

## ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора геолого-минералогических наук, профессора Гордадзе Гурама Николаевича на диссертационную работу Бояра Станислава Витальевича «Превращения высокомолекулярных компонентов тяжёлых нефтяных остатков при термическом крекинге в присутствии подсолнечного масла и магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия

### 1. Актуальность работы

Ежегодное увеличение объемов добычи нефти постепенно приводит к уменьшению запасов сырья пригодного для переработки и увеличивает относительные запасы тяжелого сырья (тяжелые нефти, нефтяные остатки и т.д.), переработка которого вызывает сложности. Ключевой проблемой при переработке нефтяных остатков в термических процессах является получение нестабильных жидких продуктов и образование на стенках оборудования твёрдого коксоподобного слоя, что приводит к преждевременному выходу его из строя. Образование твёрдых коксоподобных продуктов в процессе делает неэффективной переработку тяжелого сырья с использованием катализаторов. Высокое содержание смолисто-асфальтовых компонентов в тяжелом сырье, которые приводят к образованию коксоподобных продуктов, также мешают эффективной переработке тяжелого сырья. В связи с вышеуказанными проблемами необходимо искать оптимальные способы переработки тяжёлого нефтяного сырья, изучать поведение смолисто-асфальтовых компонентов и искать способы снижения их содержания, а также повышать количество и качество целевых продуктов, получаемых при переработке.

### 2. Научная новизна

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

– Изучено совместное влияние подсолнечного масла и магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля на состав продуктов термического крекинга нефтяных остатков (с температурой кипения выше 350°C). Показано, что присутствие двух добавок в исходном сырье приводит к изменению состава получаемых продуктов крекинга, а именно: к увеличению выхода светлых фракций и снижению содержания смолисто-асфальтовых веществ в жидких продуктах крекинга.

– Получены данные о влиянии добавки подсолнечного масла в нефтяные остатки на структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов, выделенных из жидких продуктов крекинга. Установлено, что в присутствии подсолнечного масла уменьшаются общие размеры нафтено-ароматического ядра в среднем структурном блоке вторичных

смола и асфальтенов в сравнении со смолами и асфальтенами выделенными из жидких продуктов крекинга, полученных без добавки подсолнечного масла. Это обусловлено влиянием триглицеридов и образующихся при их деструкции ненасыщенных жирных кислот и алкенов, которые могут влиять на процессы рекомбинации макрорадикалов.

### **3. Практическая значимость**

Полученные данные имеют значение для модернизации способов переработки нефтяных остатков. Использование крекинг-добавок позволяет получить дополнительные количества светлых фракций (НК-360°C) и снизить образование побочных продуктов (смолисто-асфальтеновых вещества и коксоподобных продуктов). Вовлечение в переработку в качестве крекинг-добавок отработанных растительных масел и компонентов зол, образованных при пылевидном сжигании бурых углей, частично решает проблему их утилизации.

Практическая значимость результатов диссертационной работы подтверждается патентом на изобретение РФ № 2664550 «Способ переработки нефтяных остатков в дистиллятные фракции» Копытов М.А., Бояр С.В., Головки А.К.

### **4. Достоверность полученных результатов**

Достоверность результатов подтверждается выполнением параллельных серий экспериментов и воспроизводимостью экспериментальных данных, их согласованностью между собой, выполнением анализов современными физико-химическими методами исследования в соответствии со стандартными методиками ГОСТ на сертифицированном оборудовании.

### **5. Структура и содержание работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, списка сокращений, выводов и списка литературы из 136 наименований. Работа изложена на 103 страницах и содержит 22 таблицы и 47 рисунков.

В работе была сформулирована следующая **цель**: выявление закономерностей превращений компонентов нефтяных остатков в процессе термического крекинга в присутствии подсолнечного масла и магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля.

Для достижения цели автором были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать влияние добавки подсолнечного масла в нефтяные остатки на состав продуктов термического крекинга.
2. Исследовать влияние магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля на термические превращения смеси нефтяных остатков и подсолнечного масла.



Влияние добавки подсолнечного масла в нефтяные остатки на макроструктуру асфальтенов исследовали рентгенодифракционным анализом. На силикагель наносили исходные нефтяные остатки и смеси нефтяных остатков с подсолнечным маслом, затем проводили рентгенодифракционный анализ образцов. Рентгенограммы асфальтенов получали методом спектрального вычитания. Было показано, что добавление подсолнечного масла приводит к изменению параметров макроструктур асфальтенов.

Таким образом, установлено, что добавка подсолнечного масла влияет на термическую и агрегативную устойчивость компонентов нефтяных остатков и обоснована необходимость проведения экспериментов по крекингу нефтяных остатков с добавкой.

**В четвёртой главе** «Термические превращения нефтяных остатков» представлены результаты термического крекинга нефтяных остатков в присутствии добавок. Показано, что в присутствии добавки подсолнечного масла в количестве не более 8-10 мас. % при термическом крекинге образуется большее количество светлых фракций (НК-360°C), в продуктах крекинга ниже содержание смолисто-асфальтеновых компонентов и твёрдых коксоподобных продуктов. Параметры структурно-группового анализа для смол и асфальтенов изменяются неодинаково, что объясняется различной природой исходных объектов, но присутствуют и общие тенденции. Высокомолекулярные структуры смолисто-асфальтеновых компонентов обладают меньшей молекулярной массой, меньшим числом нафтенно-ароматических колец и алкильных заместителей.

Присутствие магнитных микросфер также влияет на процесс термического крекинга нефтяных остатков и способствует более глубокой деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов, что выражается в снижении их содержания в продуктах крекинга.

Присутствие двух добавок в исходном сырье приводит к наибольшему увеличению выхода светлых фракций (НК-360°C), влияет на количественный состав компонентов нефтяных остатков и на их структуру.

## **6. Замечания и вопросы**

1. В качестве объекта исследования были отобраны нефти разной плотности 887,5 и 966,7 кг/м<sup>3</sup> по географическому признаку – (нефть м-ия Усинское – добывается в республике Коми, а нефть м-ия Зуунбаян – в Монголии). В отобранных нефтях элементный состав, содержание масляной фракции и силикагелевых смол довольно близки между собой. Нефть м-ия Усинское, скорее всего, биодegradированная (поскольку она добывается в карбонатных коллекторах на глубине 1100-1400 м.) и следовательно отсутствуют n-алканы. А в нефти м-ия Зуунбаян наверно они присутствуют.

Необходимо было более подробно охарактеризовать отобранные нефти. Гораздо интереснее было бы выбрать в качестве объекта исследования тяжёлые нефти разного генотипа – например, морского и континентального.

2. На страницах 56, 57 в таблицах 4.1 и 4.2 представлены изменения состава продуктов крекинга остатков исследованных нефтей в зависимости от продолжительности и температуры крекинга. Нетрудно заметить, что в обеих нефтях при температуре 400-450°C наблюдается довольно близкие значения газов, масел и карбенов. Как и следовало ожидать при 500°C в зависимости от продолжительности крекинга (30-120 мин) мазута нефти м-ия Усинское количество асфальтенов снижается от 2,0% до 0,7%. Не понятно почему при крекинге мазута нефти м-ия Зуунбаян в тех же условиях количество асфальтенов повышается от 0,8 до 1,5. Также не понятно, почему при 450°C сначала в течении 30-90 мин снижается количество асфальтенов от 3,5 до 2,1 %, а в продолжительности процесса 120 мин повышается до 5,7%.
3. На стр. 88 в выводах написано, что введение подсолнечного масла при крекинге нефтяных остатков позволяет получить дополнительное количество (5-20%) дистиллятных фракций (НК-360°C) за счёт деструкции смол и высокомолекулярных компонентов масел. На самом деле, дистиллятные фракции должны увеличиваться и за счёт крекинга добавленного подсолнечного масла. В этой связи, хорошо было бы изучить продукты крекинга отдельно подсолнечного масла и в присутствии магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурового угля.
4. В диссертации везде написано только НК (начало кипения), но НК может быть и 50 и 150°C.
5. В таблицах представлены данные в сотых долях после запятой, хотя нет такой точности.
6. В диссертации много сокращений (41 наименований), что затрудняет читать текст.

## 7. Заключение

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на положительную оценку выполненной работы. В работе обобщен и проанализирован большой объем экспериментальных данных, полученных при её выполнении. Тема диссертационной работы является актуальной; актуальность работы, научная новизна и практическая значимость обоснованными. Цель работы, поставленная автором, достигнута. Выводы несут новую информацию о химическом взаимодействии тяжелых



нефтяных остатков с используемыми добавками при термическом крекинге. По материалам диссертационной работы опубликовано 20 работ, в том числе 5 статей в изданиях, рекомендованных списком ВАК, из них 3 статьи, входящие в базу научного цитирования Scopus и/или Web of Science, материалы и тезисы 14 докладов на международных и российских конференциях и 1 патент РФ.

Считаю, что диссертационная работа «Превращения высокомолекулярных компонентов тяжёлых нефтяных остатков при термическом крекинге в присутствии подсолнечного масла и магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля» является законченной научно-квалифицированной работой, которая имеет потенциал для продолжения исследований в данном направлении. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.12. Нефтехимия и соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., а её автор, Бояр Станислав Витальевич, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент:

Доктор геолого-минералогических наук  
(специальность 04.00.13 – Геохимические  
методы поисков месторождений полезных  
ископаемых)

Кандидат химических наук (специальность  
02.00.13 – Нефтехимия)

Профессор кафедры органической химии и  
химии нефти ФГАОУ ВО «РГУ нефти и  
газа (НИУ) имени И.М. Губкина»

E-mail: gordadze@rambler.ru

Тел: +7-916-165-61-82

Подпись Гордадзе Г.Н. заверяю:



Гордадзе Гурам Николаевич

