



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИК СО РАН

д.х.н., академик РАН

В.И. Бухтияров

2024 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

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

В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция к увеличению доли вовлекаемого в переработку тяжелого углеводородного сырья (тяжелые нефти, нефтяные остатки и т.д.). Основной проблемой при переработке тяжелого углеводородного сырья является высокое содержание смолисто-асфальтеновых компонентов, которые склонны к образованию коксоподобных продуктов, приводящих к быстрой дезактивации каталитических систем и выходу из строя оборудования. В связи с вышеуказанными проблемами необходимо искать способы, оказывающие влияние на направления превращения смолисто-асфальтеновых компонентов в термических процессах с целью облагораживания тяжелого углеводородного сырья и снижения выхода нецелевых продуктов.

### 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-асфальтеновых 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 ароматического ядра в среднем структурном блоке вторичных смол 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**

Результаты исследования имеют теоретическое и практическое значение для переработки тяжелого нефтяного сырья. В качестве объектов исследования были выбраны реальные объекты – нефтяные остатки с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, переработка которых с использованием каталитических систем затруднена. Использование крекинг-добавок, которые являются техногенными отходами, для совместной переработки с тяжелым нефтяным сырьём имеет практическое и экологическое значение. Снижение содержания смолисто-асфальтеновых компонентов и коксоподобных продуктов, снижение вязкости, повышение выхода светлых фракций в получаемых продуктах имеют практическое значение как этап облагораживания нефтяных остатков.

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.

**Целью работы являлось:** 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.

3. Провести сравнительный анализ структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов, выделенных из продуктов термического крекинга смесей нефтяных остатков с подсолнечным маслом и магнитными микросферами зол пылевидного сжигания бурого угля.

**Во введении** обоснованы актуальность темы, сформулированы цель, научная задача и этапы исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

**В первой главе** представлен краткий литературный обзор зарубежных и отечественных публикаций по теме исследования. Освещены вопросы состава нефтяных остатков, теоретические основы термической переработки тяжелого нефтяного сырья. Представлены исследования по переработке тяжелого углеводородного сырья в присутствии различных крекинг-добавок.

**Во второй главе** описаны объекты и методы исследования.

Представлены физико-химические характеристики нефтяных остатков, подсолнечного масла, магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля. Описаны методики проведения экспериментов и методы анализа получаемых продуктов.

**В третьей главе** «Оценка влияния добавки подсолнечного масла на нефтяные остатки» представлены результаты исследования влияния добавки подсолнечного масла в нефтяные остатки на термическую деструкцию нефтяных остатков и их компонентов. Так же исследовано влияние подсолнечного масла на макроструктуру асфальтенов в составе нефтяных остатков.

Влияние добавки на термическую деструкцию исследовали методом ТГА. Было показано, что присутствие подсолнечного масла в исходном сырье приводит к снижению термической стабильности нефтяных остатков и их компонентов.

Влияние добавки подсолнечного масла в нефтяные остатки на макроструктуру асфальтенов исследовали рентгенодифракционным анализом. Было показано, что добавление подсолнечного масла приводит к изменению параметров макроструктур асфальтенов.

Таким образом, установлено, что добавка подсолнечного масла может влиять на термическую и агрегативную устойчивость нефтяных остатков.

**В четвёртой главе** «Термические превращения нефтяных остатков» представлены результаты термического крекинга нефтяных остатков в присутствии добавок подсолнечного масла и магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля. Показано, что в присутствии добавки подсолнечного масла в количестве 8-10 мас. % при термическом крекинге увеличивается содержание светлых фракций (НК-360°C) в продуктах крекинга, снижается доля смолисто-асфальтовых компонентов и твёрдых коксоподобных продуктов. Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов меняются неодинаково, что объясняется различной природой исходных объектов, но присутствуют и общие тенденции при использовании добавок: снижается молекулярная масса и число алкильных заместителей нафтено-ароматического ядра.

Присутствие магнитных микросфер также влияет на процесс термического крекинга нефтяных остатков и способствует более глубокой деструкции смолисто-асфальтовых 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).

#### **6. Замечания и вопросы**

По работе можно отметить ряд замечаний и вопросов:

1. При выполнении краткого литературного обзора научных публикаций особое внимание уделено классическим термическим процессам нефтепереработки: термическому крекингу, висбрекингу, пиролизу и коксованию. В тоже время представлено очень малое количество данных о влиянии добавок как компонентов сырья и компонентов, обладающих каталитическим действием. Очень кратко описаны выявленные ранее закономерности и природа действия добавок. Какие возможные механизмы являются наиболее верными?

2. В разделе 4.1 представлены подробные данные о влиянии условий крекинга (температура, время превращения). При этом указанные данные не представлены в автореферате.

3. Сравнение двух типов нефтяных остатков (УНО и ЗНО) выполнено в различных условиях (продолжительность крекинга – 60 и 120 минут соответственно). При этом обоснование различия представлено только для превращения чистых нефтяных остатков. В случае превращения смесей с подсолнечным маслом возможна различная степень превращения исходных триглицеридов и полупродуктов (жирных кислот), что может оказывать влияние на конечный состав продуктов.



4. При описании результатов экспериментов по превращению смесей нефтяных остатков с различным содержанием подсолнечного масла (раздел 4.2, рисунки 4.1 и 4.2) промотирующее действие ПМ и экстремум в области 8-10 мас.% может быть обозначен только для ЗНО. В случае превращения смесей УНО+ПМ не объяснено снижение выхода светлых фракций (до 360 °С) на более чем 5 мас.% при введении 2 мас.% ПМ. Также важно отметить, что максимальное представленное значение выхода светлых фракций достигается при максимальном исследованном содержании подсолнечного масла в сырье.

5. Большое количество экспериментальных данных, представленных в главах 3 и 4 диссертации, приводятся без подробного описания причины действия каждого компонента: подсолнечного масла и железосодержащих микросфер. Например, не обозначены возможные причины значительного колебания выхода твердых продуктов при варьировании содержания ПМ в системе НО+ПМ.

6. При введении железосодержащих микросфер в количестве 10 мас.% в системы НО и НО+ПМ неоднозначным является природа действия данного типа добавки. Возможными причинами могут быть: 1) химическое взаимодействие оксидов железа с компонентами реакционной смеси (необратимое превращение); 2) каталитическое действие оксидов железа и 3) физическое воздействие (улучшение перемешивания, снижение диффузионных ограничений и т.д.). Важным ли условием является химический и фазовый состав микросфер или эквивалентное действие может быть достигнуто при введении другого инертного соединения, например, кварца с сопоставимым размером частиц?

7. При описании ИК-спектров продуктов термоллиза на странице 72 диссертации отмечено, что исчезновение полос  $\nu_{C=O}$  говорит о разрушении ПМ и образовании жирных кислот. Наличие полос  $\nu_{C=O}$  может свидетельствовать о наличии карбонильных и карбоксильных групп, присутствующих как в исходном ПМ, так и в продуктах его распада, поэтому заключение о полном разрушении ПМ не верно.

8. Основой возможной причиной промотирующего действия подсолнечного масла отмечена способность его и продуктов его распада выступать в роли ПАВ, что в свою очередь может препятствовать агрегации асфальтенов и увеличению выхода твердых продуктов. В тоже время одним из основных выявленных эффектов от введения МС является полная деоксигенация ПМ и продуктов его распада (по данным ИК). Таким образом, введение МС способствует разрушению ПАВ, выступающих в роли промоторов превращения компонентов НО. Почему в случае превращения системы НО+ПМ+МС достигается максимальная глубина превращения компонентов сырья?

## 7. Заключение

Перечисленные замечания не снижают научной и практической значимости работы. В работе обобщен и проанализирован большой объем экспериментальных данных, полученных при её выполнении. Основное содержание работы отражено в 20 авторских публикациях и достаточно полно в автореферате. Тема диссертационной работы является актуальной, цель работы, поставленная автором, достигнута. Были выявлены закономерности превращений компонентов нефтяных остатков в процессе термического крекинга в присутствии подсолнечного масла и магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля. Выявленные закономерности изменения качественных и количественных характеристик получаемых продуктов имеют важное теоретическое значение для лучшего понимания поведения смолисто-асфальтеновых веществ в термических процессах, что позволяет сократить выход нежелательных продуктов.

Полученные результаты диссертационной работы могут представлять интерес и использоваться в научных организациях и вузах, ведущих исследования в схожих научных областях, а именно: Институт катализа СО РАН, Белорусский государственный технологический университет, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Югорский государственный университет, Институт химии и химической технологии СО РАН, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Томский государственный университет и др.

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, 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.

Отзыв составил:

**Потапенко Олег Валерьевич**, кандидат химических наук (05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), заведующий отделом каталитических процессов Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр



«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»  
(Омский филиал)

«13» мая 2024 г.




О.В. Потапенко

Отзыв рассмотрен и одобрен на научном семинаре отдела каталитических процессов ЦНХТ ИК СО РАН, Протокол № 4 от 08.05.2024 года.

Ведущая организация «Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5.

Подпись Потапенко Олега Валерьевича, кандидата химических наук, заведующего отделом каталитических процессов ЦНХТ ИК СО РАН заверяю.

Учёный секретарь ИК СО РАН, к.х.н.  Ю.В. Дубинин