ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.383.02, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 13.12.2023 г. № 47

О присуждении Ефимову Игнатию Ильичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химическое описание равновесий конденсированных фаз в углеводородных системах с участием полициклических соединений» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 11 октября 2023 г. (протокол заседания № 46) диссертационным советом 24.2.383.02, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А), утвержденным приказом Минобрнауки Российской Федерации № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Ефимов Игнатий Ильич, 1997 года рождения.

В 2019 г. соискатель окончил бакалавриат федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология. В 2021 г. соискатель окончил магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология. В настоящее время соискатель является аспирантом кафедры общей и физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре общей и физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук Поваров Владимир Глебович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», научный руководитель проекта аппарата управления научного центра «Оценка техногенной трансформации экосистем».

Официальные оппоненты:

Викторов Алексей Исмаилович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», профессор кафедры физической химии;

Кузнецов Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», профессор кафедры физической химии;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Таразановым Сергеем Вячеславовичем, кандидатом химических наук, начальником отдела контроля качества и физических методов исследования АО «ВНИИ НП», утвержденном Никульшиным Павлом Анатольевичем, доктором химических наук, профессором, заместителем генерального директора по науке АО «ВНИИ НП», что рассматриваемая диссертация может быть оценена только положительно. По мнению ведущей организации диссертационное исследование по своему научному и техническому уровню соответствует требованиям пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Ефимов Игнатий Ильич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Работа И.И. Ефимова представляет большой интерес для производства.

Полученные данные по фазовым равновесиям с участием асфальтенов, а также разработанные подходы для их описания на основе теорий групповых растворов могут быть использованы на нефтеперерабатывающих заводах и в проектных организациях, а также в научно-исследовательской деятельности профильных университетов (Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Уфимский университет науки и технологий и др.). Предложенный в диссертации метод расчета диаграмм растворимости асфальтенов в многокомпонентных углеводородных смесях позволяет прогнозировать седиментационную устойчивость остаточных судовых топлив по данным о структуре и групповом составе основных компонентов. Таким образом открывается возможность целенаправленного поиска оптимальных составов компаундированных судовых топлив. Предложенная модель растворимости асфальтенов позволяет учитывать влияние химической структуры асфальтенов и состава нефтепродуктов-разбавителей на фазовые равновесия в многокомпонентных смесях нефтепродуктов. Основным преимуществом модели является возможность учета влияния состава нефтепродуктов-разбавителей на растворимость без необходимости определения дополнительных параметров модели.

Соискатель имеет 8 опубликованных работ и 1 патент, в том числе по теме диссертации опубликовано 6 работ в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных (*Web of Science, Scopus*), 1 патент на изобретение, 5 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Авторский вклад соискателя заключается в планировании экспериментов, проведении химических анализов с использованием различных физико-химических методов, обработке и анализе результатов, написании программ для физико-химического моделирования, подготовки и подачи текстов публикаций.

Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы автора по теме диссертации:

1. Efimov, I. Use of Partition Coefficients in a Hexane–Acetonitrile System in the GC–MS Analysis of Polyaromatic Hydrocarbons in the Example of Delayed Coking Gas Oils / I. Efimov, V.G. Povarov, V.A. Rudko // ACS omega. – 2021. – Vol. 6. – №. 14. – P. 9910-9919.

2. Smyshlyaeva, K.I. Influence of asphaltenes on the lowsulphur residual marine fuels’ stability / K.I. Smyshlyaeva, V.A. Rudko, V.G. Povarov, A.A. Shaidulina, I. Efimov,

R.R. Gabdulkhakov, I.N. Pyagay, J.G. Speight // Journal of Marine Science and Engineering. – 2021. – Vol. 9, № 11. – P. 1235-1248.

3. Efimov, I. Comparison of UNIFAC and LSER Models for Calculating Partition Coefficients in the Hexane–Acetonitrile System Using Middle Distillate Petroleum Products as an Example / I. Efimov, V.G. Povarov, V.A. Rudko // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2022. – Vol. 61. – №. 27. – P. 9575-9585.

4. Povarov, V.G. Application of the UNIFAC Model for the Low Sulfur Residue Marine Fuel Asphaltenes Solubility Calculation / V.G. Povarov, I. Efimov, K.I. Smyshlyaeva, V.A. Rudko // Journal of Marine Science and Engineering. – 2022. – Vol. 10, № 8. – P. 1017-1031.

5. Povarov, V. G. Use of the UNIFAC model in the calculation of physicochemical properties of ecotoxicants for technological and ecoanalytical purposes / V. G. Povarov, I. I. Efimov // Journal of Mining Institute. – 2023. – Vol. 260 – P. 238-247.

6. Efimov, I. UNIFAC residual marine fuels stability prediction from NMR and elemental analysis of SARA components / Efimov I., Smyshlyaeva K.I., Povarov V.G., Buzyreva E.D., Zhitkov N.V., Vovk M.A., Rudko V.A. // Fuel. – 2023. – Vol. 352. – P. 129014.

7. Патент № 2783483 Российская Федерация, МПК G01N 30/06 (2006.01). Способ идентификации полярных соединений нефтепродуктов : № 2022103284 : заявл. 10.02.2022: опубл. 14.11.2022 / И.И. Ефимов, В.Г. Поваров, В.А. Рудко; заявитель Санкт-Петербургский горный университет. – 12 с. : ил.

На диссертацию и автореферат отзывы прислали:

1 – Владимир Александрович Тыщенко, доцент, доктор технических наук, заведующий кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» и Николай Михайлович Максимов, доцент, доктор химических наук, профессор кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»;

2 – Султанбеков Радэль Рамилевич, кандидат технических наук, Руководитель направления центра ресурсного обеспечения ООО «Газпромнефть Марин Бункер»;

3 – Лефедова Ольга Валентиновна, профессор, доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Ивановского государственного химико-технологического университета Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»;

4 – Звеков Александр Андреевич, доцент, доктор физико-математических наук, профессор кафедры химии твердого тела и химического материаловедения Кемеровского государственного университета и Каленский Александр Васильевич, профессор, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой химии твердого тела и химического материаловедения Кемеровского государственного университета;

5 – Никитина Анна Анатольевна, кандидат химических наук, младший научный сотрудник научно-образовательного центра инфохимии федерального государственного автономного образовательного учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»;

6 – Ануфриков Юрий Алексеевич, кандидат химических наук, инженер Ресурсного центра «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Научного парка федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»;

7 – Саитова Александра Александровна, кандидат химических наук, руководитель направления по развитию сотрудничества с ВУЗ, НИИ, РАН. ООО «Газпромнефть - Промышленные инновации»;

8 – Крылов Анатолий Иванович, доктор химических наук, руководитель отдела государственных эталонов в области органического и неорганического анализа, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева».

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа выполнена по актуальной тематике, обладает научной новизной и практической значимостью, в автореферате полностью отражена суть исследования, осуществлено исследование сложных систем, проведен глубокий научный анализ полученных результатов, диссертационное исследование выполнено по актуальной тематике, обладает научной новизной и практической значимостью, автор работы заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук.

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1) На стр. 12 автор приводит термин «температура плавления асфальтенов». Хотелось бы уточнить, что он под ним понимает? Очевидно, что для ВМС более приемлемо определение «температура размягчения». (В.А. Тыщенко и Н.М. Максимов);

2) Из текста автореферата неочевиден температурный интервал применимости рассматриваемых закономерностей. С практической точки зрения было бы полезно его указать. (В.А. Тыщенко и Н.М. Максимов);

3) Чем обусловлен выбор нефтепродуктов при изучении растворимости асфальтенов? (Р.Р. Султанбеков);

4) Чем вызван ломанный ход кривой на рисунке 3a и 3b? (Р.Р. Султанбеков);

5) Также к замечаниям можно отнести отсутствие конкретных практических рекомендаций по использованию предложенного подхода, которые могут быть полезны потенциальным пользователям модели. (Р.Р. Султанбеков);

6) Можно ли разработанную модель считать универсальной и использовать ее для анализа других многокомпонентных систем «твердое-жидкое»? Каковы возможности модели, есть ли ограничения ее применимости и модернизации? (О.В. Лефедова);

7) Почему для расчета температуры и теплоты плавления использовались методы классической многомерной регрессии, а не более современные подходы структура-свойство? (А.А. Никитина);

8) Не является ли используемый набор анализов для расчета группового состава асфальтенов избыточным в случае предложенного подхода? (А.А. Никитина);

9) Исследовалось ли автором температурная зависимость коэффициентов распределения, в частности влияние вариаций комнатной температуры в процессе опыта? (Ю.А. Ануфриков);

10) Как автор оценивает возможность прецессионного измерения коэффициентов распределения в случае, если они существенно отличаются от единицы в десть и более раз (лежат за пределами диапазона 0,1-10)? (А.А. Саитова);

11) В современной аналитической практике широко используются производные триметилсилильные эфиры. Может ли модель UNIFAC предсказать коэффициенты распределения для подобных соединений? (А.А. Саитова);

12) В тексте автореферата отсутствуют статистические оценки полученных значений коэффициентов распределения. Производились ли они? (А.И. Крылов);

13) При проведении ГХ/МС идентификации кроме масс-спектров (базы данных) дополнительно (и успешно) были использованы полученные в ходе работы величины коэффициентов распределения. Однако никак не прокомментирована возможность использования хроматографических параметров удерживания

(например, индексов удерживания), которые наряду с масс-спектрами включены в используемые базы данных NIST. (А.И. Крылов).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в данной отрасли науки, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан метод прогнозирования растворимости асфальтенов в многокомпонентных смесях нефтепродуктов на основе использования модели групповых растворов UNIFAC,

предложены метод повышения точности идентификации ароматических компонентов дистиллятных нефтепродуктов путем использования хромато-распределительного метода и метод определения усредненного группового состава укрупненных фракций (псевдокомпонентов) нефтепродуктов на основе использования данных физико-химических методов анализа (криоскопия, элементный анализ, ЯМР, SARA анализ, хромато-масс-спектрометрия),

доказана возможность совместного использования групповой теории растворов UNIFAC и уравнения Шредера для расчета растворимости асфальтенов в многокомпонентных углеводородных системах,

новые понятия, новые термины или измененные трактовки старых понятий **не вводились**.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что определенные по данным физико-химических методов анализа структурно-химические параметры асфальтенов могут быть эффективно использованы при физико-химическом моделировании фазовых равновесий асфальтенов теориями групповых растворов;

применительно к проблематике диссертации результативно, с получением обладающих новизной результатов использован метод физико-химического моделирования фазовых равновесий при помощи численных методов и сравнение результатов моделирования с натурным экспериментом, а также современные физико-химические методы анализа: ядерный магнитный резонанс, газовая хромато-масс-спектрометрия, криоскопия, элементный анализ,

изложены теоретические и экспериментальные результаты изучения фазовых равновесий полиароматических соединений в углеводородных системах для решения проблемы описания и предсказания растворимости асфальтенов в условиях переменного химического состава,

раскрыты закономерности влияния изученных структурно-химических параметров асфальтенов на их растворимость в тройных системах на примере остаточных судовых топлив,

изучено влияние параметров предложенной модели на растворимость асфальтенов в тройных системах углеводородов остаточный нефтепродукт – дистиллятный компонент 1 – дистиллятный компонент 2,

проведена модернизация используемых методов расчета растворимости компонентов нефтепродуктов в многокомпонентных системах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

разработаны и внедрены на опытно-лабораторном уровне методы предсказания растворимости асфальтенов в остаточных судовых топливах. На метод увеличения достоверности идентификации в хроматографическом анализе получен акт о внедрении результатов диссертационного исследования кандидатской диссертации в АО «Омский каучук» (АО «ГК «Титан»),

определены перспективы использования предложенного метода расчета растворимости асфальтенов для получения остаточных судовых топлив, удовлетворяющих современным экологическим требованиям, а также пути дальнейшего развития предложенного метода,

создан комплекс программ для проведения физико-химического моделирования фазовых равновесий с использованием теорий групповых растворов и различных наборов параметров модели,

представлены практические рекомендации по использованию предложенного метода предсказания седиментационной устойчивости остаточных судовых топлив и по определению значимых параметров модели,

получен патент РФ на изобретение «Способ идентификации полярных соединений нефтепродуктов» (RU 2783483 C1).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность результатов исследования обеспечена применением современных физико-химических методов, стандартной

измерительной аппаратуры, согласованностью полученных результатов и их сопоставлением со справочными и литературными источниками,

теория основана на достоверных и проверяемых данных и в целом соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации,

идея базируется на критическом анализе отечественных и зарубежных литературных данных по тематике исследования, учете и обобщении опыта использования теорий растворов для описания фазовых равновесий,

использованы известные подходы и соответствующие решаемым задачам методы обработки и теоретического анализа экспериментальных результатов,

установлено качественное и количественное совпадение авторских результатов с результатами по близким аналогам углеводородных систем, представленными в независимых источниках по данной тематике,

использованы современные методики сбора и анализа исходной информации, методы анализа и стандартизованные методики;

Личный вклад соискателя состоит в проведении поиска и анализе литературы по тематике работы, выполнении исследований по изучению фазовых равновесий, разработке комплекса прикладных программ для проведения моделирования, обработке полученных результатов и подготовке публикаций по теме диссертационного исследования. Работы выполнена автором самостоятельно.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1) У вас в задачах стоит поиск наиболее точного метода расчета коэффициентов распределения. В работе использовался UNIFAC, а с какими еще методами вы проводили сравнение, и в чем заключался критерий точности модели?

2) Данные ЯМР-13С – это литературные данные или полученные Ваами собственноручно?

3) ЯМР снимался на естественных атомах углерода? Почему не использовался протонный резонанс?

4) Как происходило разделение углерода по данным ЯМР анализа на различные структурные элементы?

5) Какой растворитель использовался для криоскопии?

6) Какая установка использовалась для криоскопии? Были ли источники дополнительных возмущений при проведении криоскопии?

7) Что предполагалось в качестве твердой фазы в диаграммах растворимости асфальтенов в трехкомпонентных системах? Не рассматривалось ли расслаивание в жидкой фазе?

8) Что подразумевается под SARA анализом и SARA составом?

9) В модели UNIFAC коэффициент активности разделяется на два вклада, какие при этом используются нормировки коэффициентов активности?

10) Насколько Вы уверены, что в комбинаторном вкладе тоже используется симметричная нормировка?

11) Чем Вы объясните, что на диаграмме коэффициентов распределения значения распались на две группы?

12) Насколько Вы уверены, что, переходя через точку плавления асфальтенов и возвращаясь обратно, Вы получаете абсолютно ту же структуру, которая расплавилась изначально?

13) Вы пытались учесть эффект гистерезиса растворимости в работе?

14) Насколько полезным является использование коэффициентов распределения в хроматографическом анализе.

15) Какой тип неподвижной фазы использовался в хроматографических исследованиях?

Соискатель Ефимов И.И. согласился с замечаниями и ответил на задаваемые ему вопросы и привел собственную аргументацию:

1) Для сравнения точности рассчитывалась средняя абсолютная ошибка по сравнению с экспериментальными данными. В расчетах использовались пять различных наборов параметров модели UNIFAC, а также модель LSER. В литературном обзоре приведено большее количество моделей.

2) Для смол и ароматических соединений использовались литературные данные. Для асфальтенов данные были получены мною собственноручно.

3) Да, ЯМР снимался на естественных атомах углерода, но потом стало понятно, что использование протонного резонанса будет эффективнее.

4) Использовалась стандартная методика интегрирования по определенным диапазонам химических сдвигов.

5) В данной работе использовался бензол.

6) Для криоскопии использовался криостат с регулируемой температурой до -50 °C. Специальные источники возмущений не использовались, но опыт проводился достаточно медленно, в специальных тонкостенных кюветах.

7) В качестве твердой фазы предполагался чистый асфальтен. Исследования расслаивания жидкой фазы не проводились, так как это осложнено высокой вязкостью и низким светопропусканием системы.

8) SARA анализ – это специальный метод анализа остаточных нефтепродуктов, который подразумевает разделение на компоненты согласно растворимости в растворителях различной полярности. Согласно данному анализу, выделяют насыщенную, ароматическую, смолистую фракции и асфальтены.

9) Для остаточной и комбинаторной части используется симметричная нормировка коэффициентов активности.

10) Данный вклад выводиться исходя из молекулярно-статистической теории растворов с использованием симметричной нормировки.

11) При исследовании используемых нефтепродуктов не было обнаружено соединений, которые бы находились в указанной области.

12) В данному случае приведенный подход использовался только для описания процесса осаждения. В литературе встречаются сведения о явлении гистерезиса растворимости асфальтенов.

13) Нет. Учитывались только эффекты осаждения, так как они наиболее значимы с практической точки зрения.

14) Коэффициенты распределения выступают дополнительным идентификационным признаком, что полезно в условиях отсутствия баз данных масс-спектров. При этом польза метода возрастает при увеличении тяжести исследуемого нефтепродукта.

15) В данной работе использовалась капиллярная колонка с полисилоксановой неподвижной фазой.

Диссертация Ефимова Игнатия Ильича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленных пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с последующими изменениями).

На заседании 13 декабря 2023 года диссертационный совет принял решение за новые научно обоснованные методы и решение научной задачи в области описания фазовых равновесий в значимых углеводородных системах, имеющих существенное развитие для физической химии и нефтегазовой отрасли Российской Федерации, присудить Ефимову И.И. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 5 докторов наук специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 16, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета Брыков Алексей Сергеевич

Ученый секретарь
диссертационного совета Воронков Михаил Евгеньевич

13 декабря 2023 года