

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертационной работе **Ефимова Игнатия Ильича «Физико-химическое описание равновесий конденсированных фаз в углеводородных системах с участием полициклических соединений»**, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 –
Физическая химия

Диссертация Ефимова Игнатия Ильича посвящена экспериментальному исследованию и моделированию асфальтен-содержащих смесей. Образование асфальтеновых осадков в углеводородных флюидах создает серьезные технологические проблемы во многих областях нефтехимии. Несмотря на обилие исследований в данной области, до сих пор не установлен молекулярный механизм формирования асфальтеновых осадков, отсутствуют надежные физико-химические методы предсказания их появления, экспериментальные методы характеристики природных углеводородных флюидов и, в частности, асфальтенов также нуждаются в совершенствовании. Поэтому как развитие методов моделирования фазовых равновесий в асфальтен - содержащих углеводородных смесях, так и разработка экспериментальных методик характеристики таких смесей, составляющие предмет диссертационной работы Ефимова И.И. – **актуальные фундаментальные задачи** физической химии, решение которых имеет важное прикладное значение.

Диссертационная работа изложена на 153 страницах и включает четыре главы, и шесть приложений. В **первой главе** дан критический анализ экспериментальных методов характеристики многокомпонентных углеводородных смесей, на основе которого предлагается использование хромато-распределительного метода с целью идентификации полиароматических соединений. Проведен обзор существующих физико-химических подходов к моделированию фазовых равновесий с участием асфальтенов. При этом отмечается перспективность использования групповых моделей, в частности модели UNIFAC для исследуемых типов систем.

В главе 2 дано описание использованных в работе инструментальных методов анализа (ГХМС, ЯМР, криоскопия, элементный анализ) и характеристики смесей, и теоретических моделей (классическая модель UNIFAC, модифицированная модель UNIFAC и модель LSER). Перечислены выбранные объекты исследования. При этом все объекты, за исключением широкой дистиллятной фракции процесса замедленного коксования, являются продуктами действующих нефтеперерабатывающих заводов РФ. Представлены алгоритмы расчета растворимости асфальтенов, равновесного состава несмешивающихся жидкостей и коэффициентов распределения.

Центральной главой диссертации является **глава 3**, в которой автор разрабатывает новую методику, основанную на совместном использовании модели UNIFAC и хромато-распределительного метода для идентификации гомологов полиароматических соединений в среднедистиллятных нефтепродуктах. Для широкого круга веществ, входящих в состав нефтепродуктов, приведены экспериментальные значения коэффициентов распределения между жидкими фазами системы гексан-ацетонитрил, выбранной автором в качестве стандартной. Оценен большой массив параметров модели UNIFAC. Модель тщательно опробована при расчетах коэффициентов распределения: результаты, полученные с использованием различных наборов параметров модели сопоставлены с экспериментом и с результатами расчетов по модели LSER. Установлено, что наибольшую точность расчета коэффициентов распределения дают параметрами модели UNIFAC, оптимизированные по данным о равновесии жидкость-пар. Показано, что разработанный автором метод позволяет повысить точность идентификации в хроматографическом анализе. При этом удалось идентифицировать даже ряд изомерных соединений, что, как известно, представляет особую трудность.

Глава 4 посвящена расчетам растворимости асфальтенов в многокомпонентных углеводородных системах на основе сочетания модели UNIFAC и уравнения Шредера. Возможность использования указанного сочетания продемонстрировано на примере моделирования растворимости полициклических соединений в ряде растворителей. Исследуемые асфальтен-

содержащие нефтепродукты подробно охарактеризованы. Представлен метод описания группового состава асфальтенов на основе данных ГХМС, ЯМР, элементного анализа и криоскопического определения молекулярной массы. Использование групповых составов продемонстрировано при расчете растворимости асфальтенов в модельных системах. Установлено, что параметром модели, оказывающим наибольшее влияние на ход изотермы растворимости, является теплота плавления асфальтенов. При сопоставлении нескольких версий модели UNIFAC показано, что наибольшей точностью обладает ее модификация, разработанная в DTH, Lyngby. Проведена оценка влияния составов углеводородного флюида (в частности, показателя парафины/ароматические вещества) на растворимость асфальтенов.

Научная новизна диссертации Ефимова И.И. определяется тем, что автором разработан **новый вариант газохроматографического метода**, позволяющий повысить точность экспериментального определения коэффициентов распределения в многокомпонентных системах. Получен большой массив экспериментальных данных о коэффициентах распределения полиароматических соединений, при этом коэффициенты распределения для двадцати одного индивидуального соединения и двадцати трех групп полициклических соединений **определены впервые**. Показано, что предложенный автором метод дает возможность увеличить надежность идентификации соединений в хроматографическом анализе. **Получен патент** на способ идентификации полярных соединений в нефтепродуктах. **Впервые определены** параметры модели UNIFAC для пары тиофен – ацетонитрил. Построенная автором термодинамическая модель растворимости асфальтенов в смесях алифатических и ароматических углеводородов опробована на многокомпонентных смесях нефтепродуктов (компонентов судовых топлив). Модель позволяет оценить влияние состава сырья на растворимость асфальтенов в указанных смесях.

Достоверность полученных в работе результатов и обоснованность сделанных **выводов** сомнений не вызывают, что и обеспечивается корректным применением надежных экспериментальных методов (ЯМР, ГХМС, криоскопия, элементный анализ), использованием современного

оборудования, выбором адекватных термодинамических моделей, тщательным подбором параметров при сопоставлении результатов расчета и эксперимента.

Практическая ценность работы состоит в том, что она предлагает новые инструменты химикам-технологам как для экспериментальной идентификации соединений в нефтепродуктах, так и для моделирования растворимости асфальтенов в многокомпонентных углеводородных смесях на основе групповой модели UNIFAC.

Результаты диссертации представляют интерес для инженеров и исследователей, нефтехимиков, занимающихся характеристикой нефтегазовых флюидов и асфальтеновыми осадками в ИПНГ РАН (г. Москва), Санкт-Петербургском государственном технологическом Институте (Технологический университет, г. СПб) и др. Разработанный метод идентификации соединений можно рекомендовать к использованию технологами на предприятиях нефтехимической промышленности.

К безусловным достоинствам диссертации следует отнести ее четкую логическую структуру; текст написан ясно, хорошим языком.

Автореферат отражает содержание диссертации с достаточной полнотой.

По тексту диссертации имеются следующие **вопросы и замечания**.

1. В литературном обзоре следовало бы упомянуть работы, посвященные моделированию асфальтен-содержащих флюидов на основе уравнения состояния семейства SAFT (Walter Chapman, Rice University; George Jackson, Erich Muller, Imperial College).

2. Как можно видеть из уравнения (80), используемые в модели UNIFAC функциональные группы не учитывают присутствия в асфальтенах гетероатомов серы и азота, которые обнаружены при элементном анализе (таблица 27). Насколько существенно изменятся результаты расчетов растворимости если использовать функциональные группы, включающие атомы серы?

3. Чем обусловлен выбор бензола в качестве растворителя при криоскопическом определении средней молекулярной массы асфальтенов?

4. Теплоты плавления асфальтенов (как и критические точки ряда других термически разлагаемых соединений) хотя и используются широко в инженерных расчетах фазовых равновесий, однако являются абстрактными параметрами, не отвечающими физической реальности. Возможно, автору стоило задуматься о дополнительном сопоставлении модельных расчетов с теплотами растворения асфальтенов – величин, измеримых в калориметрическом эксперименте.

5. В тексте диссертации имеются отдельные опечатки. Целый ряд подрисуночных подписей составлен излишне лаконично, что требует поиска расшифровки обозначений в тексте.

Сделанные замечания не снижают, однако, общую высокую оценку рассматриваемой работы. Поставленные в работе задачи решены. Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности по пунктам: 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов; 4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования. 11. Физико-химические основы процессов химической технологии.

Диссертационная работа Ефимова Игнатия Ильича «Физико-химическое описание равновесий конденсированных фаз в углеводородных системах с участием полициклических соединений» **является завершенной научно-квалификационной работой**, в которой содержится решение актуальной научной задачи разработки модели растворимости асфальтенов в многокомпонентных системах с учетом структурно-химических особенностей нефтепродуктов, имеющей важное значение в физической химии природных и синтетических углеводородных систем.

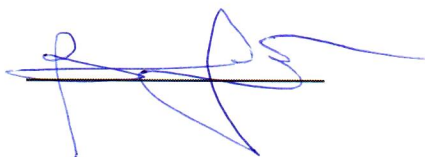
Представленная диссертационная работа соответствует всем критериям установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 1 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Ефимов Игнатий Ильич**, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Профессор кафедры физической химии федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, профессор

17.11.2023



Викторов Алексей
Исмаилович

е-мейл: a.viktorov@spbu.ru

тел.: +7 921 301 1178

Почтовый адрес: 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9; тел.: (812) 328-97-01; е-мейл: spbu@spbu.ru.



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

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

С заявкой о присуждении
степени кандидата
22.11.2023 Ефимов И.И.
