

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Свириденко Юлии Александровны «Закономерности термических превращений серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12 «Нефтехимия».

1. Актуальность темы диссертации

Удовлетворение растущей потребности в нефтепродуктах при условии повышения глубины переработки нефти и снижения себестоимости продукции ставит перед исследователями задачу поиска новых технологий переработки нефтяного сырья. При этом с целью повышения эффективности нефтепереработки рассматриваются варианты вовлечения во вторичные процессы утяжеленных продуктов первичной и вторичной переработки нефти (тяжелых дистиллятов). Вместе с тем, основной проблемой при вовлечении тяжелых дистиллятов в производство является высокое содержания смолистых и гетероциклических сернистых соединений, что негативно сказывается как на каталитической системе вторичных процессов, так и на экологических и эксплуатационных свойствах товарных топлив. Используемая в настоящее время технология гидроочистки в применении к газойлям является энерго- и капиталоемкой. Возросший в последнее время интерес исследователей к проблеме десульфуризации тяжелого нефтяного сырья выражается в многочисленных публикациях и патентах. В мировой практике исследована селективность огромного количества органических экстрагентов и ионных жидкостей для снижения содержания серы в нефтях и нефтепродуктах. Описаны самые разнообразные химические способы трансформации сероорганических соединений. Практический интерес представляют методы, заключающиеся в химической модификации тяжелых дистиллятов перед вовлечением их во вторичные процессы- термический и каталитический крекинг.

Именно поэтому актуальность работы Свириденко Ю.А., посвященной установлению концентрационных и кинетических зависимостей образования и расходования сероорганических соединений ряда тиофена при крекинге предварительно окисленного вакуумного газойля, не вызывает сомнений

2. Достоверность научных положений, и правильность сделанных выводов и рекомендаций.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, базируются на анализе значительного объема экспериментальных данных. Степень достоверности результатов обеспечивается большим количеством экспериментальных исследований по определению физико-химических и свойств и состава сырья и

продуктов, выполненных с применением современных физико-химических методов. Выводы диссертационной работы изложены логично, последовательно и являются научно обоснованными. Достоверность результатов возражений не вызывает.

3. Научная новизна результатов диссертационного исследования

1. Установлено, что окислительная предобработка вакуумного газойля перед термокрекингом является эффективным методом увеличения содержания в материальном балансе процесса дистиллятных фракций, в которых достигается высокая степень десульфуризации.

2. Найдены и обоснованы закономерности превращений гетероциклических серосодержащих соединений вакуумных газойлей в ходе исследуемых комбинированных процессов окисления и термодеструкции.

3. Установлено, что кинетические параметры реакций образования и деструкции производных ряда тиафена, бензотиафена и дибензотиафена при крекинге вакуумного газойля до и после окисления зависят от химической природы серосодержащих соединений.

4. Практическая значимость диссертации Свириденко Ю.А. очевидна:

Найден новый подход к увеличению степени деструкции и десульфуризации тяжелых дистиллятов в ходе вторичных процессов, заключающийся в последовательности стадий окисления и термокрекинга. Это позволит разработать новые технологические решения, а также оптимизировать существующие схемы нефтепереработки, что приведет к увеличению глубины переработки нефти и улучшению экологических и эксплуатационных характеристик нефтепродуктов.

Материал диссертации представляет интерес для широкого круга специалистов, работающих в области нефтехимии и технологии топлив. Результаты работы могут быть использованы в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Томском политехническом университете, Национальном исследовательском Томском государственном университете, Российском государственном университете нефти и газа (национальном исследовательском) им. М.И. Губкина, Национальном исследовательском Казанском техническом университете и др.

5 Общая оценка содержания работы. Диссертационная работа изложена на 127 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов, списка использованных источников из 137 наименования, содержит 38 таблиц и 33 рисунка.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, определена научная новизна, теоретическая и практическая значимость, раскрыты положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация

Достоинством настоящей работы, представляющим очевидность ее практической значимости, является экспериментальное подтверждение факта снижения термической стабильности высокомолекулярных серосодержащих и, частично, смолисто-асфальтеновых компонентов окисленного вакуумного газойля

Основным итогом данной диссертационной работы является получение детализированной экспериментальной информации о закономерностях термических превращений компонентов окисленного вакуумного газойля, в том числе серосодержащих гетероциклов. Очень хорошо, что каждый раздел третьей главы снабжен заключением.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы и достаточно полно отражает основные научные достижения автора.

6. Апробация работы

Материалы диссертационной работы прошли хорошую апробацию, были представлены на Всероссийских и Международных симпозиумах и конференциях, и освещены в 15 публикациях, среди которых один патент Российской Федерации, 3 статьи в издательствах, включенных в перечень ВАК, 2 статьи в журналах, входящих в международные реферативные базы данных.

Поводов для принципиальной критики работа Свириденко Ю.А. не вызывает. Несколько вопросов и замечаний:

1. На стр 37 диссертации при описании эксперимента окисления ВГ написано «Водную фазу удаляли декантацией, далее полученные образцы подвергали адсорбционной очистке» Т.е. исчерпывающая очистка нефтепродукта от окислительной системы, а именно промывка водой и осушка ОВГ перед ЖАХ не проводилась. Об этом свидетельствует описание экспериментальной части диссертации, а также экспериментальная часть опубликованных автором работ. Отсутствие следов окислителя в ОВГ также не было доказано. Поэтому вызывает сомнение, не относятся ли приведенные в работе полосы поглощения при 3390 и 1728 cm^{-1} (ИК спектр ОВГ) к валентным колебаниям карбоксильной группы остаточной муравьиной кислоты. Сомнительно, чтобы эти полосы поглощения относились к валентным колебаниям карбоксильной группы, образовавшейся при окислении углеводородов газойля, так как известно, что неполярные углеводороды при обычных условиях не окисляются даже сильными окислителями (перманганат калия, хромат или дихромат калия и др.). Чтобы исключить возможность присутствия полос поглощения СООН группы «неотмытой» муравьиной кислоты автору следовало бы снять ИК спектр окисленного продукта после отделения окислителя и промывки его водой.

2. Сравнение хроматограмм состава сероорганических соединений в исходном ВГ (а) и неполярных продуктов его окисления(б) на рис 6 (а.р. стр 10) и на рис.21 (дис., стр 63) некорректно, так как на приведенных хроматограммах а и б отсутствует ось, соответствующая интенсивности пиков на хроматограммах, поэтому их сравнивать в таком виде нельзя.
3. В диссертации необходимо было провести статистическую обработку результатов состава продуктов. привести значение ошибки эксперимента для всех полученных величин. Сравнивать показатели, полученные только по одному эксперименту, нельзя. Также хотелось бы видеть ошибку эксперимента ($X \pm S$) и размер выборки при определении молекулярных масс смол, так как обсуждаемые значения молекулярных масс очень близки (336, 326, 349) .
4. Автор пишет что Предварительное окисление вакуумного газойля стехиометрическим количеством окислителя (мольное соотношение $S_0:H_2O_2=1:2$) сказывается только на глубине реакций деалкилирования и дегидрирования, а избыток окислителя (1:5) дает увеличение выхода продуктов конденсации и деструкцию углеводородов бензиновой фракции в условиях крекинга. Это наводит на мысль о протекании в данном случае реакций каталитического крекинга в присутствии кислого катализатора, которым могут являться следовые количества «неотмытой» муравьиной кислоты. Реакции каталитического крекинга идут по ионному механизму, а термического по радикальному. С другой стороны, широко известна ингибирующая роль кислорода во многих гомолитических процессах [*Силаев М.М.* Кислород как ингибитор в процессе окисления по радикально-цепному механизму с конкурентными реакциями // Рос. хим. журн. 2000. Т. 44. № 3. С. 89.]. Поэтому необходим эксперимент, исключающий присутствие даже следов окислительной системы (перекись:кислота) в ОВГ перед его вовлечением в термические процессы. Это может являться предметом дальнейших исследований автора.
5. В диссертации в разделе 3.2.4. (стр 83) «Состав газообразных продуктов крекинга исходного и окисленного ВГ» в разделе 3.3.3. (стр 95) «Состав газообразных продуктов крекинга фракций ОВГ» содержание серы и ее соединений в газах крекинга не приводится (табл. 27, табл. 34). В связи с этим, хотелось бы видеть подтверждение гипотезы автора о том, что «при крекинге предварительно окисленного вакуумного газойля основная доля СС удаляется через образование сернистых газов» (ар. Стр. 14, дисс. Раздел 3.2.4. и Стр. 85).
6. В качестве объекта исследований был выбран вакуумный газойль Новокуйбышевского НПЗ. Вопрос: могут ли полученные в диссертации данные быть распространены на

Очевидно, что эти замечания, не носят принципиального характера и не снижают общей положительной оценки диссертации.

В целом нужно заключить, что диссертационная работа Свириденко Юлии Александровны «Закономерности термических превращений серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля», является завершенной научно-квалификационной работой на актуальную тему. По научной новизне и практической значимости работа соответствует паспорту специальности 1.4.12 – Нефтехимия. Диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления правительства РФ от 24.04.2016 № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Свириденко Юлия Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12 – Нефтехимия.

Официальный оппонент,
Заведующая кафедрой химической технологии
им. Н.И.Ярополова
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический университет»,
д.х.н., профессор

 Светлана Георгиевна Дьячкова

Подпись Дьячковой С.Г. заверяю:

Сведения о лице, представившем отзыв:

Ф.И.О.: Дьячкова Светлана Георгиевна,

Доктор химических наук, профессор

e-mail: dyachkova@ex.istu.edu

раб. тел.: +7 (3952) 405119, сотовый тел. : +7 9027611921

Полное название организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет» (ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»)

Почтовый адрес: 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова 83

Телефон/факс: +7 (3952) 405-100, 405-009, 405-119

E-mail: info@istu.edu ; dyachkova@ex.istu.edu

Адрес сайта: <http://www.istu.edu>

