

официального оппонента, *д.х.н., профессора Тойкка Александра Матвеевича* на диссертацию Царевой Анны Андреевны на тему: «Физико-химические особенности пористых углеродных материалов, получаемых из остатков нефтепереработки», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

1. Актуальность темы диссертации

Процесс замедленного коксования нефтяных остатков в настоящее время является самым экономически востребованным из термических процессов глубокой переработки нефтяного сырья. Однако, нефтяной кокс, получаемый из низкокачественных видов сырья – высокосернистых тяжелых нефтяных остатков, не находит широкого квалифицированного применения, складывается на нефтеперерабатывающих заводах или используется в качестве твердого топлива. Одним из перспективных направлений использования такого нефтяного кокса является его химическая активация с получением высокопористого углеродного материала. Активированный нефтяной кокс может быть использован в качестве углеродного сорбента, поскольку он обладает свойствами, близкими к активированному углю.

2. Научная новизна диссертации

Установлено, что наиболее высокопористый углеродный материал получается из нефтяного кокса при использовании низкоароматизированного сырья и проведении процесса замедленного коксования при низком давлении. В качестве активирующего агента целесообразно использовать КОН.

Установлены термодинамические и кинетические закономерности, связанные с процессами сорбции/десорбции в рассматриваемых пористых материалах. Данные получены для конкретных объектов, но значимость результатов не снижается, в силу многообразия возможных процессов в природных/промышленных объектах, а также тщательно выполненного теоретического анализа. В частности, показано, что сорбция этанола и CO_2 на активированном нефтяном коксе является физической, а лимитирующей стадией процесса является внутренняя диффузия.

3. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, представленных в диссертационной работе, подтверждаются результатами выполненных автором экспериментальных и теоретических исследований с

применением стандартных и разработанных методик, а также сходимостью данных, полученных различными методами анализа. Также следует отметить применение классических и современных подходов к расчетно-теоретическому анализу процессов (в первую очередь, сорбционных), с их определенной критической оценкой.

4. Научные результаты, их ценность

Основная ценность полученных в данной диссертации результатов заключается в описании влияния состава сырья и давления замедленного коксования на свойства активированного нефтяного кокса. Свойства активированного продукта были описаны с применением методов ИК-спектроскопии, рентгено-флуоресцентного анализа, сканирующей электронной микроскопии и других. Достаточно широко применялся метод газовой хроматографии.

Показано, что углеродный материал с высокой пористостью получается при использовании нефтяного кокса, полученного из сырья с низким содержанием ароматических соединений при давлении замедленного коксования 2.5 атм. При этом в качестве активирующего агента необходимо использовать вещество, состоящее из «мягкой» кислоты и «жесткого» основания по Пирсону.

Установлено, что полученный из нефтяного кокса пористый углеродный материал может быть использован в качестве сорбента. Сорбция этанола и углекислого газа на активированном нефтяном коксе является физической, а лимитирующей стадией процесса является внутренняя диффузия.

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 9 печатных работах, в том числе в 1 статье - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 3 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и систему цитирования Scopus; получен 1 патент

5. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в установлении возможности применения полученного углеродного материала в качестве сорбента. Физический характер сорбции позволит легко проводить стадию регенерации отработанного сорбента.

Обращает на себя внимание тщательно подготовленная теоретико-расчетная часть диссертации в целом. В частности, при анализе кинетических закономерностей, то есть достаточно сложной задачи при исследовании природных объектов, автор проводит аргументированный отбор применяемых моделей для различных стадий сорбционного

процесса.

Кроме того, автором установлено, что активация нефтяного кокса КОН приводит к его десульфурации, вне зависимости от состава исходного сырья, что повышает качество конечного продукта. Этот практический вывод должен иметь очевидное прикладное значение.

6. Рекомендации по использованию результатов работы

Результаты диссертационной работы целесообразно использовать на нефтеперерабатывающих заводах, оборудованных установкой замедленного коксования, таких как: ООО «Газпромнефть-Омский НПЗ», ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», ОАО «Уфанефтехим» и др.

7. Замечания и вопросы:

7.1. В работе проведен достаточно большой и детальный теоретический анализ процессов в рассмотренных объектах. В то же время, сейчас, помимо приборных/экспериментальных и модельных методик, возможно применение других методов, связанных с развитием компьютерной техники. В частности, процессы сорбции могут быть описаны с применением методов классической и неэмпирической молекулярной динамики (в последнем случае, с применением расчетов *ab initio*). Данное замечание, конечно, носит рекомендательный характер и не снижает ценности полученных результатов. Тем не менее, были ли попытки таких расчетов в ходе работы, и, если да, почему от них отказались (на данном этапе)?

7.2. На стр. 77 указано: «...повышение давления приводит к усилению реакций консолидации ароматических соединений, что приводит к их более полному превращению в кокс...». То есть ароматические соединения просто «превращаются в кокс»? Кроме того, насколько неожиданным является вывод об «уменьшении выхода летучих веществ с увеличением давления»?

7.3. Непонятно, как рассчитывались коэффициенты активности этанола по модели UNIFAC и почему была выбрана эта модель. Модель UNIFAC является предсказательной (групповая модель), поэтому имеет как преимущества, так и недостатки в сравнении с «обычными» моделями локальных составов (NRTL и другие). Требуется более подробно остановиться на параметрах модели в данном конкретном случае. Или рассматривалась просто смесь вода-этанол? Тогда модели излишни, в силу многочисленных прямых экспериментальных данных, приводимых в справочной литературе. Кроме того, формула (2.9), стр. 63, не является формулой для расчета активностей, так как это просто определение – что такое активность и коэффициент активности.


7.4. Несколько затрудняет чтение диссертации определенный разрыв между некоторыми расчетными формулами и их применением при обработке результатов экспериментов.

Все вышеприведенные замечания не снижают оценки результатов, полученных автором, и ценности выводов диссертации в целом.

8. Заключение по диссертации

Диссертация «Физико-химические особенности пористых углеродных материалов, получаемых из остатков нефтепереработки», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия полностью отвечает требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», утвержденного приказом ректора Санкт-Петербургского горного университета Екатерины II от 20.05.2021 № 953 адм, а ее автор Царева Анна Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент
Заведующий кафедрой
химической термодинамики и кинетики
СПбГУ
д.х.н., профессор



Тойкка Александр Матвеевич

02.09.2024

Подпись Тойкка Александра Матвеевича заверяю
М.П.



Сведения об официальном оппоненте:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

"Санкт-Петербургский государственный университет"

Почтовый адрес: 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7/9

Официальный сайт в сети Интернет: <https://spbu.ru/>

эл. почта: a.toikka@spbu.ru телефон: +7 (812) 428-40-52

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей