

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Российский государственный университет
нефти и газа (национальный
исследовательский университет)
имени И.М. Губкина»
(ГУБКИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)



119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 65, корп. 1
Телефон: (499) 507-88-88 (многоканальный);
факс: (499) 507-88-77
E-mail: com@gubkin.ru; <http://www.gubkin.ru>
ОКПО 02066612; ОГРН 1027739073845
ИНН/КПП 7736093127/773601001

27 апреля 2023 г. № 964/3888
на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной и
международной работе
д-р техн. наук, профессор



А.Ф. Максименко

«27» апреля 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Гончарова Алексея Викторовича на тему «Влияние химического состава высокосернистых нефтяных остатков и условий крекинга на превращения их компонентов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12 Нефтехимия.

1. Актуальность диссертационной работы

В настоящее время нефтепереработка в Российской Федерации является одной из ключевых отраслей промышленности. По объемам перерабатываемой нефти Россия занимает третье место в мире, при этом глубина переработки на Российских НПЗ (в среднем) составляет 77,7%, в то время как в Европе и США 83-95 %. Одним из путей повышения эффективности нефтеперерабатывающей отрасли является вовлечение в переработку остатков атмосферной и вакуумной перегонки нефти. Отличительными особенностями данного сырья являются низкое атомное отношение Н/С, высокое содержание смол и асфальтенов, гетероатомсодержащих компонентов и металлов. Высокомолекулярные компоненты, в частности асфальтены, являются причиной образования большого количества твердого коксоподобного продукта, дезактивации применяемых катализаторов, а также снижения выхода дистиллятных фракций, что существенно снижает показатели эффективности переработки тяжелых нефтяных остатков.

Исполнитель: Иванова Людмила Вячеславовна

Телефон: 8(499)507-84-11

E-mail: ivanova.l@gubkin.ru

Другой немаловажной особенностью состава нефтяных остатков является присутствие значительных количеств серосодержащих соединений: содержание серы в мазуте и гудроне составляет в среднем до 2,5 и более 3,5 мас. %, соответственно, что делает невозможным использование продуктов переработки данного сырья в качестве топлива без предварительных стадий гидроочистки. Оксиды серы (SO_x), образующиеся при сжигании серосодержащего топлива различными транспортными средствами и на промышленных установках, являются серьезными источниками загрязнения воздушного бассейна. Поэтому многие страны принимают все более жесткие требования к экологическим характеристикам моторных топлив, устанавливающие ограничения по содержанию серы не выше 10 ppm, что является серьезной нагрузкой на нефтеперерабатывающую промышленность.

Для переработки тяжелого нефтяного сырья преимущественно используются процессы термического крекинга (коксование, висбрекинг и др.), которые позволяют получать относительно невысокие количества дистиллятных фракций, как правило, низкого качества. Данные процессы не отвечают современным экологическим требованиям к качеству получаемых продуктов. Таким образом, поиск путей эффективной переработки нефтяных остатков является одним из важных условий развития нефтеперерабатывающей отрасли Российской Федерации. С этих позиций, изучение химических свойств и термической стабильности высокомолекулярных соединений, процессов термических и термокatalитических превращений сернистых соединений, а также маршрутов их накопления в составе целевых продуктов является актуальной и практически значимой задачей.

2. Научная новизна и практическая значимость результатов диссертационного исследования

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

- получены новые данные о термической стабильности и реакционной способности смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелых высокосернистых нефтяных остатков в процессах термического и инициированного крекинга.
- установлены кинетические закономерности накопления и расходования гомологов тиофена, бензо- и дибензотиофена в процессе термической обработки высокосернистых нефтяных остатков, а также в присутствии инициирующих добавок различной природы.
- установлена взаимосвязь между составом серосодержащих структурных фрагментов молекул смол и асфальтенов и новообразованными сернистыми соединениями в продуктах крекинга высокосернистых нефтяных остатков.

Практическая значимость работы. Полученные экспериментальные данные о влиянии гетерогенных твердофазных и радикалообразующих добавок на деструкцию компонентов высокосернистых тяжелых нефтяных остатков могут использоваться как научные основы для оптимизации существующих процессов и разработки новых способов переработки такого сырья в дистиллятные фракции с низким содержанием сернистых соединений, что позволит расширить сырьевые возможности отечественной нефтеперерабатывающей отрасли и повысить качество получаемых нефтепродуктов. Практическая значимость результатов диссертационной работы подтверждается патентом на изобретение № 2773319 от 01.06.2022 «Способ переработки гудронов» (Заявка № 2021122439 от 26.07.2021).

3. Обоснованность научных положений и достоверность результатов

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов и выводов не вызывает сомнения и подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования, применением методик и поверенного сертифицированного оборудования, которые взаимно дополняют друг друга, а также тем, что результаты работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях и доложены на научных конференциях различного уровня.

4. Основное содержание диссертации

Диссертационная работа Гончарова А.В. изложена на 145 страницах, содержит 35 таблиц и 44 рисунка. Состоит из введения, пяти разделов, списка сокращений, выводов и списка литературы из 193 наименований.

Во введение отражена актуальность выполненной работы, поставлена цель исследования, определены задачи, решение которых необходимо для достижения цели исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы, основные защищаемые положения диссертации, выносимые на защиту.

В первой главе – литературном обзоре представлены достижения в области изучения индивидуальных высокомолекулярных – ароматических и серосодержащих соединений. Изложены современные представления о составе, строении смолисто-асфальтеновых компонентов, содержащихся в тяжелых нефтяных остатках. Выполнен обзор зарубежных и отечественных исследований по разработке новых процессов переработки тяжелого углеводородного сырья в присутствии соединений различной природы.

Во второй главе диссертации приведены основные физико-химические характеристики тяжелых нефтяных остатков (гудрона Омского НПЗ, мазута Новокуйбышевского НПЗ, гудрона, полученного из нефти Зюлеевского

месторождения). Представлена общая схема выполнения эксперимента и последующих анализов газообразных, жидких и твердых продуктов, принципиальная схема лабораторной установки для термообработки объектов исследования. Описаны методы исследования состава исходных тяжелых нефтяных остатков, а также продуктов их крекинга, такие как: элементный анализ, криоскопия в нафталине, ^1H -ЯМР спектроскопия, газовая и газожидкостная хроматография с селективным на серу детектором.

В третьей главе обоснован выбор условий проведения крекинга, изучено влияние температуры и продолжительности термообработки на состав получаемых продуктов для каждого из объектов исследования. Исследована термическая стабильность компонентов, входящих в состав объектов исследования, и влияние на них иницирующих (твердофазных и радикал-образующих) добавок.

В четвертой главе диссертационной работы приведены результаты исследования структуры усредненных молекул исходных смол и асфальтенов. Показаны изменения их структурно-групповых параметров в процессе термического крекинга, а также представлено влияние твердофазных и радикалообразующих добавок на трансформацию усредненных молекул.

В пятой главе работы представлены закономерности распределения сернистых соединений в составе продуктов термического и иницированного крекинга. Показано влияние твердофазных и радикалообразующих добавок на трансформацию серосодержащих соединений. Предложены пути образования отсутствующих в исходном сырье гомологов тиофена, бензо- и дибензотиофенов. В заключении автором сформулированы выводы по результатам исследования.

Автореферат по своей структуре и содержанию соответствует диссертационной работе. Выводы по результатам исследования соответствуют научным положениям, цели и задачам, поставленным в работе.

5. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации:

Полученные в диссертационной работе результаты рекомендуется использовать в научных организациях и учебных заведениях, в которых проводятся исследования по схожим тематикам, а именно: Институт нефтегазового синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Всероссийский институт по переработке нефти, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Уфимский государственный

нефтяной техникой университет, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Сибирский федеральный университет, НИ Томский государственный университет, НИ Томский политехнический университет, Самарский государственный университет, Дальневосточный федеральный университет и др.

При прочтении представленной работы возникли следующие замечания и вопросы:

1. Содержание асфальтенов в гудроне Омского нефтеперерабатывающего завода составляет всего 1,1 % мас. Как был получен данный объект?
2. При нагревании ацетата кальция он превращается в карбонат, что отмечает и сам автор. Какое принципиальное отличие во влиянии этих соединений на процесс крекинга, или разница только в количестве применяемой добавки?
3. Каковы основные отличия состава продуктов крекинга объектов исследования с твердофазными и радикалообразующими добавками? Чем они обусловлены?
4. Процесс термической обработки объектов исследования проводился в реакторах-автоклавах закрытого типа, проводилось ли измерение температуры внутри реактора, а также как оценивалась гомогенизация смесей гудрон(мазут):добавка?
5. Не ясно, почему содержание тиофена, бензо- и дибензотиофена в составе продуктов значительно ниже, чем их гомологов.
6. В главе 3 при описании экспериментальных результатов автор не представляет результаты в виде графиков, диаграмм, рисунков. Практически все экспериментальные результаты показаны в виде таблиц, которые достаточно трудны для восприятия.
7. Что, по мнению автора, является наиболее важным результатом исследования – получение дополнительных (до 10-15 % мас.) количеств дистиллятных фракций или возможность их обессеривания с применением доступных экспериментальных методов?

6. Заключение

Диссертационная работа Гончарова Алексея Викторовича на тему «Влияние химического состава высокосернистых нефтяных остатков и условий крекинга на превращения их компонентов» является законченной научно-квалификационной работой, проведенной на высоком научном и техническом уровне, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для химии нефти и нефтепереработки в области исследования изменений состава серосодержащих структурных фрагментов смол и асфальтенов, маршрутов накопления производных тиофена в продуктах термического и инициированного крекинга высокосернистых нефтяных остатков различного состава.

Таким образом, по новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения, теоретической и практической значимости диссертационная работа Гончарова А.В. в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор, Гончаров Алексей Викторович, безусловно достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12 Нефтехимия.

Отзыв на диссертационную работу рассмотрен и одобрен на заседании кафедры органической химии и химии нефти ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина» (протокол № 10 от « 20 » апреля 2023 г.).

Д-р.г.-мин.наук (04.00.13-Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых), канд.хим.наук (02.00.13- Нефтехимия), профессор, профессор кафедры органической химии и химии нефти




Гордадзе Гурам Николаевич

Д-р хим.наук (02.00.13 – Нефтехимия), профессор, профессор кафедры органической химии и химии нефти



Иванова Людмила Вячеславовна

Подпись Гордадзе Г.Н. и Ивановой Л.В. заверяю:
Начальник отдела кадров  Ширяев Ю.Е.