

ОТЗЫВ

официального оппонента Корнеева Дмитрия Сергеевича на диссертационную работу **Нальгиевой Хавы Висангиреевны «Термические превращения смол и асфальтенов остатка атмосферной перегонки нефти в сверхкритической воде»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12 – Нефтехимия

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Нальгиевой Х.В. посвящена решению важной научно-технической задачи – увеличению глубины переработки нефтяного сырья, путем вовлечения тяжелых нефтяных остатков (ТНО). Переработка ТНО с получением дополнительных количеств дистиллятных фракций сопряжена с рядом технологических проблем, связанных со сложным химическим составом такого сырья, в первую очередь значительным содержанием высокомолекулярных компонентов. На сегодняшний день очевидно, что достичь эффективной конверсии нефтяных остатков возможно через глубокое селективное разрушение смолисто-асфальтеновых веществ. Это требует понимания закономерностей превращения смол и асфальтенов в различных условиях с целью дальнейшего управления их трансформацией в технологических процессах. Кроме того, важным становится поиск экологически безопасных и в то же время высокоэффективных технологий переработки ТНО. Это становится возможным благодаря использованию нетоксичных каталитических и водородо-донорных добавок. В частности, при переработке ТНО может использоваться сверхкритическая вода (СКВ), которая выступает как уникальный растворитель, а также как активный донор водорода, способствующий деструкции молекул смол и асфальтенов. Разработка новых и совершенствование существующих способов переработки ТНО с использованием комбинирования каталитических агентов и сверхкритической воды является актуальным и перспективным направлением с точки зрения увеличения выхода ценных дистиллятных фракций в конечном продукте – «синтетической нефти». Таким образом, важность и актуальность представленной диссертационной работы Нальгиевой Х.В. не вызывает сомнений.

Научная новизна работы

В работе Нальгиевой Х.В. впервые показана возможность использования трис-ацетилацетоната железа (III) в качестве прекурсора катализатора при термическом превращении тяжелых нефтяных остатков (мазуты барсуковской нефти, усинской нефти и

нефти месторождения Зуунбаян) в среде СКВ (450°C и 47 МПа). Описан механизм разложения прекурсора катализатора с образованием оксидов железа и каталитических композитов. Выявлены и количественно оценены гидротермальные и гидротермально-каталитические превращения остатков усинской и барсуковской нефтей в среде СКВ и СКВ+Пр: зафиксировано снижение выхода газов (в 1,8 и 7,2 раза) и (1,2 и 1,8 раза) и твердых продуктов (в 1,5 и 3,3 раза) и (в 2,3 и 4,0 раза); содержание масел растет в 1,3-1,4 и ~1,1 раза для остатков усинской и барсуковской нефтей соответственно. Установлено, что для остатка нефти зуунбаян наблюдаются обратные процессы, обеспечивающие повышение выхода высокомолекулярных продуктов. Впервые показано, что крекинг нефтяного остатка в среде СКВ приводит к трансформации структуры смол и асфальтенов, что проявляется в снижении их молекулярной массы в 1,4 и 4,5 раза, а в присутствии прекурсора катализатора – в 1,7 и 4,8 раза, соответственно. Показано, что асфальтены атмосферного остатка при крекинге в СКВ и в присутствии прекурсора катализатора более реакционноспособны по сравнению со смолами, что выражается в снижении выхода твердых продуктов практически в 2 раза, тогда как содержание масел увеличивается в 3 раза в СКВ и в 9,6 в СКВ+Пр при крекинге асфальтенов, что обусловлено большим содержанием алкильных фрагментов в их структуре по сравнению со смолами. Впервые установлены отличительные особенности углеводородного состава продуктов термического крекинга смол и асфальтенов, а также их превращений в среде СКВ и СКВ+Пр. В частности, в среде СКВ+Пр значительно снижается содержание би- и триаренов, тогда как образование олефиновых углеводородов увеличивается. Показан различный характер распределения четных гомологов n-алканов к нечетным при крекинге смол и асфальтенов, обусловленный наличием в смолах и асфальтенах углеводородов в адсорбированном, окклюдированном и «серосвязанном» состоянии.

Практическая значимость работы

Полученные в диссертационном исследовании новые экспериментальные данные могут быть использованы для разработки новых и оптимизации существующих процессов облагораживания тяжелого углеводородного сырья с высоким содержанием смол и асфальтенов. Предложенные кинетические модели могут служить основой для управления и прогнозирования превращениями высокомолекулярных соединений нефти в технологическом оборудовании. Впервые предложенное совместное использование воды в сверхкритическом состоянии и прекурсора катализатора – ацетилацетоната железа (III) представляется перспективным с точки зрения создания инновационного подхода к

моделированию и созданию новых технологических решений с целью повышения глубины переработки нефти и увеличения выхода дистиллятных фракций.

Достоверность полученных результатов

Научные данные диссертанта опубликованы в 8 статьях, рецензируемых в научных журналах, включенных в перечень ВАК и международные реферативные базы данных Web of Science и Scopus, а также представлены 9 материалами докладов в трудах конференций российского и международного уровня и 1 Ноу-хау «Лабораторный автоклав высокого давления для исследования высокотемпературных водных процессов». Достоверность экспериментальных данных и сформулированных выводов подтверждается тем, что представленные в работе результаты исследований получены дополняющими друг друга различными современными физико-химическими методами анализа на сертифицированном поверенном оборудовании (ИК-спектроскопия, рентгенодифракционный анализ, ПМР-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, элементный анализ, рентгенофлуоресцентный метод определения серы, термогравиметрия, сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения и др.). Надежность результатов обеспечивается также точностью применяемых приборов и отвечает требованиям повторяемости.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа Нальгиевой Х.В. представлена на 138 страницах, состоит из 4 разделов, введения и выводов, которые включают в себя 6 пунктов, списка сокращений и списка использованной литературы. Диссертация содержит 49 рисунков, 33 таблицы, список литературы состоит из 176 наименований и 2 приложения (А и Б).

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.

В первой главе представлен информативный обзор зарубежной и отечественной литературы по теме исследования. Представлена общая характеристика и сведения о смолах и асфальтенах, входящих в состав тяжелого углеводородного сырья. Представлен детальный обзор современного уровня исследований по переработке различного сырья в сверхкритической воде в различных условиях.

Во второй главе охарактеризованы образцы остатков атмосферной перегонки нефтей трех месторождений (Усинское, Барсуковское, Зуунбаян), которые различаются по физико-химическим свойствам и химическому составу, а также смолы и асфальтены, выделенные из остатка нефти Усинского месторождения. В экспериментальной части

работы представлены условия лабораторных экспериментов в среде СКВ в присутствии прекурсора катализатора – ацетилацетоната железа (III). Представлено краткое описание экспериментальных методик, которые использовались автором для анализа исходных нефтяных остатков, а также продуктов их конверсии (газы, масла, асфальтены, смолы, твердые коксообразные продукты), полученных при различных условиях термообработки.

В третьей главе представлены результаты определения термической стабильности компонентов остатка усинской нефти при варьировании температуры (400, 450 и 500°C) и продолжительности процесса (30 – 120 минут), на основе которых осуществлялся подбор оптимальных условий конверсии (температура и продолжительность процесса) нефтяных остатков. Показано, что при термическом крекинге нефтяных остатков протекают последовательные реакции конденсации высокомолекулярных компонентов с образованием значительного количества твердых продуктов. В ходе проведения экспериментов были охарактеризованы углеводородные составы получаемых газообразных продуктов, масел, структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов. На основании полученных результатов автором сделан вывод об отличительной особенности крекинга нефтяных остатков в СКВ в присутствии ацетилацетоната железа (III). Установлено, что их совместное использование при термоллизе тяжелого углеводородного сырья способствует повышению содержания низкомолекулярных углеводородов, входящих в состав масел, а также снижению образования побочных продуктов, таких как газ и твердый коксоподобный остаток, что является следствием различного состава объектов исследования, так и их реакционной способности. С использованием кинетической модели процесса крекинга рассчитаны эффективные константы скоростей реакций термических превращений компонентов исследуемых остатков.

Исследованы изменения структурно-групповых параметров молекул смол и асфальтенов, полученных при крекинге остатка нефти Усинского месторождения в различных условиях. Показано, что термоллиз в СКВ и присутствии ацетилацетоната железа (III) способствует протеканию глубокой деструкции молекул смол и асфальтенов, в результате снижается молекулярная масса молекул, уменьшается число структурных блоков и количество насыщенных и ароматических циклов в их составе.

Четвертая глава диссертационной работы посвящена исследованию конверсии смол и асфальтенов тяжелого нефтяного остатка нефти Усинского месторождения в среде сверхкритической воды и в присутствии прекурсора катализатора – ацетилацетоната железа (III). Показано, что использование СКВ при крекинге смол и асфальтенов позволяет снизить выход твердых продуктов и существенно изменить состав получаемых продуктов,

суммарный выход насыщенных и ароматических углеводородов увеличивается, за счет протекания процессов деструкции высокомолекулярных компонентов над процессами поликонденсации, которые согласуются с данными структурно-группового анализа вторичных смол и асфальтенов. Установлены основные тенденции изменения состава, структуры усредненных молекул смол и асфальтенов, выделенных из тяжелого нефтяного остатка и из продуктов крекинга. Установлены закономерности изменения компонентного и группового углеводородного состава масел термоллиза смол и асфальтенов.

Установлены закономерности изменения компонентного и углеводородного состава образующихся продуктов деструкции смол и асфальтенов. Показаны основные отличия от масел, полученных при термическом крекинге. С помощью ГХ-МС содержание насыщенных, ароматических и серосодержащих соединений в маслах, выделенных из продуктов крекинга смол и асфальтенов. Изучена морфология твердых коксоподобных продуктов.

Также в главе представлены данные по установлению роли воды в процессе конверсии асфальтенов, которыми показано, что в СКВ участвует в процессах преобразования в качестве донора водорода.

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

1. Значительная часть работы посвящена исследованию влияния ацетилацетоната железа на конверсию ТНО, смол и асфальтенов, однако название работы по какой-то причине этого не отражает.
2. На стр. 5 указано, что «...оксиды железа проявляют превосходные каталитические свойства в широком спектре процессов». Во-первых, после таких утверждений желательно ставить ссылку на источник информации. Во-вторых, возникает вопрос: какие есть недостатки железосодержащих катализаторов или ограничения их применения, учитывая, что железо не часто входит в состав каталитических систем традиционных процессов переработки нефти.
3. В пункте «научная новизна работы» не раскрыта суть новых полученных данных о совместном влиянии СКВ и ацетилацетоната железа на превращения компонентов ТНО в термических процессах; не указано и не конкретизировано какие именно установлены новые изменения состава и структуры смол и асфальтенов ТНО в среде СКВ в присутствии ацетилацетоната железа; не описаны новые данные об углеводородном

составе масел, полученных при термической обработке смол и асфальтенов в СКВ в присутствии ацетилацетоната железа и без него.

4. На стр. 39 описана методика получения ацетилацетоната железа (III). В связи с этим требуется пояснить авторская это методика или нет, на каком основании выбраны количества загружаемых реактивов и условия проведения синтеза? Также в работе не описано как доказывали состав и структуру синтезированного прекурсора катализатора?
5. На стр. 45 в методике определения молекулярной массы методом криоскопии не указана погрешность данного метода анализа. В данном случае это очень важно и требуется понимать доверительные интервалы полученных значений.
6. На стр. 47 в описании методики проведения ИК-спектроскопии утверждается, что полоса поглощения 1460 см^{-1} соответствует валентным колебания связи C-H в алифатических фрагментах. Утверждение ошибочно, 1460 см^{-1} – деформационные колебания C-H_{ал}
7. Методика определения фракционного состава продуктов крекинга, описанная на стр. 49, предполагает использование газожидкостной хроматографии. Насколько данный подход к определению фракционного состава корректен и насколько его результаты сопоставимы с определением по ГОСТ 2177-99 / ГОСТ Р 57036-2016?
8. При редактировании масс-хроматограмм, представленных в приложениях А и Б, корректнее было оставить ось абсцисс и ординат с информацией о времени удерживания и интенсивности пиков для возможности читателю самостоятельно оценить хроматограмму и сравнивать предложенные рисунки между собой.
9. По тексту работы встречаются некоторые орфографические ошибки, опечатки, неточные формулировки, а также есть неверно оформленные ссылки на литературные источники.

Сделанные замечания не влияют на положительную оценку выполненной работы и не ставят под сомнение основные выводы и защищаемые положения диссертации. Работа выполнена на высоком научном уровне, представляет собой завершённый труд, охватывает широкий спектр теоретических, методических и практических вопросов. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

Заключение

Огромный объем экспериментального материала, его корректный анализ и обработка с использованием современных физико-химических методов анализа не ставят свидетельствуют о высоких квалификационных качествах соискателя. Считаю, что диссертационная работа «Термические превращения смол и асфальтенов остатка атмосферной перегонки нефти в сверхкритической воде» 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 диссертационной работы вносят существенный вклад в решение ряда проблем, связанных с термокаталитической переработкой тяжелого нефтяного сырья, а ее автор Нальгиева Хава Висангиреевна заслуживает присвоения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12 – Нефтехимия.

Официальный оппонент:

доцент высшей нефтяной школы ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет»,
кандидат химических наук по специальности 02.00.13 Нефтехимия

11.09.2026



Корнеев Дмитрий Сергеевич

Я, Корнеев Дмитрий Сергеевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Югорский государственный университет», 628012, Ханты-Мансийский автономный округ - Югра, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, д.16.

Тел.: +7 (3467)377-000 (доб. 541), e-mail: d_korneev@ugrasu.ru

