углеводородного сырья и получения из него продуктов более высокого качества.

Поставленная цель и сформулированные задачи исследования определили логику проведения экспериментов и изложения результатов, структуру диссертации.

Научная новизна представленной работы состоит в использовании сульфидов Ni и Co, сформированных из нитратов Ni и Co ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и (C-Ni) и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) *in situ* в процессе каталитического крекинга тяжелой нефти. Впервые установлены закономерности каталитических превращений масел, смол и асфальтенов тяжелых нефтей при крекинге в присутствии Ni- и Co-содержащих катализаторов, образующихся *in situ*, а также выявлено влияние химической природы растворителя, применяемого для введения прекурсоров Ni- и Co-содержащих катализаторов в нефтяную систему, на выход и состав продуктов каталитического крекинга. Изучено влияние типа и количества предшественников катализаторов, образующихся *in situ*, на состав продуктов крекинга тяжелых высоковязких нефтей.

Практическая значимость работы заключается в разработке каталитической композиции на основе нитрата никеля, растворенного в ацетоне, позволяющего селективно превращать высокомолекулярные компоненты тяжелых нефтей в ценные продукты в процессе крекинга тяжелой нефти. Подобраны условия регенерации прекурсора катализатора.

Практическая значимость работы подтверждается патентами на изобретения № 2773141 от 30.05.2022 г. и № 2819895 от 28.05.2024 г.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка сокращений и списка литературы. Работа изложена на 122 стр. основного текста, включает 48 рисунков, 32 таблицы и 156 использованных источников.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, оценена степень разработанности проблемы, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость, приведены сведения об апробации работы и публикациях.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертации, в котором представлены современные представления о составе тяжелых нефтей и способах их термической обработки. Большое внимание уделяется описанию способов каталитической

конверсии тяжелого сырья и используемых при этом катализаторов. Плавно подводится идея, что традиционные гетерогенные катализаторы, хорошо зарекомендовавшие себя в процессе гидропереработки лёгких нефтяных фракций, могут не быть такими же эффективными при переработке тяжелых фракций, обогащенных высокомолекулярными углеводородами (УВ), смолисто-асфальтовыми веществами (САВ) и микроэлементами. Более перспективными в этом случае могут быть гомогенные дисперсные катализаторы, образующиеся *in-situ* и в качестве предшественников которых могут быть использованы водо- и нефтерастворимые соединения переходных металлов. Представлен обзор работ, ведущихся по этому направлению, и показана перспективность использования сульфидов переходных металлов, образующихся *in situ*, для конверсии тяжелых нефтей, в том числе и в пластовых условиях.

Во **второй главе** дается подробная сравнительная характеристика состава и свойств объектов исследования – тяжелых нефтей Зюзеевского и Ашальчинского месторождений, описываются предшественники катализаторов, образующихся *in-situ*, синтез катализаторов, методика проведения крекинга нефтей и непосредственно физико-химические методы исследования продуктов каталитической переработки нефти.

В **3 главе** обобщены результаты исследования. Третья глава посвящена изучению изменения состава тяжелых нефтей Зюзеевского и Ашальчинского месторождений при термической обработке в присутствии индивидуальных и смешанных катализаторов (сульфидов Ni и Co), образующихся *in situ*. В качестве предшественников катализаторов использовались твердофазные нитраты никеля (II) и кобальта (II) и их растворы в различных растворителях (дистиллированной воде, этаноле и ацетоне), оксиды никеля (II) и кобальта (II, III), смеси нитратов Ni и Co и их растворы в ацетоне. На каждом этапе изучался компонентный и фракционный составы нефтей, состав выделяющихся газов, а также фазовый состав продуктов уплотнения (коксового остатка). Кроме того, изучены продукты крекинга ашальчинской нефти в присутствии гидротермально синтезированных сульфидов Ni и Co. Т.е., проведено довольно-таки масштабное исследование, доказавшее, что в условиях проведения эксперимента сульфиды Ni и Co являются конечным продуктом преобразования используемых предшественников (нитратов и оксидов Ni и Co) и именно сульфиды в исследуемом температурном интервале катализируют крекинг нефти. Выбраны оптимальные концентрации предшественников катализаторов (в пересчете на оксиды металлов) для добавления их в нефть для получения нефтяных продуктов оптимального группового и фракционного составов – с пониженным содержанием САВ и повышенным выходом светлых фракций. Установлено влияние предварительного растворения предшественников Ni- и Co-содержащих катализаторов в

различных растворителях на состав продуктов крекинга тяжелых нефтей. В качестве наиболее оптимального растворителя прекурсора катализатора выбран ацетон, использование которого способствует увеличению выхода светлых фракций, замедлению коксообразования и значительному удалению сернистых соединений. С использованием дейтерированного ацетона продемонстрировано участие фрагментов ацетона в новообразовании масляной фракции. Показано, что металл, входящий в состав катализатора, избирательно влияет на степень деструкции различных компонентов тяжелых нефтей: в присутствии Ni происходит деструкция САВ, а в присутствии Со в большей степени деструкция высококипящих компонентов масел.

Изучен углеводородный состав масел и бензиновых фракций, а также изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов в процессе крекинга зюлеевской и ашальчинской нефтей в присутствии прекурсоров катализаторов, в том числе растворенных в ацетоне.

Подобраны условия регенерации прекурсора катализатора.

Выводы экспериментально обоснованы, отражают цель диссертационной работы.

Содержание диссертации в достаточной степени отражено в публикациях автора и патентах РФ. Материал доложен на научных конференциях и известен научной общественности, а ее основные положения обстоятельно изложены на 24 страницах автореферата. Диссертация написана четким и ясным языком, с использованием принятой терминологии, оформление диссертации существенных замечаний не вызывает. Текст автореферата соответствует содержанию и структуре диссертации и адекватно отражает полученные результаты. Основные публикации автора, приведённые в автореферате, соответствуют изложенному материалу.

По содержанию диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1) Сам прекурсор влияет на процессы превращения нефтяных компонентов? Как следует из диссертации, прекурсоры (нитраты металлов) при нагревании в нефтяной среде сначала превращаются в оксиды, затем (при участии серы, входящей в состав нефтяных компонентов) - в сульфиды Me_xS_y . Т.е., частичная трансформация нефтяных компонентов происходит еще до стадии формирования активной фазы катализатора. В этой связи не совсем понятен вклад непосредственно самого катализатора в процессы преобразования тяжелой нефти. В п.1 Выводов, в частности, написано *«Выявлено, что образование дополнительного количества светлых фракций при крекинге высокосернистых тяжелых нефтей в присутствии прекурсоров Ni-содержащих катализаторов обусловлено глубокой деструкцией смолисто-асфальтеновых компонентов, а прекурсоры Со-содержащих катализаторов селективно разрушают высококипящие компоненты масел»*, откуда

следует, что именно прекурсоры «делают» определенную часть работы. Таким образом, получается, что в работе оценивается не только роль катализаторов, образующихся *in situ*, в процессах преобразования нефтяных компонентов, но и роль промежуточных продуктов преобразования прекурсоров.

2) Как оценивалась конверсия нитратов Ni и Co в оксиды и далее в сульфиды при нагревании их в нефтях?

3) В качестве объектов исследования были выбраны 2 тяжелые нефти Ашальчинского и Зюзеевского месторождений, различающиеся по физико-химическим свойствам, групповому составу и структуре усредненных молекул. Одинаковы ли закономерности превращений этих нефтей при крекинге в присутствии прекурсоров катализаторов? В п. 3 Выводов говорится об особенностях изменения группового состава только ашальчинской нефти. Для зюзеевской нефти эти тенденции сохраняются? Микроэлементный состав нефтей будет влиять на результаты крекинга, в том числе и в присутствии катализатора?

4) Не всегда написанное соответствует данным соответствующих таблиц или рисунков.

Например, на стр. 45-46, написано: *По фракционному составу жидких продуктов крекинга ЗН с 0,2 % O-Ni уступает аналогичному эксперименту с 0,5 % C-Ni по массовой доле светлых фракций на 2,6 % мас.*

Если считать, что светлые фракции – это от НК до 360°C, то согласно рис. 3.3, выход светлых фракций ЗН с 0,2 % O-Ni составляет 56,3%, а с 0,5 % C-Ni – 55,2%. Т.е., не уступает.

Или на стр. 53 написано: *Содержание CO+CO₂ газов максимально при крекинге в присутствии воды, что может быть следствием протекания реакций парового риформинга [134]. Максимальное количество серосодержащих газов, равное 1,50 %, наблюдается при крекинге в присутствии B-Ni, в то время как при использовании B-Co этот показатель составляет 1,08 % мас.*

Согласно, например, табл. 3.2, в составе газообразных продуктов крекинга ЗН в присутствии C-Ni и C-Co содержание CO+CO₂ выше по сравнению с продуктами крекинга в присутствии воды, особенно для C-Co.

5) Не совсем понятна идея с дейтерированным ацетоном. Как следует из рис. 3.12, на всех ИК спектрах компонентов, выделенных из продукта крекинга, где в качестве растворителя использовался дейтерированный ацетон, присутствует «полоса поглощения в области 2050-2235 см⁻¹ относящаяся к колебаниям связей C-D в насыщенных структурах». Действительно, интенсивность этого пика для масляной компоненты несколько выше по сравнению с асфальтенами и смолами. Однако для того, чтобы можно было сравнивать интенсивности этих полос между собой, их надо нормировать, например, на полосу 1460

см⁻¹. Интенсивность полосы 1460 см⁻¹ для масляной компоненты существенно выше, поэтому, скорее всего, нормированная интенсивность полосы в области 2050-2235 см⁻¹ для масел будет не выше, чем для смол и асфальтенов.

Кроме того, на спектрах практически не показан участок 2300-2380 см⁻¹, где проявляются колебания связей дейтерия с углеродом в ароматических структурах, поэтому говорить о наличии или отсутствии пиков в этой области как-то не корректно. Не приведены также участки спектров в диапазоне 2800 – 3100 см⁻¹, где проявляются валентные колебания С-Н связей в насыщенных и ароматических соединениях. Возможно, для оценки роли ацетона достаточно было сравнить между собой ИК спектры компонентов без и с добавлением (обычного) ацетона в качестве растворителя прекурсора.

б) В экспериментальной части не приводятся методики определения содержания нафтеннов и непредельных УВ, данные о которых приводятся в тексте диссертации (табл. 3.23).

7) По поводу терминологии.

а) стр. 51, 52. Обычно пишут эмульсии типа «вода в масле», а не «вода-масло».

б) Почему продукты уплотнения (ПУ) называются коксом? (стр. 37 и др.). По определению кокс – это углеродистый остаток, получаемый при нагревании без доступа воздуха, а как указано в экспериментальной части, «эксперименты проводили в среде воздуха». Поэтому, наверно, более корректным будет использование термина «продукт уплотнения», а не кокс или «коксосодержащий катализатор» (стр. 64). В состав продуктов уплотнения будут также входить промежуточные продукты преобразования прекурсора катализатора и катализаторы, образовавшиеся *in situ*.

Сделанные замечания не влияют на положительную оценку выполненной работы. Огромный объем экспериментального материала, его корректный анализ и обработка с использованием современных физико-химических методов анализа не ставят под сомнение основные выводы диссертации и свидетельствуют о достаточно высоких квалификационных качествах соискателя.

Считаю, что диссертационная работа «Особенности превращений компонентов тяжелых нефтей при крекинге в присутствии никель- и кобальтсодержащих катализаторов» по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости, объему исследований и достигнутым результатам полностью отвечает квалификационным требованиям ВАК РФ (п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Результаты оппонируемой научно-квалификационной работы вносят существенный вклад в решение ряда проблем, связанных с каталитической переработкой тяжелого нефтяного сырья.

Автор диссертационной работы Уразов Хошим Хошимович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент,

главный научный сотрудник лаборатории химии и геохимии нефти Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», доктор химических наук (02.00.13. - Нефтехимия).

420008, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д.8

+7 (843) 231-91-65

ganeeva@iopc.ru

09.04.2025 г.

Ганеева

Ганеева Юлия Муратовна

