

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Свириденко Никиты Николаевича** «Закономерности термических превращений компонентов природных битумов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия

Истощение природных запасов легких нефтей и ужесточение требований к энергоэффективности и экологической безопасности существующих технологических процессов переработки углеводородного сырья (УВС) стимулирует поиск новых способов его переработки. Проблемы переработки тяжелого УВС связаны, прежде всего, с недостатком в нем водорода и высоким содержанием атомов серы и азота, обусловливающим, в свою очередь, возникновение трудностей применения традиционных кatalитических технологий. Очевидно, что для разработки методов переработки тяжелого УВС необходимо получить данные о взаимосвязи состава компонентов УВС и направленности их превращений при термическом воздействии, в том числе с использованием различных катализаторов. В связи с этим, диссертационное исследование Свириденко Н.Н., направленное на достижение максимальной конверсии смол и асфальтенов природных битумов в присутствии катализаторов с образованием небольшого количества газа и кокса при различных условиях, является чрезвычайно **актуальным**.

В диссертационной работе, в рамках заданного направления, решается **научная задача**, связанная с установлением закономерностей превращения смол и асфальтенов в целевые продукты при оптимальных условиях термолиза с применением детального анализа исходного сырья и продуктов физико-химическими методами.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в получении большого массива экспериментальных данных об изменении направленности и скорости крекинга компонентов природных битумов в различных условиях, включая стационарный и проточный режим, с применением различных катализаторов, которые могут стать научной основой разработки новых способов переработки тяжелого УВС.

Диссертационная работа построена традиционным способом и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений, выводов, списка цитируемой литературы из 134 наименований. Работа изложена на 134 страницах, содержит 48 таблиц и 11 рисунков.

Во введении обоснованы актуальность, цели и задачи, научная новизна и практическая значимость выполненного диссертационного исследования, а также сформулированы три положения, выносимые на защиту, а именно:

- закономерности превращения компонентов высокосернистых природных битумов (асфальтенов, смол и масел), определяющие образование дополнительного количества дистиллятных фракций в стационарных и проточных условиях крекинга;
- влияние природы каталитических систем, предварительной химической модификации компонентов и условий крекинга на направленность и глубину деструкции смол и асфальтенов высокосернистых природных битумов;
- способы повышения глубины переработки природных битумов, основанные на применении магнитных ферросфер, мезопористых алюмосиликатов, наноразмерных порошков Ni и CuO, акватермолиза битумов.

В первой главе представлен обзор литературных данных по составу природных битумов, технологическим процессам переработки углеводородного сырья и обсуждается современное состояние проблем, связанных с переработкой тяжелого углеводородного сырья.

Литературный обзор подтвердил актуальность темы диссертационной работы, правильность выбора цели и задачи исследования, а также основных подходов, позволивших увеличить выход дистиллятных фракций при крекинге природных высокосернистых битумов, которые заключаются в применении магнитных ферросфер, наноразмерных порошков Ni и CuO, модифицированного никелем мезопористого алюмосиликата в качестве каталитических добавок; сочетании предварительной модификации битумов озоном и использовании ферросфер; акватермолизе битумов в присутствии ферросфер.

Вторая глава посвящена описанию характеристик и свойств изучаемых объектов, схемы экспериментов. В качестве объектов изучения Автором выбраны природные битумы Кармальского и Ашальчинского месторождений Республики Татарстан, отличающиеся атомным отношением H/C и содержанием серы. Перечислены использованные физико-химические методы разделения и анализа продуктов крекинга, описана методика структурно-группового анализа высокомолекулярных компонентов битумов – смол и асфальтенов, применение которых позволило Автору путем сопоставления полученных данных сделать выводы о происходящих превращениях.

В третьей главе приведены результаты исследования термолиза битумов в стационарном и проточном режимах, данные об изменении структурно-химических параметров смол и асфальтенов, в том числе после предварительной модификации битумов озоном. Представленные в этой главе данные о фракционном и компонентном составе битумов, структурно-химических параметрах смол и асфальтенов, кинетических константах превращений групповых компонентов битумов явились основой для оценки влияния различных катализаторов, химической модификации битумов озоном и акватермолиза. В частности, показано, что предварительная модификация битумов озоном приводит к увеличению доли масел в составе продуктов (за счет снижения доли смол) и увеличению в них содержания ароматических углеводородов.

В четвертой главе представлены результаты исследования превращений битумов в присутствии катализаторов. Показано, что присутствие ферросфер при крекинге битумов способствует увеличению выхода бензиновых и дизельных фракций, содержания ароматических соединений в жидкых продуктах и снижению содержания серы в продуктах, особенно в смолах. С помощью структурно-группового анализа установлено, что крекинг битумов в присутствии ферросфер сопровождается деструкцией нафтеновых циклов. Предварительная обработка битумов озоном приводит к дополнительному увеличению выхода фракций, выкипающих при $T < 360^{\circ}\text{C}$, снижению температуры начала кипения жидких продуктов и содержания серы в них.

Исходя из результатов сравнительного анализа крекинга ашальчинского битума в присутствии наноразмерного порошка Ni, мезопористого алюмосиликатного катализатора, включая модифицированный никелем, Автором сделан вывод о том, что мезопористый алюмосиликатный катализатор, модифицированный никелем, оказался наиболее эффективным. Во всех случаях зарегистрировано увеличение выхода фракций, выкипающих при $T < 360^{\circ}\text{C}$, доли масел в жидких продуктах и снижение содержания серы в них. В аналогичной схеме изучен крекинг ашальчинского и кармальского битумов в присутствии наноразмерного порошка CuO.

При исследовании акватермолиза ашальчинского битума в присутствии ферросфер установлено, что по сравнению с крекингом этого битума увеличивается выход фракций, выкипающих при $T < 360^{\circ}\text{C}$, доля масел в жидких продуктах при более чем двукратном снижении содержания асфальтенов, а также снижается содержание серы в жидких и твердых продуктах вследствие образования сероводорода. К сожалению,

отсутствие данных о составе продуктов акватермолиза битума в отсутствие ферросфер не позволяет четко проявить роль катализатора и воды в превращениях битума.

В Заключении Автор провел анализ полученных результатов и сформулировал выводы.

Наиболее значимыми, по моему мнению, являются следующие результаты диссертационной работы, которые получены впервые:

- Установлено, что комбинация предварительной обработки битумов озоном с последующим крекингом продуктов озонирования в присутствии ферросфер значительно повышает степень деструкции смол без увеличения выхода газов и коксового остатка, приводя к увеличению выхода дизельных и бензиновых фракций (на 13.8 и 20.6% для кармальского и ашальчинского битумов соответственно) по сравнению с крекингом в отсутствие ферросфер.
- Показано, что при крекинге ашальчинского битума в присутствии модифицированного никелем (1% мас.) мезопористого алюмосиликата уменьшается доля смол (от 14.6 до 10.9%) и увеличивается выход фракций (от 53.5 до 67.7%), выкипающих при $T < 360^{\circ}\text{C}$, по сравнению с крекингом в присутствии не модифицированного алюмосиликата.
- Определено, что при акватермолизе ашальчинского битума в присутствии ферросфер увеличивается выход фракций (от 50.9 до 56.0%), выкипающих при $T < 360^{\circ}\text{C}$, снижается содержание смол и асфальтенов (от 13.1 до 9.3%), а также снижается содержание серы в жидких продуктах (от 2.20 до 1.92%) по сравнению с крекингом битума в аналогичных условиях.

К работе имеется ряд вопросов и замечаний, которые носят, прежде всего, уточняющий характер и не влияют на выводы диссертационной работы:

1. Утверждение Автора «Высокий выход CO_2 при крекинге КБ по сравнению с ашальчинским указывает на глубокую деструкцию углеводородов с образованием кокса» (стр. 55) является ошибочным, поскольку это лишь указывает на более активное протекание реакций декарбоксилирования кармальского битума из-за большего содержания в нем кислорода (таблица 2.1).
2. Каковы возможные механизмы синергетического эффекта (стр. 96) предварительного озонирования и присутствия ферросфер на крекинг ашальчинского битума?
3. В таблицах 3.5, 3.14, 4.5, 4.10, 4.15 в составе газообразных продуктов термолиза битумов приведен SO_2 . Учитывая, что энергия разрыва связи сульфоксидных

структурных фрагментов составляет ≈ 540 кДж/моль¹, каковы возможные источники и механизмы образования SO₂? Чем объясняется отсутствие этилена (C₂H₄) в составе газообразных продуктов?

4. При крекинге ашальчинского битума в присутствии модифицированного никелем (1% мас.) мезопористого алюмосиликата (стр. 99), взято 5% катализатора, при этом получен хороший результат. Будет ли получен аналогичный результат при снижении количества катализатора?
5. К сожалению, в диссертации присутствует ряд неточностей и опечаток, например, «высокое содержание асфальтенов в битуме может образоваться под воздействием солнечных лучей» (стр. 12), «с каждым годом добываемая нефть утяжеляется», «реакции обратимы, эндотермичны и протекают с увеличением объема» (стр. 18), «ион молибдена привел к большей деструкции асфальтенов» (стр. 27), «масса воды для достижения сверхкритических условий составляла» (стр. 36), «результаты анализов отвечали требованиям повторяемости» (стр. 40), «молекулярные массы веществ измеряли криоскопией» (стр. 44), «крекинг КБ имеет точку перегиба при 100 минутах крекинга» (стр. 50), «образуется также «коксоподобная» молекула» (стр. 60) и др. Допущена ошибка в нумерации ссылок [130], [131] на стр. 44.

Отмеченные недостатки не меняют общей положительной оценки работы и высокой практической ценности полученных результатов. Результаты диссертации широко апробированы на международных и российских научных конференциях и опубликованы в 4 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Достоверность полученных Автором экспериментальных результатов и обоснованность научных положений и выводов обеспечены применением сертифицированного оборудования, стандартизованных методик, воспроизводимостью экспериментальных данных и проведением серии параллельных измерений.

Автореферат полностью отражает содержание и выводы диссертации.

Совокупность результатов диссертационной работы в области изучения кинетических особенностей процессов превращения природных высокосернистых битумов, выявление факторов, влияющих на глубину превращения и состав продуктов, эффектов увеличения выхода дистиллятных фракций в присутствии различных ката-

¹ Гурвич Л.В., Карабеевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.

лизаторов, позволила Автору сформулировать основные закономерности превращения компонентов природных битумов, что имеет существенное значение для нефтехимии.

В целом диссертационная работа Свириденко Никиты Николаевича «Закономерности термических превращений компонентов природных битумов» по критериям научной новизны, актуальности, практической значимости, степени обоснованности научных положений и выводов соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, включая п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. (Приказ №842), а ее Автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник лаборатории
физико-химических проблем топливной энергетики
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт теплофизики
им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения
Российской академии наук (ИТ СО РАН)

Оксана Николаевна Федяева

630090 Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 1
тел./факс +7 (383) 330-80-94, e-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru

«10» июня 2016 г.

Подпись д.х.н. О.Н. Федяевой заверяю:

Ученый секретарь ИТ СО РАН, д.ф.-м.н.

П.А. Куйбин

