

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Актуальность диссертационной работы.

Как известно, актуальность научной темы определяется с одной стороны логикой развития современного знания, а с другой – требованиями рынка, социально-политическим и государственным заказами. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий является основой прогнозирования большинства технологических процессов. Не является это исключением и для процессов нефтепереработки, которые опираются на современные физико-химические представления фазовых равновесий жидкость-пар, жидкость-жидкость и жидкость-твердое. Однако основной сложностью применения известных моделей к процессам нефтепереработки является с одной стороны их многопараметричность, а с другой – сильные отклонения рассматриваемых систем от идеальных. В этой связи развитие представлений по описанию фазовых равновесий на базе современного знания является **актуальной** физико-химической проблемой, а поставленная в этой связи перед автором задача термодинамического моделирования равновесия твердое-жидкость в многокомпонентных смесях нефтепродуктов с участием асфальтенов представляется нам современной и важной

Общая характеристика диссертационной работы.

Переходя к общей характеристике работы, считаем необходимым отметить следующее. Представляемая работа характеризуется четкой предметной определенностью – равновесия в конденсированных фазах углеводородных систем с участием полициклических соединений – и традиционным структурированием: введение, содержательные четыре главы, заключение и приложение.

Во **введении** автор кратко излагает актуальность темы диссертации, дает оценку текущему состоянию проблемы описания фазовых равновесий, определяет цель и задачу работы, а также формулирует положения, вносимые на защиту.

В **первой главе** представлен информационный обзор по теме диссертационного исследования, в котором показано, что проблемы обоснования растворимости и определения состава нефтепродуктов взаимосвязаны. В первую очередь это обусловлено значительным влиянием ароматических и алифатических соединений на растворимость асфальтенов в многокомпонентных смесях. Для повышения точности хроматографической идентификации

ароматических соединений автором предложено использовать хромато-распределительный метод, который позволяет получить важный идентификационный признак – коэффициент распределения. Расчет коэффициентов распределения отсутствующих в базах данных соединений предлагается производить путем расчета активности компонентов в сосуществующих фазах с использованием модельных представлений теории растворов. После анализа современного состояния проблемы моделирования растворимости асфальтенов автор предпочел использовать уравнение Шредера. Для учета отклонения рассматриваемых систем от идеальности предложено использовать молекулярные теории растворов. Таким образом решение указанных проблем было сведено к поиску адекватной термодинамической модели расчета коэффициентов активности. Результатом проведенного автором теоретического анализа моделей растворов неэлектролитов в качестве наиболее перспективных методов расчета активностей рекомендованы модели групповых теорий растворов, в частности модель UNIFAC.

Во **второй главе обоснованы** используемые в экспериментах объекты и методики физико-химических методов анализа: газовая хроматография, элементный анализ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, криоскопическое определение молекулярной массы. Приведено подробное описание модели UNIFAC с обоснованием используемых расчетных параметров. Для прогностических методик (расчет равновесного состава фаз, расчет растворимости) автором предложены алгоритмы минимизации.

В **третьей главе** изложены результаты использования модели UNIFAC для расчета коэффициентов распределения полициклических соединений в системе несмешивающихся растворителей гексан-ацетонитрил. С этой целью экспериментально определены коэффициенты распределения для соединений различного происхождения, присутствующих в нефтепродуктах. На основе полученных экспериментальных данных была проведена верификация совокупности параметров модели UNIFAC. В результате установлено, что для решения поставленной задачи наиболее адекватна оптимизация совокупности параметров, рассчитанных с использованием равновесия жидкость-пар. Проведена оптимизация параметров межгруппового взаимодействия и рассчитаны коэффициенты распределения соединений, содержащих тιοфеновое ядро. Продемонстрировано применение предложенного метода на примере хромато-распределительной идентификации компонентов нефтепродуктов.

В **четвертой главе** автор последовательно излагает условия применения модели UNIFAC для расчета растворимости асфальтенов, на примере тройных смесей нефтепродуктов. На основе использования данных о структуре асфальтенов (ЯМР,

элементный состав, молекулярная масса) автором выполнен расчет группового состава в соответствии с моделью UNIFAC.

Используя полученные данные, проведен анализ влияния параметров модели (изменения состава асфальтенов, теплоты и температуры плавления, соотношения групп) на результаты моделирования. В результате проведенного анализа было установлено, что наиболее значимым параметром модели является теплота плавления асфальтенов. Так как ее сложно определить прямым экспериментом из-за высокой температуры плавления, в диссертации предложено осуществлять прогноз ее величины по экспериментальным данным из тройных систем. Предложенный метод позволил с высокой точностью описать экспериментальные результаты, что свидетельствует о корректности модели. Кроме того, автором путем численного эксперимента определено влияние различных параметров сырья на растворимость асфальтенов.

В **заключении** работы кратко изложены основные достижения полученные автором и продемонстрировано влияние различных свойств сырьевых компонентов на растворимость асфальтенов.

Автореферат по своей структуре и содержанию полностью отражает содержание диссертации.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций:

Обоснованность выводов и заключений диссертанта основывается на корректной постановке задачи и глубокой методической проработке порядка и последовательности исследований со всеми проведенными экспериментами. Тщательное описание применяемых в работе методов исследований не вызывает нареканий.

Достоверность полученных результатов определяется использованием традиционных методов исследования органических соединений, корректным применением инструментальных методов анализа и физико-химических методов изучения растворов.

Использование современной экспериментальной техники и методик повышает надежность и достоверность научных результатов.

Выводы, сделанные на основе полученных экспериментальных данных, являются логичными и получены на основе корректной интерпретации физико-химических измерений. Корректность проведенных расчетов с использованием модели UNIFAC подтверждается их верификацией, изложенной в главах 3 и 4.

Новизна научных положений, выводов и рекомендаций.

В ходе проведенной работы автором был предложен и верифицирован метод расчета коэффициентов распределения отдельных компонентов нефтепродуктов, что позволило

повысить надежность их идентификации в хроматографическом анализе. Впервые экспериментально определены коэффициенты распределения для 21 индивидуального соединения и 23 групп, что является ценнейшим вкладом в развитие теории растворов. Для модели UNIFAC была оптимизирована недостающая пара параметров для групп ацетонитрил-тиофен. Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать групповой состав асфальтенов, что позволило построить термодинамическую модель, позволяющую рассчитывать растворимость в тройных системах: нефтяной остаток - дистиллятный компонент 1 - дистиллятный компонент 2. Показано, что использование полученных данных для оценки параметров межмолекулярного взаимодействия в применяемой модели UNIFAC дает более корректное описание равновесия жидкость-пар во всей концентрационной области.

Вопросы и замечания по диссертационной работе:

1. Хотелось бы увидеть обоснование выбора системы гексан-ацетонитрил перед другими парами растворителей, например октанол-вода?
2. Не вполне убедительны доказательства, приведенные автором, преимущества модели UNIFAC для описания фазовых равновесий в углеводородных системах, перед более простыми моделями растворов.
3. Устойчивость полученного численного решения для энергетических параметров групп по отношению к выбору начального приближения для итерационного процесса определена не в полной мере. .
4. При регрессионном анализе взаимосвязи структурных параметров асфальтенов и их температуры плавления использована база данных соединений, в которой максимальная молекулярная масса 463 г/моль. Корректность экстраполяции полученной зависимости до значений в 2-3 тысячи г/моль нельзя считать вполне обоснованной .

Указанные вопросы и замечания по диссертационной работе Ефимова Игнатия Ильича не ставят под сомнение ценность полученных результатов и качество выполненных исследований .

Общая оценка содержания диссертации.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, с использованием современных представлений теории растворов и методов компьютерного моделирования. Поставленная в работе цель достигнута. Содержание диссертации отвечает 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».

Заключение.

В соответствие с п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями), 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 практической и теоретическое значение для соответствующей области знаний.

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), предъявленным к работам представленным на соискание ученой степени кандидата наук, а автор Ефимов Игнатий Ильич **заслуживает** присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Кузнецов Владимир Владимирович

22.11.2023.

Профессор, доктор физико-математических наук (01.04.07 – Физика конденсированного состояния);

Профессор кафедры физической химии, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Почтовый адрес организации: 197022, г. Санкт-Петербург, улица Профессора Попова дом 5, литера Ф.;

e-mail: vvkuznetsov@inbox.ru

Согласен
Организованный
22.11.2023 Ефимов И.И.

