

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор – проректор
по научной работе Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Самарский
государственный технический
университет»

д.т.н., профессор

Ненашев М.В.



«03» август 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Неблагоприятные тенденции в снижении объемов добычи нефтяного сырья вызывают необходимость создания высокотехнологичных производственных схем, позволяющих не только решать базовую задачу извлечения дистиллятных нефтепродуктов высокого качества, но и получать дополнительные продукты за счет переработки низкокачественного углеводородного сырья и легкого углеводородного сырья из газоконденсатных скважин. Дополнительные перспективы таких схем включают возможность применения нефтяных фракций вторичного происхождения, высокосернистых и других нефтепродуктов, которые могли бы существенно повысить эффективность процессов углубленной переработки нефтяного сырья, а вовлечение в процесс переработки легких углеводородных газов, позволит добиться энерго- и ресурсосбережения с получением ценных продуктов.

В связи с этим, актуальным представляется создание и эффективное использование в термокatalитических процессах каталитических систем, решающих задачу переработки различного углеводородного сырья в полезную углеводородную продукцию, выявление экспериментальных условий максимальной эффективности и форм использования новых каталитических систем, а также установление механизма элементарных стадий превращений углеводородов, моделирующих состав тяжелого и легкого нефтяного сырья.

Представленная диссертационная работа демонстрирует успешное достижение поставленных целей – разработку новых металлокомплексных каталитических систем и их использование в терموкаталитических процессах.

Новизна работы заключается в том, что впервые для изучения химических превращений компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций используются металлокомплексные каталитические системы с различными носителями: цеолитами Y в H^+ и Na^+ формах, $BaCl_2$ и $\gamma-Al_2O_3$, модифицированные активной добавкой – электрофильным комплексом тетрахлорфerrата натрия – $NaFeCl_4$ (ТХФН) 5-30% мас.

Диссертационная работа Сахибгареева С.Р. выстроена классическим образом. Она включает введение, литературный обзор, посвященный описанию способов переработки тяжелого и легкого газообразного сырья, а также используемых каталитических систем, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список используемой литературы. Текст диссертации изложен на 169 страницах текста и включает 31 таблицу и 52 рисунка. Список используемой литературы содержит 159 ссылок, как на зарубежные, так и отечественные рецензируемые журналы, патенты и ГОСТы.

В целом, диссертационная работа представляет качественное фундаментальное исследование с хорошей перспективой практической реализации ее результатов.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения, сформулированные в диссертационной работе Сахибгареевым С.Р., обоснованы и в полной мере согласуются с современными представлениями в области нефтепереработки и нефтехимии. В выводах полностью отражается суть работы.

В диссертационной работе Сахибгареева С.Р. показано следующее:

- методика модифицирования активной электрофильной добавкой тетрахлорфerrата натрия (ТХФН) поверхностей различных носителей с целью получения активных форм металлокомплексных каталитических систем; физико-химические характеристики полученных каталитических систем;

- механизм термокаталитического превращения компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций на примере модельных углеводородов (декалина, нафталина, гексадекана, пропана) в условиях каталитического крекинга на основе результатов хромато-масс-спектрометрии и кинетического анализа;

- процесс термокаталитической конверсии тяжелых нефтяных остатков и смеси предельных углеводородов C_1-C_5 в присутствии металлокомплексной каталитической системы; выбор рабочих условий проведения процесса; условия окислительной регенерации закоксованной поверхности металлокомплексной каталитической системы 10% $NaFeCl_4$ /цеолит HYmm.

Для изучения состава газообразных продуктов использовался газовый хроматограф Хроматэк – Кристалл 5000 с использованием капиллярной колонки, детектор ДТП. Жидкие продукты анализировались на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020 с применением капиллярной колонки

Rxi-5 ms, что свидетельствует о высокой степени достоверности полученных результатов.

Значимость для науки результатов диссертационного исследования автора

Оценивая научную значимость диссертационной работы, необходимо отметить наиболее значимые моменты:

- использованы металлокомплексных каталитических систем на основе неорганических хлоридов для термокаталитического превращения тяжелых нефтяных остатков и смеси предельных углеводородов C₁-C₅;

- разработаны кинетические модели превращения модельных углеводородов, рассчитаны эффективные константы протекания конкурирующих реакций.

Значимость для производства результатов диссертационного исследования автора

Практическая значимость работы автора состоит в разработке новых металлокомплексных каталитических систем, позволяющих с высокой активностью и селективностью подвергать к термокаталитическому превращению, как тяжелое остаточное сырье, так и смесь предельных углеводородов C₁-C₅ с получением компонентов моторных топлив, и легких ненасыщенных углеводородов состава C₂-C₄, являющихся ценным сырьем для нефтехимического синтеза.

Подтверждение опубликования основных результатов диссертационной работы

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основные положения и выводы диссертационной работы. По материалам диссертации опубликовано 45 работ, из них 9 статей в ведущих рецензируемых журналах, 33 тезиса докладов на конференциях различных уровней и 3 патента.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты полученных исследований могут использоваться в ведущих научных организациях, таких как ИНХС РАН, ИХН СО РАН, ИК СО РАН, а так же при прогнозировании каталитических свойств каталитических систем на основе неорганических хлоридов и создании новых катализаторов для практической реализации термокаталитических превращений тяжелого и легкого нефтяного сырья.

Результаты диссертационной работы рекомендуется использовать на промышленных предприятиях, в проектных организациях, а также 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.

Замечания и пожелания по диссертационной работе и автореферату

Принципиальных замечаний по содержанию и оформлению диссертационной работы нет, а имеющиеся, носят частный и

рекомендательный характер и никак не снижают ценности выполненного исследования:

1. Стр. 3-4. «Заявленная в представленной диссертационной работе тема каталитических превращений тяжелых нефтяных остатков (ТНО) и смеси предельных углеводородов C_1-C_5 в присутствии металлокомплексных каталитических систем на основе неорганических хлоридов до настоящего времени недостаточно глубоко изучена». А работы Нигматуллина Р.Г.?

2. Стр. 9, рис. 1. Для сравнения полезно было бы привести РФА $NaFeCl_4$.

3. Стр. 57. Какая масса цеолита взята на ионный обмен?

4. Стр. 58. «После получения однородного состава, модифицирующая добавка использовалась для проведения дальнейших экспериментальных исследований». Как контролировали однородность состава?

5. Стр. 58. «Синтезированную двойную соль $NaCl \cdot FeCl_3$ в стеклянном реакторе наносили на предварительно прокаленные при $350^\circ C$ порошкообразные активные носители: γ -оксид алюминия ($\gamma-Al_2O_3$) квалификации «ЧДА» ТУ 6-09-426-75 [145], хлорид бария ($BaCl_2$) квалификации «ХЧ» ГОСТ 4108-72 [146], цеолиты (NaY , $HYmm$)». $BaCl_2$ был представлен дигидратом? Как проводилась его сушка?

6. Стр. 60. «Затем каждую ампулу выдерживали при заданной температуре $550^\circ C$ и времени: 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 с. Далее ампулы вынимали из лабораторного реактора и быстро охлаждали для прекращения дальнейшего термокatalитического превращения продуктов». Учитывая малое время эксперимента, логично задаться вопросом насколько быстро ампулы нагревались и охлаждались (необходимо указать скорости нагрева/охлаждения) и какое стекло использовано для работы при $550^\circ C$?

7. Стр. 109. «Наиболее просто по продуктам термокatalитического превращения гексадекана можно ограничиться описанием свободнорадикальных превращений, что не противоречит идентифицированным первичным продуктам». Необходимо обосновать корректность такого допущения. Как следует из данных, α -олефин представлен только 2-метилоктеном-1, но его мало. Механизм реакции – смешанный. Каков вклад термического процесса?

8. Стр. 81. Во всех исследованиях, где использовался декалин, в продуктах реакции не обнаружен даже в следовых количествах тетралин. При этом показано, что катализатор обладает гидрирующе-дегидрирующими свойствами. Как автор объясняет это явление?

Заключение


На основании изложенного выше, можно сделать заключение, что диссертационная работа Сахибгареева С.Р. «Химические превращения компонентов тяжелых и легких нефтяных фракций в присутствии металлокомплексных каталитических систем» является самостоятельным законченным исследованием и по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности и обоснованности научных положений и выводов соответствует п. 9-11, 13, 14 «Положения о

присуждении учёных степеней» ВАК, утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 20.03.2021 г.), а её автор Сахибгареев Самат Рифович заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет», протокол №8 от «17» апреля 2023 года.

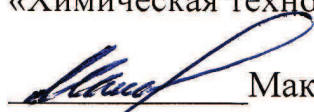
Тыщенко Владимир Александрович

доктор технических наук (05.17.07- Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ); доцент; заведующий кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа».

 Тыщенко Владимир Александрович

Максимов Николай Михайлович

доктор химических наук (1.4.12- Нефтехимия); доцент; доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа».

 Максимов Николай Михайлович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

443100, Самарская область, город Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Тел: +7(846) 278-43-11. E-mail: rector@samgtu.ru

Сайт: <https://samgtu.ru/>

Подпись д.т.н., доц. Тыщенко В.А., д.т.н., доц. Максимова Н.М., заверяю

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамГТУ»  Ю.А. Малиновская

Я, Тыщенко Владимир Александрович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.428.01, и их дальнейшую обработку.

Я, Максимов Николай Михайлович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.428.01, и их дальнейшую обработку.