

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Рассматриваемая работа Гончарова Алексея Викторовича обобщает комплекс научных исследований, направленных на изучение закономерностей превращений компонентов нефтяных остатков, и, в частности, серосодержащих структурных фрагментов смолисто-асфальтеновых веществ в процессе инициированного крекинга.

1. Актуальность проблемы

Исследование различных термokatалитических процессов переработки нефтяных остатков и, в дальнейшем, их внедрение в промышленное производство, позволит повысить степень рационального использования нефти и глубину ее переработки. Наличие смолисто-асфальтеновых компонентов и сернистых соединений сильно осложняют процессы переработки нефтяных остатков. Для разработки наиболее технологически оптимального и экономически выгодного процесса, необходимо обладать максимально большей информацией о составе нефтяных остатков и превращениях их компонентов в процессах крекинга. Перспективным процессом, в этом направлении, является крекинг в присутствии различных твердофазных инициирующих добавок, в том числе радикалообразующих. Добавки за счет их направленного воздействия в процессах крекинга позволяют снизить содержание сернистых соединений и повысить содержание дистиллятных фракций в конечном продукте – «синтетической нефти». В этом плане актуальность представляемой работы не вызывает сомнений.

2. Научная новизна

Новизна представленной работы заключается в получении новых научных и экспериментальных данных о превращениях различных компонентов нефти в процессе инициированного различными добавками крекинга. Установлено, что крекинг высокосернистых остатков в присутствии твердофазных и радикалообразующих добавок приводит к увеличению содержания масляной (углеводородной) части продуктов крекинга, и снижению количества смол и асфальтенов за счет замедления реакций конденсации смол по маршруту смолы→асфальтены→кокс. Полученные данные о влиянии гетерогенных твердофазных и радикалообразующих добавок на процесс деструкции компонентов высокосернистых вакуумных остатков могут быть использованы для оптимизации как

существующих процессов нефтепереработки, так и в качестве основ разработки новых процессов переработки такого типа сырья с увеличенным выходом дистиллятных фракций и пониженным содержанием сернистых соединений. Необходимо отметить, что впервые были установлены кинетические закономерности накопления и расходования гомологов тиофена, бензо- и дибензотиофена при термической обработке высокосернистых нефтяных остатков, а также в присутствии иницилирующих добавок различной природы.

3. Практическая значимость

Практическая значимость работы заключается в получении новых экспериментальных данных, которые могут быть вполне использованы для усовершенствования термических процессов нефтепереработки, а также служить основой для разработки новых методов переработки с большим вовлечением нефтяных остатков.

Практическая значимость результатов диссертационной работы также подтверждается патентом на изобретение № 2773319 от 01.06.2022 «Способ переработки гудронов».

4. Достоверность результатов и выводов

Научные данные диссертанта опубликованы в 6 статьях в журналах из списка ВАК и в 13 материалах докладов научных конференций российского и международного уровня, получен 1 патент на изобретение (RU 2773319 C1). Достоверность полученных результатов подтверждается различными и дополняющими друг друга данными, полученными автором на сертифицированном оборудовании различными методами, а также независимыми исследованиями, выполненными другими авторами в аналогичных условиях. В экспериментальной части работы подробно описана методика крекинга, схема установки, а также методики работы по разделению и анализу продуктов крекинга.

5. Общая оценка диссертационной работы

В первой главе представлен достаточно краткий, но информативный обзор зарубежной и отечественной литературы по теме исследования. Представлено описание основных достижений в области анализа высокомолекулярных ароматических и серосодержащих соединений, и смолисто-асфальтеновых компонентов, являющихся важнейшей и значительной составной частью тяжелых нефтяных остатков. Проведен детальный обзор как существующих способов переработки, так и современного состояния исследований в области разработки новых процессов переработки тяжелого углеводородного сырья.

Во второй главе приведены физико-химические характеристики исследуемых нефтяных остатков – сернистый гудрон Омского НПЗ, высокосернистый мазут Новокуйбышевского НПЗ, гудрон нефти Зюзеевского месторождения. Даны характеристики используемых радикалообразующих и твердофазных добавок. Приведены методики технологического процесса крекинга, а также методы разделения и анализа продуктов крекинга.

В третьей главе представлены результаты определения оптимальных условий крекинга тяжелых нефтяных остатков, в том числе в присутствии твердофазных добавок (CaCO_3 , CaAc_2) и радикалообразующих добавок (дидодеканоил пероксид – ДДП, дикумилпероксид – ДКП). Также были проанализированы кинетические закономерности крекинга. Было показано, что введение в реакционную среду иницирующих добавок способствует замедлению реакции конденсаций и коксообразования.

В четвертой главе представлены результаты исследования изменения структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов тяжелых нефтяных остатков как при термическом крекинге, так и в процессе крекинга с участием иницирующих добавок. В результате крекинга при участии добавок протекают более глубокие деструктивные процессы смол и асфальтенов. Было показано, что применение радикалообразующих добавок снижает ароматичность молекул смол и асфальтенов, а также снижает их активность в реакциях коксообразования.

В пятой главе представлена детальная характеристика химического состава продуктов крекинга, установлены закономерности распределения сернистых соединений в составе продуктов как термического крекинга, так и иницированного термического крекинга (с добавками). Определено влияние твердофазных и радикалообразующих добавок на превращения серосодержащих соединений. Отмечается, что применение добавки ДДП способствует протеканию реакций конденсации серосодержащих соединений в продукты уплотнения. При этом повышение количества добавки ДДП приводит к ускорению реакций крекинга смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных серосодержащих компонентов, которые накапливаются в составе масел.

Термический крекинг приводит к накоплению серосодержащих соединений в составе масел, основную долю которых занимают производные бензотиофена.

В тоже время отмечается, что применение твердофазных и радикалообразующих добавок приводит к снижению содержания гомологов бензотиофена в 2 – 4 раза. Применение добавок способствует увеличению содержания новообразованных низкомолекулярных серосодержащих соединений в составе жидких продуктов крекинга.

В заключении автором делается обобщающий вывод о протекании процессов термокрекинга разного типа тяжелых нефтяных остатков и о закономерностях протекания крекинга в присутствии твердофазных и радикалообразующих добавок различного вида.

Замечания и вопросы к работе

1. В экспериментах в качестве сырья служили тяжелые нефтяные остатки (ТНО) различного типа. Однако было бы интересно выполнить работы по термическим превращениям отдельных компонентов ТНО (масла, смолы, асфальтены) на примере хотя бы одного типа ТНО, для более детального понимания механизмов воздействия иницирующих добавок, особенно радикалообразующих.

2. Автору необходимо объяснить почему использовались выбранные твердофазные добавки только двух видов (карбонат кальция и ацетат кальция) и не рассматривались другие.

3. Необходимо пояснить, почему увеличение количества твердофазной добавки, в целом, снижает выход дистиллятных фракций и в некоторых случаях приводит к росту смол (предполагаемый механизм действия)?

4. В таблице 3.5 (стр. 66) не приводятся данные по крекингу гудрона Зюзеевской нефти в присутствии карбоната кальция. В таблице 3.8 (стр. 69) не приводятся данные по крекингу гудрона Зюзеевской нефти в присутствии ДКП.

5. Необходимо пояснить, почему не используется ацетон (или подобные ему соединения, эфиры, содержащие С=О группу) в качестве иницирующей добавки к ТНО в реакциях крекинга? В чем преимущество дидодеканоил пероксида?

В целом, сделанные замечания не влияют на положительную оценку выполненной работы и не ставят под сомнение основные выводы диссертации. В работе обобщен и проанализирован большой объем экспериментального материала. Тема диссертационной работы является актуальной, выводы и рекомендации вполне обоснованы. Работа выполнена на достаточно высоком научном и методическом уровне. В результате теоретических и экспериментальных исследований получены новые полезные данные о превращениях компонентов тяжелого нефтяного сырья в процессах термокрекинга и иницированного термического крекинга (с добавками). Автор в полной мере раскрыл изученность вопросов, затрагиваемых в диссертации, и успешно решил поставленные задачи. Опубликованные работы (тезисы, статьи) обсуждались на научных конференциях российского и международного уровня.

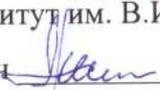
Диссертация соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым ВАК России к кандидатским диссертациям, а ее автор, Гончаров Алексей Викторович, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12 – Нефтехимия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
Лаборатория Арктических исследований,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева

ДВО РАН, Гринько Андрей Алексеевич , 02.05.2023

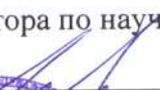
Контактные данные: andreyagrinko@gmail.com, +7 (423) 231-1400,

Россия, Приморский Край 690041, г. Владивосток,

ул. Балтийская, 43.

Подпись Гринько А.А. заверяю:

Заместитель директора по научной работе ТОИ ДВО РАН

Макаров Д.В. , 02.05.2023

