

ОТЗЫВ

официального оппонента Каюковой Галины Петровны на диссертационную работу **Бояра Станислава Витальевича** «Превращения высокомолекулярных компонентов тяжелых 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.

Диссертационная работа Бояра С.В. представляет комплекс исследований, направленных на изучение закономерностей превращений компонентов нефтяных остатков в процессах термического крекинга с добавками подсолнечного масла и магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля. Ознакомление с диссертацией и авторефератом позволило оценить работу Бояра С.В. по следующим позициям.

1. Актуальность темы исследований

Проблема вовлечения в переработку тяжелых нефтей и высокосернистых, высоковязких, нефтяных остатков с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, стоит перед промышленностью в течение многих десятилетий. С экономической точки зрения природные концентраты смолисто-асфальтеновых веществ, благодаря их громадным запасам, представляют собой альтернативный источник углеводородного сырья для получения многих ценных продуктов нефтехимии. С другой стороны, процесс термического крекинга, который рассматривается в качестве возможного способа переработки высокомолекулярных нефтяных остатков, с технологической точки зрения далеко еще не отработан и приводит к образованию больших количеств коксоподобных продуктов, создающих серьезные проблемы при каталитической переработке данного вида углеводородного сырья. Во многих научных центрах нашей страны и мира ведутся работы по поиску и введению различных активирующих добавок в тяжелую нефть, позволяющих снизить интенсивность образования кокса в термических и термокаталитических процессах и интенсифицировать процесс выхода светлых фракций. Наиболее доступным способом активации является введение различных по своей химической природе добавок, таких как, углеводороды, спирты, ПАВ, концентраты ароматических соединений, а также применение внешних воздействий, влияющих на размеры частиц нефтяных дисперсных систем. Однако единого механизма, объясняющего действие различных добавок и внешних воздействий на изменения структурно-группового состава реакционной нефтесодержащей дисперсной системы и соотношение в ней объемов дисперсной фазы и дисперсионной среды, пока не выработано. Использование растительных масел в качестве крекинг - добавки при переработке углеводородного сырья, по мнению автора, обусловлено наличием в их составе триглицеридов жирных кислот, которые могут влиять, как и продукты их термического распада, на агрегативную устойчивость исходного сырья и, следовательно, на выход кокса и целевых продуктов в термических и термокаталитических процессах. Работы по переработке тяжелого нефтяного сырья в присутствии магнитных микросфер зол, являющимися отходами различных производств, проводятся в Институте химии нефти СО РАН на протяжении ряда лет. Однако отсутствует информация о совместном влиянии двух добавок – микросфер и растительных масел на процесс превращений компонентов нефтяных

остатков в процессах термического крекинга. Поскольку при производстве растительных масел и в процессах их применения образуется много отходов, которые не находят широкого применения, то данное исследование, можно полагать, решает две актуальные задачи. Это увеличение производства топливных фракций из нефтяных остатков при снижении образования кокса, и экологическую задачу, связанную с утилизацией отходов различных производств. Для успешного решения данных задач необходим поиск специальных технологий, учитывающих особенности состава вовлекаемого в переработку нефтяного сырья, а также информацию о термических процессах преобразования его компонентов в присутствии различных добавок. В этом плане исследования по выявлению закономерностей преобразования высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков, принципиально отличающихся друг от друга по составу и свойствам, в процессе термического крекинга и в присутствии подсолнечного масла и магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля, представляются важными и актуальными.

2. Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы заключается в получении новых экспериментальных и теоретических данных по совместному влиянию добавок подсолнечного масла и магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля на состав продуктов термического крекинга нефтяных остатков с температурой кипения выше 350 °С, так и на состав самих введенных добавок. В результате проведенных модельных термических экспериментов и анализа полученных продуктов, *впервые* показано, что в присутствии двух добавок в исходном сырье происходят изменения, приводящие к увеличению выхода светлых фракций и снижению содержания смолисто-асфальтовых веществ. Особое внимание в работе уделено исследованию влияния добавок подсолнечного масла и магнитных сфер на изменения структурно-группового состава смол и асфальтенов, поскольку качество целевых продуктов термического крекинга, как и исходного сырья, во многом определяются свойствами этих высокомолекулярных компонентов. Сравнительный анализ продуктов термического крекинга смесей нефтяных остатков с различными добавками выявил особенности изменений структурных характеристик смол и асфальтенов в зависимости от состава исходных остатков и влияния добавок подсолнечного масла и магнитных микросфер зол. Установлено, что наиболее заметно меняются следующие показатели: уменьшается количество и длина цепей алкильных заместителей, число структурных блоков в молекуле, а также общие размеры нафтеноароматического ядра в среднем структурном блоке смол и асфальтенов. Дисперсная среда нефтяных остатков обогащается ароматическими структурами с более низкой молекулярной массой. Полученные результаты приводят автора к заключению, что присутствие триглицеридов и образующихся при их деструкции ненасыщенных жирных кислот и алкенов способствует рекомбинации макрорадикалов и тем самым, препятствует процессам их уплотнения с образованием кокса.

3. Практическая значимость работы

В результате проведенных исследований решен ряд задач, которые помогли глубже раскрыть природу изучаемых нефтяных объектов и расширить наши знания о химических превращениях асфальтенов и смол в условиях термических и термокаталитических процессах преобразования нефтяных остатков, а также обосновать новые направления в области модернизации способов их переработки. Использование крекинг-добавок

позволяет получить дополнительные количества светлых фракций (НК-360°С) и снизить образование побочных коксоподобных продуктов. Кроме того, данные о поведении асфальтенов в модельных термических процессах необходимо учитывать при моделировании и создании новых способов и технологий более глубокой переработки тяжелого углеводородного сырья, исключая образование значительных количеств не целевых продуктов. Вовлечение в переработку в качестве крекинг-добавок отработанных растительных масел и компонентов зол, образованных при пылевидном сжигании бурых углей, частично решает и проблему утилизации этих отходов производства. 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

С применением комплекса современных физико-химических и расчетных методов, автором работы выполнено объемное аналитическое исследование состава нефтяных остатков разной природы и их компонентов, а также продуктов их термического преобразования с органическими и неорганическими добавками в серии модельных экспериментов. Достоверность экспериментальных данных и сформулированных выводов, подтверждается тем, что анализы по определению физико-химических свойств нефтяных остатков и их смолисто – асфальтеновых компонентов, структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов выполнены по методикам, разработанным в Институте химии нефти СО РАН и широко апробированным на других аналогичных объектах. Аналитические данные по элементному составу, средней молекулярной массе и ПМР спектрам, используемые в расчетном методе определения структурно-группового состава, получены по аттестованным или стандартизованным методикам с применением реперных соединений – внутренних стандартов. Надежность результатов обеспечивается также точностью применяемых приборов и отвечает требованиям повторяемости, а также тем, что полученные аналитические данные интерпретированы с привязкой к ранее полученным результатам о составе исследованных объектов.

Судя по автореферату, список основных публикаций по теме исследования включает 7 статей и патент на изобретение РФ, в том числе 5 статей в изданиях, рекомендованных списком ВАК РФ, из них 3 статьи, входящие в базу научного цитирования Scopus и/или Web of Science. В эту базу научного цитирования входят и материалы 2 докладов на Международных АИР конференциях. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных и российских конференциях и опубликованы в сборниках трудов конференций.

5. Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа Бояра С.В. изложена на 103 страницах печатного текста, содержит 22 таблицы и 47 рисунков и состоит из введения, четырех разделов, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка использованной литературы из 136 наименований. Можно отметить достаточно грамотное изложение представленного материала. Иллюстрационный материал нагляден и убедителен. Список литературы набран в соответствии с ГОСТом.

Во введении обоснованы актуальность, цель, задачи, научная новизна и практическая значимость выполненного диссертационного исследования, а также сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены состав и свойства нефтяных остатков, проблемы и перспективы их переработки. Особое внимание уделено составу и преобразованиям высокомолекулярных смолисто-асфальтовых компонентов, которые определяют глубину термической деструкции нефтяных остатков и интенсивность образования коксообразных продуктов. Проанализированы теоретические основы термической переработки тяжелого нефтяного сырья и подробно рассмотрены основные промышленные процессы его термической переработки, а также использование различных каталитических добавок, отходов переработки пластика и биосырья для активации данных процессов. На основании анализа литературных данных обоснована цель работы и постановка задач исследования.

Во второй главе приведены объекты и методы их исследования. В качестве объектов исследования выбраны два нефтяных остатка, которые значительно отличаются друг от друга по своим физико-химическим свойствам и структурно-групповым характеристикам смолисто-асфальтовых компонентов. Один из них – остаток нефти месторождения Зуунбаян (Монголия) с плотностью 895,2 кг/м³, другой – остаток нефти месторождения Усинское (РФ, республика Коми) с плотностью 976,5 кг/м³. В качестве органической добавки использовалось нерафинированное подсолнечное масло, состоящее на 84,2% из сложных эфиров – глицеридов жирных кислот, в состав, которого также входят фосфолипиды, свободные жирные кислоты, воски и стеролы. Наличие длинной углеводородной цепи и полярных групп в компонентах растительного масла – триглицеридах позволяет им и продуктам их деструкции (ненасыщенным жирным кислотам) выступать в роли поверхностно-активных веществ, которые потенциально могут влиять на агрегативную устойчивость нефтяных дисперсных систем. В качестве твердофазной добавки использовали микросферы (МС) энергетических зол, выделенные из золы после сжигания бурого угля Березовского разреза Канско-Ачинского бассейна на Березовской ГРЭС-1, содержащей оксиды железа, которые могут проявлять каталитические свойства и инициировать деструкцию высокомолекулярных компонентов. Доля гематита после прокаливания МС до 800 °С увеличивалась в 6 раз с 10,1 до 61,8 мас. %. Модельные эксперименты по крекингу образцов нефтяных остатков, выкипающих до 350 °С, а также добавок, как исходных, так и различных с ними композиций, проводили в температурном интервале от 400 до 500 °С при продолжительности процесса от 30 до 120 минут. В работе описаны условия экспериментов и приведена схема разделения продуктов крекинга на отдельные компоненты. Выделенные из исходных остатков и продуктов их крекинга смолы, асфальтены и твердые коксоподобные вещества анализировали с применением комплекса физико-химических и расчетных методов. Исследован состав газообразных продуктов, выполнен термогравиметрический анализ образцов нефтяных остатков, сняты ПМР-спектры смол и асфальтенов. На основе данных элементного состава смол и асфальтенов, их средней молекулярной массы и ПМР-спектров выполнен расчет параметров структурно-группового состава средних молекул исследованных соединений. Кроме того, выполнен рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ образцов асфальтенов и твердых коксоподобных продуктов. Для изучения поверхности твердых продуктов крекинга использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В главе 3 проведена оценка влияния подсолнечного масла на нефтяные остатки методом дифференциального термогравиметрического анализа (ТГА). Исследована термическая стабильность следующих образцов: исходные нефтяные остатки; масла,

смолы и асфальтены, выделенные из нефтяных остатков; исходное подсолнечное масло, а также смеси нефтяных остатков, смол, асфальтенов и масел с подсолнечным маслом. Показано влияние компонентов подсолнечного масла (триглицеридов жирных кислот) и продуктов их деструкции (главным образом, ненасыщенных жирных кислот и олефинов) на процессы крекинга компонентов нефтяных остатков. Показано влияние особенностей состава нефтяных остатков на выход твердых коксоподобных продуктов, образующихся в тигле при достижении температуры 700 °С. Установлено, что наиболее заметно снижение твердого остатка наблюдается при анализе компонентов остатка тяжелой нефти Усинского месторождения с плотностью 966,7 кг/м³. В случае остатка нефти месторождения Зуунбаян с плотностью 887,5 кг/м³ и его компонентов проявляются другие особенности. На основании данных термического анализа сделан вывод, что добавка подсолнечного масла в нефтяной остаток позволяет получать более высокий выход дистиллятных фракций при более низкой температуре процесса термической деструкции. Это указывает на возможность компонентов подсолнечного масла внедряться в адсорбционно-сольватную оболочку сложной структурной единицы, вытеснить из нее полярные компоненты и, тем самым, изменять соотношение объемов между дисперсной фазой и дисперсионной средой и влиять на стабильность нефтяной дисперсной системы. Поскольку основную роль в дестабилизации нефтяных дисперсных систем играют асфальтены, то проведен этап исследований по выявлению влияния добавки масла на структурные характеристики асфальтеновых компонентов и показаны их отличия, обусловленные разным содержанием и составом асфальтенов в исходном сырье. Предложено для стабилизации нефтяных остатков в процессе их термического облагораживания использовать подсолнечное масло.

В четвертой главе представлены результаты исследований продуктов термического крекинга остатков двух нефтей (Усинской нефти и нефти Зуунбаян) и их композиций с добавками подсолнечного масла и магнитных микросфер зол с высоким содержанием оксидов железа и показано влияние этих добавок на изменения структурно-групповых характеристик смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). В серии модельных экспериментов оценено влияние температуры и продолжительности термического крекинга на превращение САВ и образование коксоподобных продуктов. Установлено, что при увеличении температуры от 400 до 500 °С и продолжительности процесса более 60 минут существенно меняется состав и происходит увеличение выхода коксоподобных и газообразных продуктов. Данные изменения объяснены тем, что начинают преобладать процессы конденсации: масла → смолы → асфальтены → твердые коксоподобные продукты. Выход газообразных и твердых продуктов зависит от содержания смол и асфальтенов в исходном сырье. Установлено, что наиболее заметно процессы деструкции протекают при температуре 450 °С и продолжительности более 90-120 минут. На основании полученных данных автором проведен выбор параметров условий крекинга нефтяных остатков с различным содержанием подсолнечного масла, при которых отмечается высокий выход дистиллятных фракций, существенно снижается содержание смол и начинается активное коксобразование, влияющее на агрегативную устойчивость системы. На основе полученных результатов и известных литературных данных по теории свободно радикальных реакций в работе представлена схема, объясняющая механизм крекинга нефтяных остатков протеканием двух основных процессов – dealкилирования и конденсации. При этом отмечено, что кислородсодержащие углеводороды, образующиеся в процессе крекинга подсолнечного масла, могут выступать в роли ПАВ, тем самым

замедляя агрегацию предшественников коксоподобных продуктов и образование кокса. Установлено, что в присутствии двух добавок, подсолнечного масла (8 мас. %) и магнитных микросфер зол (10 мас. %), общий выход дистиллятных фракций существенно не меняется, но изменяется соотношение бензиновых и дизельных фракций, вследствие образования более низкомолекулярных углеводородов, которые входят в состав бензиновых фракций. В данном разделе обсуждены изменения структурно-групповых характеристик асфальтенов и смол исходных нефтяных остатков в процессах крекинга в присутствии добавок и представлена схема термических превращений основных компонентов нефтяного остатка. Показано влияние добавок на характер изменений формы и морфологии поверхности, твердых коксоподобных частиц, образующихся в процессах крекинга. Важно отметить, что особенности состава исходных остатков существенно влияют на состав, структуру и свойства продуктов крекинга, и это необходимо учитывать при выборе методов переработки различных видов углеводородного сырья.

К работе имеются следующие замечания;

1. Введение начинается с литературного обзора (приводится 20 ссылок), затем идет общая характеристика работы и со стр. 8 опять начинается литературный обзор (с 21 ссылки). Не выделен пункт «Актуальность работы». Наверно, не следовало бы менять форму традиционно представляемого введения диссертационных работ. Кроме того, литературный обзор заканчивается подразделом 1.5 «Постановка задачи исследования», в котором, как и во введении указаны цель работы и задачи исследования.

2. В работе очень много сокращений (а именно, 41), которые надо запомнить или постоянно сверяться со списком сокращений. Это несколько затрудняет восприятие данной работы. Если слово встречается один или два раза, то делать сокращения нет необходимости, можно написать и полностью, это не сильно увеличит объем диссертационной работы.

3. Зачем в работе так подробно описаны схемы известных промышленных установок переработки нефти, если эти процессы не рассматриваются в данной работе. Например, рис. 1.7, схема двухблочной установки замедленного коксования. Тем более работа защищается по химическим, а не техническим наукам.

4. Таблица 2.1. Удивительно, что исходные нефти при таких различных физико-химических свойствах практически не отличаются по величине отношения С/Н. Как это можно объяснить?

5. В таблице 2.2. приведены параметры структурных блоков смол и асфальтенов, но нет расшифровки этих параметров и их обсуждения.

6. В работе неоднократно отмечается, что исходные триглицериды ненасыщенных жирных кислот, присутствующие в составе подсолнечного масла, в процессе термического крекинга превращаются в ненасыщенные жирные кислоты и олефины, которые могут вступать во вторичные реакции с образующимися макрорадикалами, препятствуя их рекомбинации. Кроме того, ненасыщенные жирные кислоты, по мнению автора, могут выступать в роли ПАВ, которые могут влиять на агрегативную устойчивость нефтяного сырья. Есть ли в работе какие-то экспериментальные доказательства протекания данных процессов? К сожалению, в работе не представлены хроматографические или масс-спектральные данные по составу подсолнечного масла и продуктов его деструкции, которые могли бы внести ясность в понимание протекающих реакций. Можно было бы оценить и агрегативную устойчивость нефтяных остатков на основании данных компонентного состава.

7. При какой температуре разлагается подсолнечное масло и что собой представляют продукты его разложения? По литературным данным температура дымления подсолнечного масла до 200 °С, при этом выделяется много вредных соединений: альдегиды, кетоны и низкомолекулярные жирные кислоты. Как это согласуется с экологическим аспектом данной работы?

8. Рис. 4.1, 4.2 стр. 58: «Содержание дистиллятных фракций (в мас. %) в продуктах крекинга ПМ, УНО и смесей УНО + ПМ». Непонятно, за счет чего увеличивается содержание дистиллятных фракций.

9. Автор утверждает, что «Увеличение содержания ПМ так же приводит к снижению выходов асфальтенов и смол» (рис. 4.6, стр. 63). А что можно было ожидать, если дополнительно в реакционную систему введены жидкие продукты, не содержащие асфальтенов?

10. Стр. 74. Как проводился расчет выхода продуктов на исходное сырье? Учитывалось ли добавление подсолнечного масла и 10 % магнитных сфер?

11. На рис. 4.19 – 4.22 (стр. 76–78) представлены «изображения микросфер и твердых продуктов, выделенных из продуктов крекинга нефтяных остатков с ПМ и МС, полученные методом СЭМ». Микросферы входят в состав твердых коксоподобных продуктов. Но, к сожалению, нет четких объяснений происходящих изменений с МС. Наблюдаемые различия в размерах частиц твердых продуктов из различных остатков также не обсуждаются, отмечается только, что они отличаются размерами частиц. Если у автора есть предположение, что на МС «возможно, присутствует слой углеводородных отложений (смол, асфальтенов или твердых продуктов крекинга)», то почему бы это не проверить. Промыть выделенные из продуктов опыта МС не только хлороформом, но толуолом или смесью спирта с толуолом, и проанализировать этот смыв. Наличие адсорбированных САВ будет вносить ошибки и в структурно-групповой состав данных веществ, а также влиять на их каталитические свойства. Нет объяснений и различий в размерах частиц твердых продуктов, полученных из нефтяных остатков различного состава.

12. К сожалению, в выводах нет четкого сравнительного анализа результатов исследования двух нефтяных остатков: не отражены общие закономерности превращений их компонентов в присутствии добавок подсолнечного масла и магнитных сфер и влияние состава и свойств исходного сырья на состав продуктов крекинга.

Указанные замечания не снижают научной и практической ценности работы и носят скорее рекомендательный характер для проведения дальнейших, более глубоких исследований в данном направлении.

Заключение

Представленная диссертационная работа Бояра Станислава Витальевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему, связанную с поиском альтернативных источников углеводородного сырья. В результате теоретических и экспериментальных исследований получена новая информация о закономерностях и особенностях изменения состава и структуры высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков различной природы в различных композициях с добавками подсолнечного масла и магнитных микросфер зол в процессах термического крекинга. Введение добавок позволило увеличить выход из них дистиллятных фракций и снизить выход коксообразных не целевых продуктов.

Полученные результаты расширяют фундаментальные познания в области термических превращений высокомолекулярных компонентов нефти в присутствии органических и неорганических добавок и раскрывают новые направления в процессах переработки тяжелого углеводородного сырья, а также в решении экологических задач, связанных с использованием промышленных отходов. Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы. Учитывая актуальность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, считаю, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям Положения о присуждении ученых степеней от 24.07.2013 года № 842, которым должны соответствовать кандидатские диссертации, а ее автор – Бояр Станислав Витальевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Ведущий научный сотрудник Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», доктор химических наук (02.00.13 нефтехимия)

Каюкова Галина Петровна

«14» мая 2024 г.

Контактные данные:

Почтовый адрес: 420088, Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8

Тел: 8(917)228-51-12

E-mail: kayukova@iopc.ru

