

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Сахибгареева Самата Рифовича «Химические превращения компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций в присутствии металлокомплексных каталитических систем»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.12. – Нефтехимия

1. Актуальность темы диссертации

Комплексный подход к переработке нефти и газа с максимальной глубиной переработки, позволяющий получать продукцию высокой степени качества, возможен при разработке новых и селективных каталитических систем полифункционального действия необходимых для современного уровня развития нефтехимической промышленности.

Общемировой тенденцией является рост потребления транспортных топлив при одновременном снижении использования нефтепродуктов в энергетическом и промышленном секторах. С учетом этого, общий вектор модернизации передовых НПЗ Российской Федерации и западных стран направлен на разработку новых терموкаталитических процессов, улучшающих качество товарных нефтепродуктов и обеспечивающих переработку, как тяжелого нефтяного, так и газообразного сырья в ценные товарные нефтепродукты.

Таким образом, основными задачами терموкаталитических процессов на сегодняшний день является разработка и исследование новых высокоактивных каталитических систем, и формулирование научных основ подбора каталитических систем и проведения процесса терموкаталитических превращений различного углеводородного сырья. Перечисленные задачи рассматриваются и успешно решаются применительно к выбранным автором диссертации объектам исследования, что делает актуальность диссертационной работы Сахибгареева С.Р. несомненной.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

В диссертационной работе предложены и обоснованы свойства металлокомплексных каталитических систем на основе неорганических хлоридов с использованием различных носителей: цеолитов Y в кислой и натриевой формах, безводных BaCl_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при проведении следующих экспериментальных исследований:

- приготовление металлокомплексных каталитических систем и их дальнейшие исследования физико-химическими методами анализа;
- исследование процесса терموкаталитических превращений модельных углеводородов (декалина, нафталина, гексадекана, пропана) в присутствии металлокомплексной каталитической системы в интервале температур 450-550 °С с выявлением маршрутов их превращений и определением эффективных кинетических констант;
- исследование процесса терموкаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья и смеси газообразных углеводородов с определением оптимальных условий

проводится путем варьирования комбинаций скоростного режима подачи сырья и температуры.

Достоверность экспериментальных результатов определяется тем, что они получены с использованием широко апробированных, а также оригинальных методов и методик экспериментальных исследований (рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), термогравиметрический анализ (ТГА), газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХМС), газовая хроматография (ГХ), окислительная регенерация и равновесная сорбционная емкость каталитических систем), и обусловлена использованием современных средств анализа. Все приведенные результаты хорошо воспроизводимы и согласуются с литературными данными, что свидетельствует о высокой степени достоверности полученных результатов.

3. Оценка новизны и достоверности

Представленная на отзыв диссертационная работа имеет следующую новизну:

- для металлокомплексных каталитических систем на основе цеолитов Y в кислой и натриевой формах, безводных BaCl_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с активной электрофильной добавкой в зависимости от 5-30% мас. проведены исследования характеристик пористой структуры, морфологии, термической стабильности, фазового состава. Показано, что модифицирование активной добавкой не вызывает разрушения пористой структуры исходных носителей, степень кристалличности сохраняется на прежнем уровне, но в то же время расширяется интервал распределения пор по размерам: микро-, мезо- и макропор; металлокомплексные каталитические системы проявляют высокую термическую стабильность до 1000 °С;

- в присутствии каталитической системы 10% NaFeCl_4 /цеолит HYmmn выполнены оригинальные исследования терموкаталитических превращений углеводородов, моделирующих состав компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций. На основе кинетического и хромато-масс-спектрометрического анализа определены возможные механизмы их превращений. Приведена интерпретация полученных кинетических зависимостей.

- рассмотрены варианты вовлечения тяжелого вакуумного газойля, мазута и смеси газообразных углеводородов в процесс термокаталитического превращения;

- изучен способ многократной окислительной регенерации металлокомплексных каталитических систем с выявлением оптимальных условий проведения процесса.

Помимо множества новых экспериментальных результатов, следует отметить четкую логику изложения материалов диссертационного исследования. Считаю, что цель и задачи, поставленные в работе, достигнуты автором и подтверждены новизной результатов и сформулированных положений, вынесенных на защиту, которые являются научно обоснованными и хорошо аргументированными.

4. Практическая значимость работы

Составы металлокомплексных каталитических систем и процедуры их приготовления, описанные в работе, могут быть использованы при разработке технологий

промышленных катализаторов процесса каталитического крекинга. Сведения о кинетических особенностях протекания процесса термокаталитических превращений углеводородов могут быть полезными при проектировании установок каталитического крекинга. Практическая значимость диссертации так же подтверждается зарегистрированными 3 патентами РФ.

Результаты исследований могут применяться в учебном процессе при проведении спецкурсов по специальностям 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» в высших учебных заведениях РФ.

5. Вопросы и замечания

Содержание диссертации соответствует решению поставленных задач и написана грамотным, лаконичным языком, тем не менее, при ознакомлении с результатами исследований, изложенными в диссертации, возникли некоторые вопросы и замечания:

1. На чем основывались при выборе соотношения исходных реагентов в синтезе активной электрофильной добавки? Чем обусловлен выбор содержания электрофильной добавки – 5, 10, 20, 30% мас. по отношению к носителю?

2. Новые каталитические системы содержат в качестве модифицирующей добавки комплексное соединение на основе неорганических хлоридов. Почему выбраны именно эти соединения и насколько это оправдано?

3. Стр. 59. «Спекание проводили до образования однородной массы». Как контролировали однородность состава?

4. Стр. 59. «Для увеличения прочностных и структурно-механических свойств при формовании носителей на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и BaCl_2 в виде порошков вносили формующую добавку графита в количестве не более 5% мас. к носителю». Какова характеристика и чистота вносимого графита?

5. Стр. 73, таблица 3.3. В таблице отсутствует характеристика BaCl_2 и Al_2O_3 .

6. В работе приведены кинетические кривые расходования исходных компонентов и образования продуктов реакции на основе модельных соединений. Каким образом планируете использовать полученные кинетические данные в разработке технологии переработки реального углеводородного сырья с применением новой каталитической системы?

Высказанные замечания не снижают ценности диссертационной работы, представляющей собой законченное научное исследование. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы, опубликованные работы достаточно полно отражают её основное содержание. Материал, представленный в диссертации, изложен в доступной и ясной форме, структура работы выдержана по всему тексту. Исследование выполнено на очень хорошем экспериментальном и теоретическом уровне. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием ряда современных физико-химических методов анализа.

Заключение

Диссертационная работа Сахибгареева Самата Рифовича является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача по изучению механизмов термokatалитических превращений компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций на примере модельных углеводородов в присутствии металлокомплексной каталитической системы на основе неорганических хлоридов, имеющая существенное значение для нефтепереработки и нефтехимии.

По объему проведенных исследований, их актуальности, научной новизне, практической значимости полученных данных она соответствует всем критериям «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Считаю, что Сахибгареев Самат Рифович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. - Нефтехимия.

Отзыв составил:
официальный оппонент,
доктор химических наук,
старший научный сотрудник,
старший эксперт Бюро старших экспертов
ООО «РН-БашНИПИНефть»

А.И. Волошин

05» май 2023 г.



Волошин Александр Иосифович

доктор химических наук (02.00.04 - Физическая химия)

Общество с ограниченной ответственностью «РН-БашНИПИнефть»

450006, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Ленина, д.86/1.

Тел.: +7(917)740-66-95.

E-mail: voloshinai3@mail.ru.