

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор общества с
ограниченной ответственностью Научно-
Исследовательский и Проектный Институт
«ПЕГАЗ»

д.т.н., профессор
Чиркова А. Г.

«01» ноября 2024 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

общества с ограниченной ответственностью Научно-Исследовательского и Проектного Института «ПЕГАЗ» на диссертационную работу **Ахмад Марии** на тему: **«Разработка основ экстракционной технологии облагораживания газойлей висбрекинга и замедленного коксования для получения компонентов малосернистых судовых топлив»**, представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Актуальность темы исследования

Газойли вторичных высокотемпературных процессов переработки нефтяных остатков – замедленного коксования, висбрекинга – характеризуются повышенным содержанием термически стабильных азотсодержащих гетероциклических соединений ароматического характера, дезактивирующих катализаторы процесса гидроочистки, производных дибензотиофена и бензотиофена, трудно подвергающихся гидрогенолизу, полиароматических углеводородов, вызывающих повышенное отложение кокса на поверхности катализаторов гидрогенизационных процессов. В связи с этим актуальна разработка альтернативного гидроочистке экстракционного метода повышения качества газойлей коксования и висбрекинга с целью снижения содержания нежелательных компонентов для производства малосернистых судовых топлив, удовлетворяющих экологическим требованиям по содержанию серы не более 0,5% мас., для судов, плавающих в открытых акваториях.

Новизна исследования и полученных результатов

В диссертационной работе Марии Ахмад впервые установлено, что одинаковая степень обессеривания газойлей замедленного коксования достигается при использовании в качестве экстрагентов *N*-метилпирролидона или *N,N*-диметилформамида при массовых соотношениях к сырью в 6-7 раз меньших, чем при экстракционной очистке близкикопящих прямогонных фракций. Установлено, что еще более эффективно экстрагируются азотистые соединения, а также полиароматические углеводороды, снижающие цетановые характеристики топлив и образующие при сгорании частицы сажи с сорбированными канцерогенами. Полученные результаты получили в диссертации квалифицированное объяснение с учетом различий в энергиях разрыва связей, величины которых для связей атомов серы и азота с ароматическими атомами углерода значительно выше, чем с соответствующими алифатическими атомами углерода.

В связи с этим, насыщенные сераорганические соединения (диалкилсульфиды, тиацикланы) при многочасовой выдержке нефтяных остатков при температуре процесса замедленного коксования 450-500 °С подвергаются деструкции с выделением сероводорода. Происходит также деструкция алкильных заместителей в молекулах производных полиароматических углеводородов и гетероциклических азот- и сераорганических компонентов ароматического характера, что приводит к снижению их коэффициентов активности в полярных растворителях и увеличению селективности экстракционного извлечения. Голоядерные бензотиофен, дибензотиофен и их метилпроизводные, остающиеся в газойлях коксования, образуют стабильные π -комплексы с молекулами полярных апротонных растворителей типа *N*-метилпирролидона, в отличие от насыщенных сераорганических соединений, и легко экстрагируются.

Как установлено проведенными в диссертационной работе исследованиями, еще выше степень извлечения азотсодержащих соединений, что объяснено образованием водородных связей между молекулами карбазола, индола, пиррола, имеющих при азоте подвижный атома водорода, и протоноакцепторных растворителей типа использованных при экстракции *N*-метилпирролидона или *N,N*-диметилформамида. Приведены и другие причины повышенной эффективности экстракции гетероциклических соединений ароматического характера, содержащих атомы азота и серы, по сравнению с аренами с тем же числом циклов: более высокая стабильность π -комплексов с полярными экстрагентами из-за сопряжения неподеленных электронов гетероатомов с двойными связями; дополнительные диполь-дипольные

взаимодействия; меньшие молярные объемы, приводящие к меньшим затратам энергии при растворении гетероциклических компонентов, образовании полости в структуре растворителей.

Экстракционная очистка газойлей висбрекинга, как установлено в диссертационной работе, также эффективнее, чем прямогонных дистиллятов, но менее эффективна по сравнению с газойлем замедленного коксования. Полученные результаты закономерно объяснены сравнительно кратковременным пребыванием сырья в сокинг-камерах, в течение которого деструкция насыщенных сернистых соединений и алкильных заместителей протекает в меньшей степени.

Для повышения выхода рафинатов экстракционной очистки газойлей в диссертационной работе предложено использовать смеси *N,N*-диметилформамида с *N*-метилморфолином-3.

Введение дополнительного атома кислорода в цикл молекулы *N*-метилпирролидона приводит к увеличению частичного положительного заряда на электрофильном центре – карбонильном атоме углерода и повышению стабильности π -комплексов с компонентами ароматического характера – донорами π -электронов.

К увеличению выхода рафинатов экстракционной очистки газойлей термических процессов приводит и использование экстракционных систем, включающих кроме полярного экстрагента неполярный растворитель, например, системы *N,N*-диметилформамид – гептан.

Значимость полученных результатов для развития нефтепереработки

В диссертационной работе Марии Ахмад установлено, что экстракционной очисткой газойлей термической переработки нефтяных остатков, в особенности процесса замедленного коксования, *N*-метилпирролидоном или *N,N*-диметилформамидом при невысоком соотношении к сырью возможно получение основы судовых топлив с содержанием серы менее 0,5% мас.

Полученные одновременно с рафинатами экстракты не являются отходом, предложены направления их использования: для получения полимерно-битумных вяжущих, повышающих качество дорожных битумов; производство технического углерода; производство ароматических масел-мягчителей для изготовления автомобильных шин после дополнительного экстракционного удаления из экстрактов канцерогенных полиароматических углеводородов.

Замечания по диссертационной работе

Разделы 3.2.1 и 3.2.2 диссертационной работы Марии Ахмад (стр.82-91) посвящены исследованию экстракционной очистки легкого и тяжелого газойлей, полученных из гудрона установки АВТ-6 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» на лабораторной установке замедленного коксования. При этом автор не обсуждает тот факт, что газойли, полученные на НПЗ будут иметь другой химический состав, прежде всего, из-за наличия системы циркуляции тяжелого газойля. Это приводит к возрастанию содержания в газойлях полиаренов, в том числе, содержащих атомы азота и серы. В диссертационной работе обосновано, что последнее должно приводить к улучшению целевых показателей экстракционного процесса. Таким образом, полученные результаты, по нашему мнению, являются лишь «нижней» оценкой эффективности экстракционной очистки газойлей замедленного коксования.

На стр.82, 105 и др. диссертационной работы обсуждены направления использования рафинатов и экстрактов очистки газойлей висбрекинга и замедленного коксования, в том числе в комбинированном процессе совместно с гидроочисткой. При этом автор не обсуждает возможность комбинирования экстракционной установки с установкой замедленного коксования по потоку экстракта путем его подачи в рецикловый поток, что должно привести к увеличению выхода кокса и углублению конверсии сырья.

Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертационной работы

Обоснованность и достоверность полученных результатов подтверждается использованием значительного набора сертифицированных методик исследования, выполненных на современном оборудовании.

Основные положения и выводы диссертации не вызывают сомнений.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Результаты и выводы диссертационной работы Марии Ахмад представляют практический интерес для нефтяных компаний и нефтеперерабатывающих предприятий, имеющих установки замедленного коксования и висбрекинга, на которых целесообразно внедрение экстракционного процесса облагораживания газойлей высокотемпературных процессов переработки нефтяных остатков в целях снижения затрат на переработку, увеличения ассортимента и повышения качества товарной продукции, в том числе для ПАО «Газпром нефть», ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», Омский НПЗ, ООО «ЛУКОЙЛ-

Волгограднефтепереработка», ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», ООО «Роснефть-Комсомольский» НПЗ, ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез», ОАО «ТАНЕКО» и других.

Результаты диссертационной работы М. Ахмад представляют интерес для высших учебных заведений, выпускающих специалистов для нефтеперерабатывающих заводов, а также для Холдинга «Оргхим» и для предприятий, производящих технический углерод и полимер-битумные вяжущие, а также для нефтеперерабатывающих предприятий Сирийской Арабской Республики.

Заключение: диссертация Ахмад Марии на соискание ученой степени кандидата технических наук является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технологические решения для производства экологически чистых судовых топлив из газойлей процессов замедленного коксования и висбрекинга с использованием процесса экстракционного облагораживания. Диссертация Ахмад Марии соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями), и Ахмад Мария заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании Научно-технического совета ООО НИПИ «ПЕГАЗ» под председательством первого заместителя генерального директора по науке и технологиям Акулова Сергея Васильевича «01» ноября 2024 г., протокол №1/11.

Кандидат химических наук по специальности 02.00.04. Физическая химия
Заместитель генерального директора по научной работе ООО НИПИ
«ПЕГАЗ»

Курочкин Андрей Владиславович

Телефон: +7 (917) 78-08-592

E-mail: 01kav@nipi-pegaz.ru



Общество с ограниченной ответственностью Научно-Исследовательский
и Проектный Институт «ПЕГАЗ»

Почтовый адрес: 450006, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул.
Пархоменко, д. 152

Телефон: +7 (347) 286-28-17

E-mail: info@pegaz.ru

Адрес официального сайта: <https://www.pegaz.ru>