

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Доломатовой Миланы Михайловны на тему «Закономерности взаимосвязи оптических и физико-химических свойств для углеводородных систем и их применение в нефтепереработке», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

1. Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Доломатовой М.М. посвящена установлению и исследованию взаимосвязи между физико-химическими свойствами (ФХС) многокомпонентных углеводородных систем, и их интегральными оптическими характеристиками полученными из электронных спектров поглощения, а также рефрактометрии. Объектами исследования являются высоковязкие нефти, высококипящие нефтяные дистилляты, нефтяные остатки, и высокомолекулярные соединения нефти, которые широко используются в нефтехимической промышленности и являются сырьем для производства топлив, пеков, битуминозных материалов, коксов и других материалов.

Для повышения эффективности производственных процессов большое значение имеет экспрессный контроль качества нефтяного сырья и получаемых на его основе нефтепродуктов. Особенную актуальность эта задача приобретает при изменении состава сырья, вовлечении в переработку сторонних углеводородных ресурсов. В этой связи необходим поиск закономерностей, основанных на взаимосвязи с интегральных оптических характеристик (оптических дескрипторов) с ФХС объектов. Это может облегчить задачу, так как подробный анализ ФХС сырья и продуктов длительный и трудоемкий, связан с использованием сложного оборудования. Кроме того, получаемые данные могут быть использованы также при разработке новых экспресс аналитических методик, необходимых в системе мониторинга окружающей среды нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств и идентификации источников углеводородных загрязнений природных объектов.

Своевременность проведенных исследований также подтверждается и тем, что разработка темы осуществлялось при поддержке ряда грантов - международного совместного проекта РФ и Республик Казахстан (проект №AP05132165), гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект №17-42-020616-p_a), а также гранта Республики Башкортостан молодым ученым и молодежным научным коллективам.

Все вышесказанное подтверждает, что диссертационная работа Доломатовой М.М. выполнена на актуальную тему.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации

В работе для исследования ФХС сложных нефтяных систем применен дескрипторный подход, который является одним из основных в современной химии при исследовании сложных систем. Установленные в ходе исследований зависимости, связывающие ФХС сложных углеводородных систем и оптические дескрипторы, определенные по спектрам поглощения в УФ- и видимой области, а также по рефрактометрическим показателям статистически обоснованы. Объекты исследования - нефти месторождений Западной Сибири (Южный Сургут, Южный Балык, Даниловское месторождение), Кунгурского месторождения, а также ВВН Ашальчинского и Астраханского месторождения и высокосернистая ВВН месторождения Варадеро (Куба), а также нефтяные дистилляты с температурами кипения >200 °С и остатки нефтепереработки различного происхождения отобраны в производственных условиях в соответствии с нормативами.

В качестве ФХС рассмотрены молекулярная масса, температуры кипения, кинематическая вязкость, структурно-углеводородный состав, содержание серы, концентрация ПМЦ, энергия когезии, выход кокса. Исследования ФХС и оптических характеристик базировались на достоверных экспериментальных данных, полученных в ходе экспериментов, проведенных на аппаратуре, прошедшей метрологический контроль. При этом соискателем использованы стандартные и современные инструментальные методы исследования. Отдельные результаты по спектрам углеводородных систем были выбраны из соответствующей базы данных, разработанной при участии соискателя. Основные положения и рекомендации, сформулированные соискателем, являются аргументированными и полностью раскрывают цель и задачи работы. Выводы диссертации не противоречат результатам других исследователей, а дополняют и развивают их.

3. Новизна диссертационной работы

- Впервые для прогноза ФХС многокомпонентных углеводородных систем использованы спектроскопические дескрипторы широкого сигнала спектров - интегральные автокорреляционные параметры (ИАКП) и интегральные батохромные сдвиги (ИБС).
- Для дистиллятов ВВН установлена связь рефрактометрических дескрипторов (показатель преломления n_D^{20} , молярная рефракция) с ФХС (кинематической вязкостью, температурой начала кипения и средней молекулярной массой).

- Впервые обнаружена взаимосвязь характеристик фракционного и группового состава нефтяных дистиллятов с ИАКП, ИБС и рефрактометрическими дескрипторами.
- Впервые установлена связь между ФХС сырья коксования для производства игольчатого кокса со спектроскопическим дескриптором ИАКП.

4. Основные результаты, имеющие теоретическую и практическую значимость

Теоретическая значимость работы заключается в дескрипторном подходе к определению совокупности ФХС различных по природе многокомпонентных углеводородных систем, основанном на совместном применении спектроскопических и рефрактометрических дескрипторов.

Практическая значимость заключается в следующем:

1. Для дистиллятов Ашальчинской и Астраханской нефтей получены зависимости, связывающие рефрактометрические дескрипторы с ФХС, которые могут быть использованы для контроля процессов подготовки и переработки ВВН и выполнения технологических расчетов.

2. Разработан способ оценки характеристик фракционного и группового состава различных ВВН по спектроскопическим дескрипторам.

3. Установлены закономерности связи оптических дескрипторов и выхода игольчатого кокса при коксовании дистиллятных крекинг-остатков на пилотной кубовой установке, которые можно применять в проектировании УЗК.

4. Предложенные методики внедрены в лаборатории технологии перспективных углеродных материалов кафедры ТНГ ФГБОУ ВО «УГНТУ» для контроля качества сырья коксования при выполнении договора № ОНЗ-19/08000/01223/Р/03 с ПАО «Газпром нефть» по разработке игольчатого кокса марки Super Premium.

5. Разработанная методика идентификации пластовых и товарных нефтей по интегральным автокорреляционным характеристикам электронных спектров поглощения принята к использованию в ООО «Уфимский научно-технический центр».

6. Результаты диссертационных исследований внедрены в учебный процесс Физико-технического института ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» и используются в лабораторных практикумах студентами по программам бакалавриата и магистратуры. Подготовлена глава по лабораторному практикуму «Физико-химия наночастиц», рекомендованному УМО ВО.

5. Конкретные пути использования результатов

Разработки, предложенные в диссертации, могут быть использованы на предприятиях нефтегазоперерабатывающего профиля, топливно-энергетической промышленности, в научно-исследовательских организациях, а также в нефтехимии. Установленные в ходе исследования закономерности могут быть практически применены в системе оптического контроля качества углеводородного сырья на НПЗ, которая может быть имплементирована в АСУ ТП.

6. Оценка содержания диссертации

Представленная к защите диссертационная работа Доломатовой М.М. изложена на 216 листах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав, заключения, 8 приложений и списка литературы, включающего 208 наименований.

Во *введении* рассмотрены актуальность и степень разработанности выбранной темы, описаны цель, основные задачи, выдвигаемая гипотеза, методы и объекты исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В *первой* главе представлен подробный анализ применения оптических методов в процессах нефтепереработки, использованы ссылки на зарубежные и отечественные источники с преобладанием материалов за последние 5-10 лет. Показана актуальность оптических методов исследования в лабораторной практике и системе контроля производства в нефтеперерабатывающей промышленности. В основе предлагаемых методов прогноза свойств углеводородного сырья лежат закономерности связи физико-химических свойств и оптических характеристик – коэффициента поглощения, интегрального показателя поглощения. Дано определение оптических дескрипторов, к которым относятся интегральные параметры спектров поглощения, отражения, пропускания света, а также цветовые и рефрактометрические характеристики вещества. Отмечено, что, оптические дескрипторы в отличие от структурных, не требуют информации о структуре веществ, поэтому их можно применять к очень сложным системам с неполной информацией о составе, например, к углеводородным системам, состоящим из бесконечного количества компонентов. На основе представленного литературного анализа сформулированы основные задачи исследования.

Во *второй* главе дано обоснование выбора объектов, которые охватывают различные виды углеводородного сырья, используемые на российских НПЗ, в том числе, высоковязкие нефти, прямогонные и вторичные нефтяные остатки, дистиллятные фракции, а также асфальто-смолистые вещества (АСВ). Приведены их физико-химические

характеристики, описаны экспериментальные и расчётные методы исследования. В качестве спектроскопических дескрипторов предложено использовать интегральные характеристики широкого сигнала спектров поглощения в видимой и УФ областях. Для обработки экспериментальных результатов и обоснования валидности прогноза ФХС использованы программы для ЭВМ и стандартные статистические методы.

Часть спектров оптического поглощения выбирались из разработанных при участии автора базы данных.

В *третьей* главе показана эффективность применения интегральных дескрипторов, определенных по широкому сигналу спектров оптического поглощения (интегральный автокорреляционный параметр - ИАКП, интегральный батохромный сдвиг) и рефрактометрических показателей

Для дистиллятов высоковязких нефтей Ашальчинского и Астраханского месторождений и высоковязкой высокосернистой нефти месторождения Варадеро (Куба) установлены закономерности взаимосвязи используемых дескрипторов с молекулярной массой, температурами начала и конца кипения, которые могут быть использованы для одновременного определения этих параметров. Адекватность зависимостей подтверждают соответствующие коэффициенты корреляции, находящиеся в диапазоне 0,97 – 0,99.

Показано, что для дистиллятов ашальчинской и астраханской нефтей имеет место общая зависимость, которая позволяет прогнозировать вязкость дистиллятов по молярной рефракции, а также установлены зависимости количества ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов от спектроскопических дескрипторов. Соответствующие коэффициенты корреляции находятся в области 0,96-0,98.

В *четвёртой* главе установлены закономерности, связывающие среднечисловую молекулярную массу и оптические характеристики прямогонных нефтяных остатков, асфальтосмолистых веществ и остатков термоллиза высоко- и малосернистых нефтей. Для указанных объектов установлена взаимосвязь ИАКП с коксуемостью и относительной плотностью нефтяных остатков. Эти характеристики являются мерой их термической стабильности.

Предложены способы оценки усредненных донорно-акцепторных свойств структурообразующих компонентов нефтяных остатков – асфальтенов по интегральному спектроскопическому дескриптору (ИАКП). Использование предложенного подхода для определения средних потенциалов ионизации и сродства к электрону не требует предварительного определения молярной массы.

Пятая глава посвящена разработке математических моделей для прогнозирования концентрации серы в дистиллятах высокосернистых и малосернистых ВВН по температуре начала кипения, показателю преломления и ИАКП.

Установлена связь ИАКП с коксогенной способностью крекинг-остатков. Предложена методика идентификации пластовых и товарных нефтей по составу и свойствам, на основе их разделения по величине интегральных автокорреляционных параметров спектров поглощения, которая может быть использована в системе контроля качества сырья на нефтепромыслах и промышленной экологии. Методика принята к внедрению в ООО «Уфимский научно-технический центр».

Для решения задач технического контроля создана база данных и программное обеспечение, позволяющие автоматизировать разработанные методики. Применение базы данных позволит сократить время определения совокупности ФХС нефтяного сырья в условиях лабораторий нефтеперерабатывающих производств до нескольких минут.

Завершают работу выводы, соответствующие поставленным задачам и полностью отражающие полученные соискателем результаты.

7. Замечания по работе

1. Не указано, применим ли дескриптор ИАКП для прогноза технологических показателей в других процессах переработки нефти, например, по выходу светлых дистиллятов при ректификации нефти или применительно к каталитическим процессам переработки.
2. Не ясны каковы критерии применимости зависимостей, полученных для изученных дистиллятов и остатков ВВН к тяжёлым нефтепродуктам из других нефтей.
3. Не объясняется с какой целью использованы термолизированные ВВН. Не указаны условия термолиза нефтей.
4. При разработке математической модели для прогнозирования выхода серы не указаны границы применимости регрессионных зависимостей.
5. В диссертации имеются стилистические неточности и опечатки в тексте, оформлении таблиц, обозначений в формулах. В автореферате диссертации имеются повторы одного и того же текста, например, в разделе актуальности и содержания главы 1. Единицы измерения объёма в системе СИ не «л», а «дм³».

Заключение

Приведённые выше замечания не являются принципиальными и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Оценивая диссертационную работу М.М. Доломатовой, отмечаю, что она полностью соответствует специальности

2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ». Диссертационная работа выполнена на высоком профессиональном уровне и является актуальной, цельной, законченной научно-квалификационной работой.

По своей научной новизне, практической значимости и объему выполненных исследований диссертационная работа полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, так как в ней изложены новые научно обоснованные закономерности связи оптических и физико-химических свойств углеводородных систем и их практическое применение для контроля свойств сырья и продукции нефтеперерабатывающих производств.

Считаю, что соискатель Доломатова Милана Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ».

Доктор технических наук (05.17.07-
Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ),
профессор, заведующая кафедрой
«Химическая технология переработки
нефти и газа» ФГБОУ ВО
«Астраханский государственный
технический университет»

подпись, дата

/ Надежда Анатольевна Пивоварова

Адрес: 414056, г. Астрахань, ул. Татищева, 16
Телефон: 8(8512) 614-198, + 7 (917) 190-74-85
e-mail: n.pivovarova@astu.org , nadpivov@mail.ru

Подпись заверяю

