

ОТЗЫВ

официального оппонента **Каюковой Галины Петровны** на диссертационную работу **Нальгиевой Хавы Висангиреевны** «Термические превращения смол и асфальтенов остатка атмосферной перегонки нефти в сверхкритической воде», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12 - Нефтехимия

Диссертационная работа **Нальгиевой Хавы Висангиреевны** включает комплекс исследований, направленных на изучение и выявление особенностей преобразования высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков тяжелых нефтей разных типов в лёгкие фракции нефти в термических процессах, протекающих в реакционной среде сверхкритической воды (СКВ) с использованием в качестве катализатора ацетилацетоната железа. Ознакомление с диссертацией и авторефератом позволило оценить работу Нальгиевой Х. В. по следующим позициям.

Актуальность темы. Одно из направлений наращивания ресурсной базы углеводородов – это освоение альтернативных источников углеводородного сырья, к которым относятся тяжелые сверхвязкие нефти и природные битумы, отличающиеся повышенной вязкостью в естественных условиях и комплексным составом, содержащим, кроме углеводородов, в достаточно больших концентрациях смолисто-асфальтеновые компоненты, обогащённые гетероэлементами и редкими металлами. Несмотря на то, что в фонде недр России числятся крупные месторождения тяжелых нефтей, подготовленные к опытно-промышленной разработке, их промышленное освоение идёт недостаточно высокими темпами. Одна из основных причин – низкая рентабельность их освоения, вследствие отсутствия достаточно эффективных технологий интенсификации добычи тяжёлой нефти и переработки ее высокомолекулярных остатков. С учётом особенностей состава тяжёлого углеводородного сырья, а также необходимости применения в процессах его добычи и переработки тепловых методов и специальных технологий, требующих повышенных энергетических и материальных затрат, исследования, проведённые Нальгиевой Х. В., весьма актуальны и востребованы.

Научная новизна. Научная новизна диссертационной работы Нальгиевой Х. В. заключается в проведении глубоких нефтехимических исследований по влиянию СКВ на преобразования высокомолекулярных нефтяных остатков и выделенных из них смол и асфальтенов. Для достижения поставленной цели в работе решён ряд экспериментальных и теоретических задач, которые позволили получить новые данные о влиянии состава и структурной организации молекул смол и асфальтенов тяжелых нефтей разных месторождений: Усинского (республика Коми), Барсуковского (Ямало-Ненецкий автономный округ) и Зуунбаян (Монголия), на характер преобразований высокомолекулярных остатков в СКВ, а также при введении в реакционную систему каталитической добавки в виде прекурсора катализатора ацетилацетоната железа (III). Всесторонний и глубокий анализ образованных газообразных, жидких и твёрдых продуктов превращений нефтяных остатков и выделенных из них смол и асфальтенов, позволил получить новые результаты, которые вносят вклад в расширение наших знаний о структурной организации смол и асфальтенов в нефтяных дисперсных системах и их превращениях в термических и термокаталитических процессах. Представляются важными результаты исследования по оценке термической стабильности и реакционной способности нефтяных остатков при 400, 450 и 500°C при варьировании от 30 до 120 мин продолжительности эксперимента. Установлено, что с увеличением продолжительности процесса крекинга нефтяных остатков, с одной стороны, преобладают реакции деструкции новообразованных смол с образованием масел и газа, с другой стороны, протекают реакции

конденсации асфальтенов в твёрдые высокоуглеродистые продукты, которые влияют на количество и качество получаемых жидких продуктов. Впервые показано, что введение в реакционную систему СКВ прекурсора катализатора (ацетилацетоната железа) улучшает выход и качество образующихся продуктов. Во-первых, приводит к интенсификации реакций крекинга смол, что отражается на увеличении содержания масел в составе жидких продуктов, во-вторых, способствует замедлению реакций конденсации асфальтенов, по сравнению со сверхкритической водой. Выявленные отличительные особенности в преобразовании нефтяных остатков нефтей различных месторождений связаны как с их исходным составом, так и с реакционной способностью их компонентов. Представляет интерес процесс изучения образования частиц оксидов железа из прекурсора ацетилацетоната железа *in situ* в процессе крекинга при температуре $\sim 190^{\circ}\text{C}$ и их влияние на характер преобразования нефтяных остатков и, непосредственно, на состав выделенных из них смол и асфальтенов. Согласно результатам анализа впервые установлено, что в условиях СКВ наблюдается формирование каталитических композитов со структурой ядро-оболочка, где ядро представляет собой оксиды железа, а оболочка - сульфиды железа.

Практическая значимость работы. Практическая значимость работы вытекает из поставленных задач и полученных результатов. Разработанный автором метод деструкции нефтяных остатков в СКВ, инициируемой каталитической добавкой - ацетилацетоната железа, может быть использован в процессах первичной и углублённой переработки нефтяных остатков. Так, установлен факт, что наибольшее содержание бензиновых, керосиновых и масляных фракций в продуктах крекинга наблюдается при 450°C и продолжительности эксперимента 60 мин, что позволяет использовать эти условия при переработке аналогичного углеводородного сырья, при контроле и управлении за технологическими процессами. Кроме того, данные о закономерностях и особенностях структурных изменений смол и асфальтенов в термических и термокаталитических процессах в сверхкритической водной среде необходимо учитывать при моделировании и создании новых технологий переработки тяжелого углеводородного сырья.

Достоверность полученных результатов. Автором работы проведено объёмное аналитическое исследование с применением комплекса современных аналитических методов на примере образцов нефтей разной природы, отличающихся по физико-химическим свойствам, структурно-групповому и углеводородному составу. Достоверность экспериментальных данных, в том числе и выводов, подтверждается и тем, что анализы по определению физико-химических свойств нефтей, нефтяных остатков, смол и асфальтенов, их структурно-группового и молекулярного состава выполнены по методикам, разработанным в Институте химии нефти и широко апробированным на других аналогичных объектах. Используемые в расчетном методе определения структурно-группового состава аналитические данные по элементному составу, средней молекулярной массе получены также по аттестованным или стандартизованным методикам с использованием реперных соединений – внутренних стандартов.

По материалам диссертационной работы опубликовано 7 статей, рецензируемых в научных журналах, включённых в список ВАК, 3 из которых индексируются в базах данных Scopus и Web Science, одно ноу-хау на «Лабораторный автоклав высокого давления для исследования высокотемпературных водных процессов», а также материалы докладов, представленных на Всероссийских и Международных конференциях.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа Нальгиевой Х. В. изложена на 138 страницах печатного текста, содержит 33 таблицы и 49 рисунков и состоит из введения, четырех разделов, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка использованной литературы

из 176 наименований и двух приложений (А и Б). Можно отметить чёткость и последовательность в изложении представленного материала. Иллюстрационный материал достаточно нагляден и убедителен.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость.

Первая глава представляет собой литературный обзор и критический анализ роли тяжёлых нефтей в восполнении ресурсной базы углеводородов в ближайшей перспективе. Рассмотрены традиционные и коммерчески доступные процессы облагораживания тяжелых нефтяных остатков. Особое внимание уделено молекулярному строению смол и асфальтенов и их надмолекулярных структур, а также роли смол и асфальтенов в формировании устойчивости нефтяных дисперсных систем. Проанализированы процессы превращений смол и асфальтенов под влиянием термических и термокаталитических факторов. Рассмотрены физико-химические свойства сверхкритической воды и ее влияние на превращения модельных соединений нефти. Обзор достаточно информативно освещает ситуацию в данной области исследований. Несмотря на значительные достигнутые успехи в области изучения высокомолекулярных компонентов нефти, автор аргументированно обосновывает необходимость продолжения работ в данном направлении, с учётом свойств тяжёлого углеводородного сырья и новых требований к его промышленной переработке.

Во второй главе приведены объекты и методы их исследования. В качестве объектов исследования использовали: остатки атмосферной перегонки нефтей Усинского месторождения, Барсуковского и Зуунбаян, которые различаются по содержанию серы, смол и асфальтенов, а также смолы и асфальтены, выделенные из остатка нефти Усинского месторождения. В экспериментальной части работы проведено описание используемой автором установки и представлена схема распределения воды в объёме реактора при повышении температуры крекинга нефтяных остатков. Приведены условия лабораторных опытов в СКВ и с добавками катализатора. Дано обоснование применяемой схемы исследования полученных на данной установке газообразных, жидких и твёрдых продуктов опытов с применением комплекса аналитических методов: сканирующая электронная микроскопия, хроматографический анализ газов, определение молекулярной массы методом криоскопии, ПМР-спектроскопия, элементный анализ, структурно-групповой анализ, инфракрасная спектроскопия, хромато-масс спектрометрия, групповой состав масел, рентгенофазовый анализ.

В главе третьей проводится анализ экспериментальных данных, показывающих влияние температур 400, 450 и 500°C с варьированием продолжительности от 30 до 120 мин на термическую стабильность компонентов остатка усинской нефти. Установлено, что наибольшее содержание фракции н.к.-200°C и выход фракции 200-360°C в продуктах крекинга наблюдается при продолжительности 60 мин и 450°C. Эти параметры выбраны в качестве оптимальных условий проведения экспериментов с остатками различных нефтей. Составы продуктов крекинга остатков усинской, барсуковской и зуунбаянской нефтей анализировались по единой схеме. Установлено, что нефтяные остатки из нефтей разных типов схожи по своим структурным фрагментам, которые определяют их термическую стабильность. С повышением температуры крекинга протекают последовательные реакции конденсации, что приводит к образованию компонентов с более высокой молекулярной массой по схеме: смолы → асфальтены → твердые продукты, а также реакции деструкции компонентов масел с образованием газообразных и жидких продуктов. Введение в систему прекурсора катализатора (ацетилацетоната железа) приводит к интенсификации реакций крекинга смол, что отражается на увеличении содержания масел в составе жидких продуктов. При этом в сравнении с контрольным экспериментом, выход твёрдых продуктов снижается. Это позволило сделать вывод, что введение прекурсора катализатора способствует не только увеличению содержания жидких продуктов, но и замедлению реакций конденсации по сравнению со сверхкритической водой. Наблюдаемые различия в составе продуктов опытов, автор объясняет исходным составом нефтяного остатка нефти,

так и с реакционной способностью его компонентов. В работе предложен механизм термических превращений компонентов остатка. Приведены также константы скоростей реакций термических превращений остатков в различных условиях.

Анализ смол и асфальтенов жидких продуктов крекинга остатка усинской нефти показал существенные изменения структурно-групповых параметров их усредненных молекул. Наблюдается снижение числа ароматических колец в структурной пачке асфальтенов, по сравнению с их изменениями в реакционной среде СКВ, слоёв в средней пачке становится меньше и уменьшается ее размер. Значение молекулярной массы усреднённой молекулы снижается. Это указывает на протекание глубоких процессов деструкции.

Особое внимание в данной главе уделено изучению преобразований прекурсора катализатора в процессах крекинга в СКВ. Методом термогравиметрического анализа установлено, что разложение ацетилацетоната железа начинается при температуре $\sim 190^\circ\text{C}$ с образованием оксидов железа. Методом сканирующей электронной микроскопии проведена оценка морфологии и размеров частиц. Согласно результатам анализа СЭМ-ЭДС, в сверхкритической воде наблюдается формирование каталитических композитов со структурой ядро-оболочка, где ядро представляет собой оксиды железа, а оболочка сульфиды железа.

В четвертой главе приведены данные по составу продуктов конверсии смол и асфальтенов, а также углеводородный состав образующихся масел в среде СКВ и при введении в систему прекурсора катализатора (трис-ацетилацетоната железа (III)). Установлено, что в среде СКВ, в присутствии прекурсора катализатора, смолы подвергаются деструкции с образованием макрорадикалов, конденсация которых приводит к образованию вторичных смол и асфальтенов с дальнейшим формированием твёрдых продуктов уплотнения, по сравнению с экспериментом в СКВ. Вследствие этого снижается выход масел и газа. Высокое содержание газообразных продуктов, в частности, присутствие CO , CO_2 автор связывает с процессами декарбонилирования и декарбоксилирования кислородсодержащих соединений, а также не исключает и возможность протекания паровой конверсии CO в среде СКВ. При термическом крекинге асфальтенов наблюдается почти полная трансформация их структуры в твёрдые продукты. Использование СКВ замедляет процесс коксообразования, что приводит к увеличению в 2 раза выхода низкомолекулярных компонентов (газ, масла). Проведение крекинга в среде СКВ с добавкой катализатора увеличивает содержание масел более чем в 9,5 раз, что также приводит к снижению выхода твёрдых продуктов, по сравнению с термическим крекингом. Содержание смол также снижается. Роль катализатора объясняется способностью оксидов железа сорбировать на своей поверхности смолы и асфальтены, которые в дальнейшем подвергаются деструкции, что приводит к снижению выхода высокомолекулярных гетероатомных соединений и увеличивает выход масел. Установлены закономерности изменения компонентного и углеводородного состава образующихся продуктов деструкции смол и асфальтенов. Методом хромато-масс-спектрометрии определено содержание насыщенных, ароматических и серосодержащих соединений в маслах, выделенных из продуктов крекинга смол и асфальтенов.

В главе представлены также результаты расчёта структурно-групповых параметров усреднённых молекул смол и асфальтенов, преобразованных в среде сверхкритической воды в присутствии прекурсора катализатора. Показаны изменения их структурных параметров, а также влияние СКВ и прекурсора катализатора на трансформацию усреднённых молекул. На основании данных анализа состава газов, содержащих углеводородные и неуглеводородные компоненты, делается вывод о важной роли гетероатомных связей в термической стабильности структуры асфальтенов в исследованных термических процессах.

К работе имеются замечания.

1. **Название работы** не отражает полностью представленный в данной работе комплекс исследований. Автор изучал влияние на термические превращения и изменения структуры компонентов нефтяных остатков не только сверхкритической воды, но и влияние ацетилацетоната железа.

2. Не совсем корректно утверждать в введении, что в качестве объектов исследования практически не использовались асфальтены и смолы, выделенные из тяжелых нефтяных остатков и не изучен углеводородный состав масел продуктов крекинга смол и асфальтенов, выделенных из нефтяных остатков. Может недостаточно внимания уделяется исследованию смол и изучению углеводородного состава продуктов опытов на молекулярном уровне.

3. Стр. 6. **Научная новизна** по объёму и содержанию не отличается практически от защищаемых положений. Защищаемые положения согласно ГОСТ Р 7.0.11-2011 представляют собой тезисы научной новизны и практической значимости. Сущность научной новизны практически не раскрыта, лишь общие фразы. Неясно, что за новые данные получены автором, как влияет ацетилацетонат железа на превращения компонентов нефтяных остатков в термических процессах. Какие выявлены особенности в изменении углеводородном составе масел, смол и асфальтенов, в среде СКВ и в присутствии ацетилацетоната железа, в чем они заключаются, какие основные процессы приводят к наблюдаемым изменениям. Не указано, при каких условиях получены данные результаты, и на каких объектах. В литературном обзоре на примере табл. 3 можно видеть как кратко и чётко можно представить новизну полученных результатов, указав практически все необходимые параметры, для экспертной их оценки.

4. В **практической значимости** также утверждается лишь факт, что изучено влияние СКВ и ацетилацетоната железа на состав продуктов термической обработки ТНО и их смолисто-асфальтеновых компонентов. Ни о каких выявленных закономерностях или особенностях преобразования нефтяных остатков, которые могут быть использованы при переработке тяжелого углеводородного сырья, нет и речи, так же нет и условий, в которых можно получить указанные в работе преобразования смолисто-асфальтеновых компонентов при решении практических задач на производстве. Приводится Ноу-хау «Лабораторный автоклав высокого давления для исследования высокотемпературных водных процессов», но что в нем нового, при сравнении с известными аппаратами, в работе при высоких давлениях и температурах, не указано.

5. В **введении** приведены ссылки на используемые в работе литературные источники. Это не совсем уместно, так как трудно представить, что читатель диссертационной работы, сразу начнёт с ней знакомство с литературных ссылок.

6. Стр. 23. В тексте приведены параметры сверхкритической воды: T выше $374,2^{\circ}\text{C}$, P выше $22,1$ МПа. Далее в табл. 2 приводятся данные сверхкритической и перегретой воды при температурах 400°C , а опыты проведены при 400 , 450 и 500°C . Возникает вопрос, на основании каких расчётных показателей, вода в проведённых экспериментах находится в сверхкритическом состоянии.

7. Стр. 33. Считаю, что часть текста раздел **«1.5 Постановка задач исследования»** должна быть в разделе **«Степень разработанности темы исследования»** в актуальности работы, а не повторять задачи, которые были поставлены и указаны в начале работы. В актуальности нигде не указано, где и кем проводятся аналогичные работы по представленной теме диссертации.

8. Стр. 39. **Раздел 2.1.4.** В работе в качестве прекурсора катализатора использовали ацетилацетонат железа (III) общей формулы $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, представляющий собой ферритический координационный комплекс с ацетилацетонатными лигандами, с шестью эквивалентными связями Fe-O длиной около $2,00 \text{ \AA}$. Данный комплекс, содержащий ионы железа, используется в качестве катализатора полимеризации и при крекинге нефти. Хотелось бы знать, какие свойства данного соединения проявляются при его

использовании в качестве прекурсора катализатора в экспериментах с нефтяными остатками, смолами и асфальтенами, если образование оксидов железа происходит в водной среде и при достаточно высоких температурах.

9. Стр. 40. Раздел 2.2. **Методика проведения экспериментов.** Для расчета сверхкритических параметров в работе использовали модификацию уравнения Редлиха-Квонга, которое, по мнению автора, является более точным по сравнению с уравнением состояния Ван-дер-Ваальса при сверхкритических температурах. Не приведено ни одной ссылки, откуда взяты эти уравнения, нет и расшифровки приведённых в формулах параметров. Как нет и расчётных данных по проведённым экспериментам.

10. Стр. 50. В разделе 3.1 **«Влияние условий крекинга нефтяного остатка на состав продуктов»** нет данных по давлению в реакционной системе, поэтому также невозможно оценить, проводились ли эксперименты в СКВ.

11. В конце диссертации представлено заключение и выводы. Согласно ГОСТ Р 7.0.11-2011 национального стандарта Российской Федерации, итоги выполненного исследования, рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы излагаются в заключение диссертации. Слово «Выводы» даже в статьях сейчас не везде пишут. Это итоги работы и они входят в заключение. Поэтому, писать слово «заключение, после каждой главы, наверное, не следует или необходимо уточнять, к какой это относится главе.

12. **В списке литературы** в разных форматах представлена цитируемая литература. Около 30 ссылок, в которых не указан первый автор перед названием статьи или книги. Другие авторы приводятся после названия статьи в скобках то полностью все авторы, то частично, заменяя их словом «др.». В ряде ссылок, если один автор, то после названия статьи, в скобках, он не повторяется. В 1 и 2 ссылках нет указания на Интернет ресурс и время доступа. Имеются повторные ссылки, например, 30 и 44, 37 и 49.

13. В работе и реферате указано, что по материалам диссертационной работы опубликовано 18 работ, в том числе 1 ноу-хау, 8 статей, включённых в перечень ВАК и международные реферативные базы данных, материалы 9 докладов в трудах международных и российских конференций. Однако в реферате приведены лишь 7 опубликованных статей и 1 ноу-хау. Материалы, опубликованные в трудах и тезисах конференций, ни в реферате, ни в списке литературы в работе не представлены.

14. Работа диссертационная не так большая по объёму. Поэтому, непонятно, в чем вызвана необходимость приведения в работе приложений в виде хроматограмм и масс-спектров и для кого они предназначены. Масс-спектры приведены какие-то нарисованные, не привязанные ни ко времени анализа, ни к относительной интенсивности сигналов. Нет расшифровки обозначенных пиков. Настоящие спектры было бы интересно рассмотреть и в самой диссертационной работе, поскольку молекулярный углеводородный состав продуктов опытов асфальтенов и смол можно рассматривать как новизну данной работы, если на основании их приведены данные группового состава насыщенных фракций.

Сделанные замечания и пожелания не влияют на положительную оценку выполненной работы и не ставят под сомнение основные выводы диссертации. Диссертация написана грамотно и аккуратно оформлена. Работа представляет собой завершённый труд, охватывает широкий спектр теоретических, методических и практических вопросов. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа представленного диссертационного материала считаю, что в работе Нальгиевой Хавы Висангиреевны представлен, обобщен и проанализирован большой объем литературного и экспериментального материала. Тема диссертационной работы актуальна, выводы и рекомендации вполне обоснованы и являются новым. Автор в полной мере раскрыл изученность поставленных задач. Работа выполнена на достаточно высоком научном уровне. В результате теоретических и экспериментальных исследований получены новые данные о закономерностях и особенностях изменения состава и структуры

молекул смол и асфальтенов из высокомолекулярных остатков нефтей различного состава и разновозрастных отложений. На основании анализа продуктов преобразования нефтяных остатков, смол и асфальтенов разработан комплекс показателей, позволяющих прогнозировать возможные пути и причины структурных изменений их состава и качество получаемых продуктов при различных температурах в условиях сверхкритической воды, а также в присутствии активизирующих данный процесс железосодержащих добавок. Полученные результаты расширяют фундаментальные познания в области состава и превращений высокомолекулярных компонентов нефти и их роли в процессах переработки углеводородного сырья, что вносит вклад в создание новых технологий переработки нетрадиционных источников углеводородного сырья, способствующих воспроизводству сырьевой базы углеводородов. Диссертационная работа 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, Нальгиева Хава Висангиреевна заслуживает присвоения учёной 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

Я, Каюкова Галина Петровна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Контактные данные:

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

Тел: 8(917)228-51-12

E-mail: kayukova@iopc.ru

Подпись Каюковой Г.П. удостоверяю:

