

## ОТЗЫВ

официального оппонента Сальникова Антона Васильевича  
на диссертационную работу 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.

Тема диссертационной работы Свириденко Юлии Александровны посвящена установлению концентрационных и кинетических зависимостей образования и расходования сероароматических соединений ряда тиофена при крекинге предварительно окисленного вакуумного газойля.

**Актуальность работы.** Поиск новых способов переработки вакуумного газойля, цель которых - эффективное удаление серосодержащих соединений с получением ценных дистиллятных фракций и снижение экологической нагрузки на окружающую среду является одной из основных задач в современной нефтепереработке. Известно, что сернистые соединения вакуумного газойля представлены, главным образом, дибензотиофеном, бензонафтотиофеном и их алкилзамещёнными производными. Полное извлечение таких соединений в процессе гидрокаталитического облагораживания не достигается даже при «жестких» рабочих условиях (высокая температура и давление). Увеличение загрузки используемых катализаторов также не приводит к полному решению этой проблемы. Одним из перспективных методов переработки тяжелого сырья может являться окислительное обессеривание, в котором реакционная способность к удалению термостабильных полиароматических сернистых соединений оказывается выше, в сравнении с гидрокаталитическими методами. В данном процессе сернистые соединения окисляются до соответствующих сульфоксидов и сульфонов, которые впоследствии можно достаточно легко выделить из реакционной смеси с использованием стандартных промышленных методов (экстракция/адсорбция). Следовательно, рассматриваемая диссертационная работа Свириденко Юлии Александровны обобщает комплекс научных исследований, направленных на *решение актуальных вопросов и имеет как фундаментальный, так и прикладной характер*. Основной *целью* рассматриваемой диссертационной работы являлась установление концентрационных и кинетических зависимостей образования и расходования сероароматических соединений ряда тиофена при крекинге предварительно окисленного вакуумного газойля.

**Структура и содержание** диссертационной работы состоит из оглавления, введения, трех глав, выводов, списка сокращения и списка литературы. Текст диссертационной работы изложен на 127 страницах, содержит 38 таблиц и 33 рисунка. Список литературы включает 137 наименований. Работа написана грамотным научным языком, четко и последовательно изложена. Иллюстрационный материал в основном не вызывает нареканий. Список литературы набран в соответствии с ГОСТом.

**Введение** содержит обоснование актуальности работы, изложение цели и задачи данного исследования, приведена научная новизна, практическая значимость полученных результатов и представлены положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации представляет собой литературный обзор зарубежных и отечественных научных работ по выбранной тематике в области гидрогенизационных процессов промышленной переработки вакуумного газойля и окислительного обессеривания нефтяного сырья. В этой главе рассмотрены достижения в области изучения

качественного и количественного состава групп углеводородов и серосодержащих соединений вакуумного газойля. Рассмотрены основные технологические методы переработки сырья, такие как гидрокрекинг и гидроочистка. Представлены их основные достоинства и недостатки. Также проанализированы литературные данные касающиеся окислительного обессеривания нефтяного сырья на модельных углеводородных системах. Представленный литературный обзор логичен и последователен. По результатам обзора сделаны заключения, определившие направления дальнейших исследований.

**Вторая глава** содержит описание объектов и методик исследований. Представлены характеристики исследуемого вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ. Описаны методики проведения экспериментов по окислительной обработке и крекингу вакуумного газойля, методики определения вещественного состава, содержания общей серы рентгенофлуоресцентным методом, фракционного состава и плотности, установления индивидуального состава сероароматических соединений жидких продуктов крекинга с использованием газо-жидкостной хроматографии с пламенно-фотометрическим детектором, группового состава масел. Представлены результаты определения элементного состава, средней молекулярной массы и данных ПМР-спектроскопии смол и асфальтенов, выделенных из вакуумного газойля и продуктов его крекинга, рассчитаны структурно-групповые параметры их усредненных молекул. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и обеспечивается применением современных приборных комплексов и аналитических методов. Следует отметить, что анализы по определению физико-химических характеристик вакуумного газойля и продуктов его крекинга были выполнены в аккредитованной лаборатории УВМСИ Института химии нефти СО РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.21ДХ02).

**Третья глава** содержит основную часть научных результатов исследования и их обсуждения. Глава включает в себя три подглавы и представлена на 63 страницах. В главе представлены результаты оптимальных условий окисления вакуумного газойля, исследования термической стабильности его компонентов до и после предварительного окисления. Рассмотрено влияние окислительной модификации объекта исследований на величину констант образования и расходования сероароматических соединений ряда тиофена при его крекинге. Установлены оптимальные условия окисления вакуумного газойля смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты (комнатная температура; мольное соотношение  $S_0:H_2O_2=1:5$ ; 90 мин). Было показано, что увеличение  $S_0:H_2O_2$  и продолжительность окисления приводило к снижению содержания рассматриваемых компонентов вакуумного газойля и количества серы в них. Показано, что увеличение продолжительности обработки и мольного соотношения  $S_0:H_2O_2$  не оказывало влияние на насыщенные соединения, в то время как выходы моно- и биаренов и содержание серы в них снижается. Автором было показано, что окислительная модификация в сочетании с жидкостной-адсорбционной хроматографией позволяет полностью извлекать все идентифицированные сероароматические соединения (дибензотиофен и его алкилзамещенные производные, изомеры бензонафтоотиофена, антраценоотиофена и фенантроотиофена) из вакуумного газойля. Представленные результаты показывают высокую селективность окисления сероароматических соединений смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты. Показано, что окислительное воздействие на исходный вакуумный газойль позволяет снизить термическую стабильность высокомолекулярных сернистых соединений и оказывает эффективное влияние на получение дополнительных количеств дистиллятных фракций с низким содержанием дибензотиофена и его гомологов.

Проведенный сравнительный анализ расчетных структурно-групповых характеристик смол жидких продуктов крекинга различных образцов вакуумного газойля позволил надежно выявить тот факт, что предварительная окислительная модификация не оказывает влияния на блочность, кольцевой состав и степень замещенности ароматических ядер их молекул. Автором показано, что в процессе окисления вакуумного газойля образуется два типа производных серосодержащих компонентов, таких как соединения, окисленные селективно по атому серы – сульфоны и соединения, в которых окислению подверглось обрамление тиофенового фрагмента. Идентификация в составе жидких продуктов крекинга дополнительных количеств тиофена, бензо- и дибензотиофена и их производных обусловлено деструкцией нестабильного обрамления соответствующих тиофеновых фрагментов в структуре высокомолекулярных серосодержащих компонентов второго типа. Были определены и представлены константы скоростей образования/расходования рассматриваемых сернистых соединений на основании полученных экспериментальных данных.

В конце представлены основные **выводы**, которые полностью отражают полученные результаты диссертационной работы.

**Научная новизна диссертационной работы** заключается в том, что впервые:

- получены данные о закономерностях превращений серосодержащих компонентов вакуумных дистиллятов в комбинированных окислительных процессах переработки;
- установлены закономерности термических превращений продуктов окисления серосодержащих компонентов в отсутствие побочных взаимодействий с неполярными компонентами вакуумного газойля;
- получены данные о скоростях образования тиофенов, бензо- и дибензотиофенов из высокомолекулярных серосодержащих компонентов вакуумного газойля и продуктов их окисления в процессе крекинга.

**Теоретическая и практическая значимость** полученных результатов могут послужить научной основой для создания технологий переработки вакуумных дистиллятов, комбинирующих предварительное окисление с термической обработкой. Рассматриваемую предварительную окислительную модификацию сырья можно применить как дополнительный этап к гидрокаталитическим процессам. Представленные данные о распределении сероароматических соединений ряда тиофена в жидких продуктах крекинга окисленного вакуумного газойля, а также расчет кинетических параметров реакций их образования и расходования позволят оптимизировать промышленные схемы переработки вакуумных дистиллятов и рационализировать подход к переработке тяжелого углеводородного сырья. Практическая значимость работы также подтверждается патентом на изобретение № 2722103 от 15.11.2019 г. (заявка на патент РФ № 2019136845 от 15.11.2019 г.) «Способ переработки вакуумного газойля».

**Достоверность** сформулированных в диссертации выводов подтверждается большим объемом экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса современных методов исследования (рентгенофлуоресцентный метод определения содержания серы, ИК-спектроскопия, хроматомасс-спектрометрия и др.) на поверенном сертифицированном оборудовании, воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах заданной точности, публикациями в рецензируемых журналах ВАК, патентом и докладами на конференциях.

Содержание работы Свириденко Ю.А., внутреннее единство и стиль диссертации свидетельствуют о написании автором работы самостоятельно. Научная новизна, выдвигаемая для публичной защиты, посвященная установлению концентрационных и кинетических зависимостей образования и расходования сероароматических соединений ряда тиофена при крекинге предварительно окисленного вакуумного газойля, свидетельствуют о личном вкладе автора диссертации в науку. Количество и полнота публикаций соответствует предъявляемым требованиям. Основные научные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых научных изданиях. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

**Достоинства работы.** Автору удалось впервые получить данные о закономерностях превращений серосодержащих компонентов вакуумных дистиллятов в комбинированных окислительных процессах переработки, установить закономерности термических превращений продуктов окисления серосодержащих компонентов в отсутствие побочных взаимодействий с неполярными компонентами вакуумного газойля и получить данные о скоростях образования тиофенов, бензо- и дибензотиофенов из высокомолекулярных серосодержащих компонентов вакуумного газойля и продуктов их окисления в процессе крекинга. Безусловным достоинством работы является то, что предлагаемые в диссертации разработки автора подтверждается опубликование патента на изобретение.

Тем не менее, по диссертационной работе имеется ряд замечаний

***Замечания по оформлению работы:***

1. Во второй главе (стр.36) у автора дважды нумируется таблица 6, хотя в тексте нумерация сохраняется.
2. В третьей главе на рисунке 21 (стр.63) текст ссылается на таблицу 8, хотя данные представлены в таблице 14, что подтверждается данными в автореферате.
3. Также в третьей главе в тексте указываются данные рентгенофлуоресцентного анализа которые должны быть представленные на Рисунке 23 (стр. 69), хотя далее этот рисунок отражает схему термического разложения окисленного диметилдибензотиофена.

***Основные недостатки и вопросы по содержанию работы:***

1. В литературном обзоре автор рассматривает широкий спектр окислителей (кислород, пероксид водорода, озон и т.д.), а практической части использует смесь пероксида водорода и муравьиной кислоты. Чем был обусловлен выбор данного окислителя?
2. Во второй главе на стр.37 говорится, что пероксидное окисление сернистых соединений является двухстадийной реакцией, однако автор указывает, что промежуточное соединение (сульфоксид) чаще всего не обнаруживалось. С чем это может быть связано?
3. В третьей главе на стр.51 автор указывает, что при окислении вакуумного газойля при соотношении  $S_0:H_2O_2=1:5$  в течение 90 мин достигается максимально возможная для исследованных экспериментальных условий глубина превращений серосодержащих компонентов, а дальнейшее увеличение продолжительности окисления нецелесообразно. Возможно использование окисленного вакуумного газойля во втором цикле при данных параметрах увеличит глубину превращений сернистых соединений? И возможно ли применение окисленного вакуумного газойля в последующих циклах?
4. В третьей главе на стр.81 автором говорится в внесении в систему кислорода, приводящей к увеличению фактора ароматичности расчетных усредненных молекул смол

на 1,5-7 %. На сколько существенно это может влиять на характеристику получаемого вакуумного газойля?

Сделанные замечания не влияют на **положительную оценку** выполненной работы и не ставят под сомнение основные выводы диссертации. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

На основании анализа представленного диссертационного материала считаю, что в работе представлен, обобщен и проанализирован большой объем экспериментального материала. Тема диссертационной работы актуальна, выводы и рекомендации вполне обоснованы и являются новыми. Работа выполнена на достаточно высоком научном уровне. Автор в полной мере раскрыл изученность поставленных вопросов и задачи. Полученные результаты расширяют фундаментальные познания и имеют важное научное и практическое значение для науки и нефтехимической промышленности.

Диссертация Свириденко Юлии Александровны «Закономерности термических превращений серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденному Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.13, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а автор работы Свириденко Юлия Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент  
кандидат химических наук по специальности  
02.00.13 – Нефтехимия и 02.00.04 – Физическая  
химия, научный сотрудник ФГБУН  
«Федеральный исследовательский центр  
«Институт катализа им. Г. К. Борескова  
Сибирского отделения Российской  
академии наук»

  
31.03.2023

Сальников  
Антон Васильевич

Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090,  
тел. 8 (383) 330-76-70, E-mail: [salnikov@catalysis.ru](mailto:salnikov@catalysis.ru)

Подпись заверяю  
Учёный секретарь ИК СО РАН,  
кандидат химических наук





Казаков  
Максим Олегович