



ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата химических наук Уразова Хошима Хошимовича

на тему: «Особенности превращений компонентов тяжелых нефтей при крекинге в

присутствии никель- и кобальтсодержащих катализаторов»

по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Актуальность работы обусловлена растущей потребностью в эффективной переработке тяжелых и сверхтяжелых нефтей, что стало следствием увеличения потребления нефти и истощения запасов легких и средних нефтей. Запасы тяжелого нефтяного сырья как в мире, так и в Российской Федерации значительно превосходят запасы более легких нефтей, что также подчеркивает важность выбранного автором направления исследований. Для получения более легких углеводородных фракций из тяжелого нефтяного сырья используются термические и термокаталитические процессы, основанные либо на удалении углерода, либо на введении водорода. Процессы, основанные на введении водорода (гидропроцессы), обеспечивают получение наиболее качественных продуктов с наилучшим их выходом. Однако использование гидропроцессов для прямой переработки тяжелого нефтяного сырья может быть очень дорогим и не всегда экономически оправданным решением. Термические процессы без использования катализаторов имеют существенные ограничения в части управления материальным балансом, а также по качеству получаемых продуктов. Тяжелые нефти характеризуются высокой плотностью и вязкостью из-за высокого содержания смолисто-асфальтеновых веществ, что существенно затрудняет их переработку. Новые процессы, к числу которых относится исследуемый в работе каталитический крекинг в присутствии дисперсных катализаторов, образующихся *in situ*, могут оказаться более эффективными методами переработки компонентов тяжелых нефтей в легкокипящие фракции. В связи с этим тема диссертационной работы Уразова Х.Х., посвященная исследованию и установлению основных закономерностей превращения высокомолекулярных компонентов высокосернистых тяжелых нефтей при каталитическом крекинге в присутствии сульфидов Ni и Co, образующихся *in situ*, является актуальной.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что автором были впервые выявлены закономерности превращений масел, смол и асфальтенов при крекинге тяжелых нефтей в присутствии Ni- и Co-содержащих катализаторов, формирующихся *in situ* из нитратных предшественников в различных растворителях. Установлено влияние химической природы растворителя, применяемого для введения нитратных предшественников никель- и кобальтсодержащих катализаторов в тяжелое нефтяное сырье, на выход и состав продуктов крекинга. Показано формирование каталитически активных сульфидных фаз из нитратных предшественников Ni и Co при взаимодействии с серосодержащими фрагментами смол и асфальтенов в ходе процесса.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что в ней установлены закономерности превращений компонентов тяжелых нефтей в ходе крекинга в присутствии формирующихся *in situ* из нитратных предшественников Ni- и Co-содержащих катализаторов, а также выявлены происходящие при этом изменения структурно-групповых параметров смол и асфальтенов и углеводородного состава жидких продуктов каталитического крекинга тяжелых нефтей. Предложена каталитическая система на основе нитрата никеля, растворенного в ацетоне, позволяющая селективно превращать высокомолекулярные компоненты тяжелых нефтей в более легкие углеводородные фракции. Практическая значимость работы подтверждается патентами РФ № 2773141 и № 2819895.

Полученные результаты могут быть использованы в научно-исследовательских и образовательных организациях, выполняющих исследования и разработки в области переработки углеводородного сырья (ИНХС РАН, КФУ, КНИТУ, ИК СО РАН, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, МГУ им. М.В. Ломоносова).

Диссертационная работа хорошо структурирована и состоит из введения, трех глав (литературный обзор, объекты и методы исследования, результаты и обсуждение), выводов, списка сокращений и списка литературы, включающего 156 наименований. Работа изложена на 122 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков и 32 таблицы.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту, представлена научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных результатов, а также обозначен личный вклад автора.

Первая глава посвящена обзору литературы по тематике диссертационного исследования. Представлена информация о составе и строении тяжелых нефтей и рассмотрены существующие и перспективные способы их термической и термокаталитической переработки. Проанализированы современные исследования в области переработки тяжелого углеводородного сырья. Продемонстрирована перспективность способа переработки тяжелого нефтяного сырья с применением дисперсных катализаторов, формирующихся *in situ* в реакционной среде из водо- или нефтерастворимых соединений переходных металлов.

Во **второй главе** представлены основные физико-химические характеристики тяжелых нефтей Зюзеевского и Ашальчинского месторождений, которые были выбраны в качестве объектов исследований. Приведена информация об исходных материалах, используемых для приготовления катализаторов, описаны методики проведения процесса крекинга тяжелых нефтей, методики исследования физико-химических характеристик исходного сырья, продуктов крекинга и самих катализаторов.

Третья глава посвящена результатам и их обсуждению. В ней представлены результаты исследования превращений тяжелых нефтей Зюзеевского и Ашальчинского месторождений в процессе каталитического крекинга в присутствии монокомпонентных Co и Ni катализаторов, а также бикомпонентных NiCo катализаторов, формирующихся *in situ* из нитратов никеля и кобальта в ходе процесса. Исследованы процессы крекинга тяжелых нефтей в присутствии твердофазных предшественников катализаторов (для нефти Зюзеевского месторождения) и предварительно растворенных в различных растворителях (дистиллированная вода, этанол и ацетон) монокомпонентных (Co и Ni) и бикомпонентных (NiCo) предшественников катализаторов. В ходе проведения экспериментов были охарактеризованы углеводородные составы получаемых газообразных продуктов, бензиновых фракций и масел, структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов, фазовый состав и морфология продуктов уплотнения и отработанных катализаторов. На основании полученных результатов автором сделан вывод о том, что каталитически активными частицами в крекинге тяжелых нефтей являются сульфиды Ni и Co, образующиеся *in situ* в реакционных условиях. Исследованы процессы крекинга

ашальчинской нефти в присутствии предварительно синтезированных сульфидов никеля и кобальта, результаты которых подтвердили выводы о каталитической роли сульфидов переходных металлов. Показано, что никель- и кобальтсодержащие каталитические системы различным образом влияют на превращение компонентов тяжелых нефтей: Ni-содержащие катализаторы в большей степени обеспечивают глубокую деструкцию смолисто-асфальтеновых компонентов, в то время как Co-содержащие системы более селективно разрушают высококипящие компоненты масел. Определены оптимальные концентрации предшественников катализаторов и оптимальный растворитель (ацетон) для введения предшественника катализатора в нефтяную систему, позволяющие селективно превращать высокомолекулярные компоненты тяжелых нефтей в более легкие углеводородные фракции. Подобраны условия регенерации отработанной каталитической системы на основе Ni с получением в качестве продукта нитрата никеля (II).

Достоверность полученных автором экспериментальных результатов и обоснованность выносимых на защиту положений и выводов подтверждается использованием современных физико-химических методов исследования, а также публикациями в профильных рецензируемых журналах и докладами на специализированных научных конференциях. Обработка результатов исследований проведена на квалифицированном уровне.

Автореферат диссертации и опубликованные научные работы в полной мере отражают содержание и основные выводы диссертации.

К работе имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. В экспериментальной части на рисунке 2.1 приведена схема установки крекинга, однако ее описание не приведено, а в тексте диссертации рисунок 2.1 не упоминается.
2. В экспериментальной части в разделе 2.2 указано, что при проведении экспериментов количество предшественников Ni и Co «варьировалось в диапазоне от 0,1 до 0,5 % мас. при перерасчете на оксиды NiO и Co₃O₄». При этом не уточняется, что указанные концентрации взяты в расчете на превращаемую нефть.
3. При исследовании крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения на стр. 43 указано, что оптимальное количество катализатора C-Ni и C-Co составляет 0,5 мас.% в пересчете на NiO и Co₃O₄, соответственно. Корректно ли в данном случае говорить об

оптимальном содержании катализатора учитывая то, что эксперименты с количеством катализатора более 0,5 мас.% не проводили?

4. Корректно ли приводить данные газохроматографического анализа с точностью до сотых (таблицы 3.8, 3.18, 3.20 и др.)?

5. При исследовании крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения в присутствии предварительно растворенных предшественников катализаторов (раздел 3.1.2) на основании данных рентгенофазового анализа отработанных катализаторов предполагается, что в случае каталитических систем 0,1 мас.% В-Ni и 0,2 мас.% В-Co происходит образование рентгеноаморфных сульфидов состава Me_9S_8 , так как на дифрактограммах образцов отсутствуют соответствующие рефлексы. Есть ли дополнительные подтверждения образования рентгеноаморфных сульфидов состава Me_9S_8 для указанных катализаторов?

6. На изображениях, полученных с использованием сканирующей электронной микроскопии (рисунки 3.26, 3.27 и 3.31), отсутствует размерный маркер, что затрудняет оценку размеров частиц кокса и катализатора. В экспериментальной части при этом не указано увеличение.

7. Как избегали реокисления при проведении экспериментов с предварительно синтезированными сульфидами Ni и Co (стр. 99-100), учитывая, что они пирофорны?

8. Для оценки перспектив реализации рассматриваемого процесса крекинга тяжелых нефтей в присутствии Ni и Co катализаторов, формирующихся *in situ* из нитратных предшественников в различных растворителях, полезно привести общий материальный баланс для одной из оптимальных версий реализации: на входе – массы исходной нефти, катализатора, добавки (например, ацетон); на выходе – массы газообразных продуктов, жидких продуктов (с разбивкой на фракции), кокса.

9. В работе содержится заметное количество опечаток, грамматических неточностей и жаргонных выражений.

Высказанные замечания не снижают общей положительной оценки работы. По актуальности поставленной цели, новизне, объему и качеству выполненных исследований, достоверности полученных результатов и выводов диссертационная работа Уразова Х.Х.

является завершенной квалификационной научной работой. В диссертационной работе решена важная научная задача по исследованию и разработке способов переработки тяжелого нефтяного сырья с применением дисперсных катализаторов, образующихся *in situ*. По своему содержанию диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Таким образом, диссертационная работа Уразова Х.Х. на тему: «Особенности превращений компонентов тяжелых нефтей при крекинге в присутствии никель- и кобальтсодержащих катализаторов» соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., в действующей редакции. Автор работы, Уразов Хошим Хошимович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,

заместитель директора по научной работе, дирекция

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Казаков Максим Олегович


07.05.2025

Контактные данные:

тел.: 7(383) 32-69-660, e-mail: kazakov@catalysis.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Адрес места работы:

630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Институт катализа СО РАН), дирекция
Тел: 7(383) 32-69-660, e-mail: kazakov@catalysis.ru

Подпись сотрудника Института катализа СО РАН

Казакова М.О. удостоверяю:

Ученый секретарь, кандидат химических наук




07.05.2025

Ю.В. Дубинин