

О Т З Ы В

официального оппонента доктора химических наук Конакова Владимира Геннадьевича на диссертацию Смышляевой Ксении Игоревны на тему: «Особенности фазообразования в растворах многокомпонентных углеводородных систем с участием асфальтенов различного генезиса», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (технические науки)

1. Актуальность темы диссертации

Актуальность темы диссертации Смышляевой К.И. определяется широким применением компаундированных судовых топлив на базе остаточных сернистых нефтяных фракции. К таким топливам предъявляется ряд требований, важнейшими среди которых является низкое содержание серы и седиментационная устойчивость. Данная диссертационная работа направлена на выявление связи между составом макрокомпонентов топлива, генезисом асфальтенов и седиментационной устойчивостью. Для достижения данной цели автором применяется классический метод физико-химического анализа, основанный на построении зависимости состав-свойство. Данный подход востребован в области производства компаундированных топлив, поскольку существующие критерии седиментационной устойчивости нефтепродуктов носят эмпирический характер.

Кроме того, определенную актуальность данному исследованию придает тот факт, что элементный состав растворителя и растворенного вещества практически совпадает и молекулы компонентов построены из одних и тех же функциональных групп. Данное обстоятельство позволяет рассматривать изученные в диссертации системы как важный исходный материал для дальнейшего развития теорий растворов неэлектролитов.

2. Научная новизна диссертации

Научная новизна заключается в следующих моментах: автором установлены молекулярные брутто-формулы и усредненное строение девяти разновидностей асфальтенов. По данным ЯМР, ИК-Фурье спектроскопии и элементного анализа произведена разбивка молекул асфальтенов на функциональные группы, применяемые для последующего моделирования. Автором установлены зависимости седиментационной устойчивости компаундированных топлив от степени ароматичности асфальтенов, их группового состава и состава низкомолекулярных компонентов компаундированного топлива.

ОТЗЫВ

ВХ. № 9-6А от 08.06.23
АУ УС

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

Достоверность полученных автором результатов определяется использованием стандартизированных методов исследования компаундированных топлив, корректным применением инструментальных методов анализа и физико-химических методов изучения растворов. Данные полученные с использованием различных методов согласуются друг с другом. Это особенно хорошо видно при сопоставлении результатов ЯМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Выводы, сделанные на основе полученных экспериментальных данных, являются логичными и получены на основе корректной интерпретации физико-химических измерений. Достоверность результатов экспериментов также подтверждается проверкой на сходимость при трехкратной повторяемости.

4. Научные результаты, их ценность

В ходе исследования автором изучено 9 видов асфальтенов различного происхождения, каждый из которых охарактеризован с помощью элементного анализа, ЯМР, ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии. Также методом криоскопии определены средние молекулярные массы асфальтенов. По результатам данных исследований были рассчитаны средние брутто-формулы асфальтенов и среднее количество функциональных групп, приходящихся на одну молекулу асфальтенов. Для исследованных образцов асфальтенов был получен необходимый набор физико-химических характеристик для последующего моделирования седиментационной устойчивости судовых топлив.

Исследование седиментационной устойчивости посвящена глава 4, в которой автором были получены две экспериментальные диаграммы стабильности остаточных судовых топлив в координатах гидроочищенная дизельная фракция – легкий газойль каталитического крекинга – асфальтенсодержащее сырье. На основе данных, изложенных в главе 3, автором выполнено моделирование одной из диаграмм стабильности и показано, что имеет место хорошее соответствие расчетной кривой седиментационной устойчивости с экспериментом. Для моделирования автор применяет классическую модель ЮНИФАК.

Таким образом, главной ценностью работы является то, что автором предложена методология исследования асфальтенов и других компонентов судового топлива, позволяющая провести строгое физико-химическое моделирование свойств получающихся композиций на основе классических моделей теорий растворов неэлектролитов. Также серьезную научную ценность представляют данные по структуре асфальтенов и содержанию в них различных функциональных групп. Показано, что эти характеристики

наряду с молекулярной массой играют определяющую роль в формировании седиментационной устойчивости судовых топлив.

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 4 печатных работах, в том числе в 1 статье – в издании 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 (ВАК), в 3 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования (Scopus); подана 1 заявка на патент.

5. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Автором предложена методология физико-химического исследования асфальтенов, позволяющая определить их элементный и функциональный состав, а также среднюю молекулярную массу. Автором предложен метод экспериментального построения тройных диаграмм для оценки седиментационной устойчивости судовых топлив с переменным количеством ароматических и алифатических компонентов.

Автором предложен способ прогнозирования седиментационной устойчивости асфальтен-содержащих судовых топлив, основанный на информации о молекулярной массе, элементном составе и составе функциональных групп асфальтенов.

6. Рекомендации по использованию результатов работы

Полученные результаты и методология исследования асфальтенов могут быть использованы для верификации современных вариантов теорий растворов неэлектролитов на основе углеводородов.

Полученные в ходе работы над диссертацией результаты также целесообразно использовать при получении судовых топлив на таких нефтеперерабатывающих предприятиях как: ООО «КИНЕФ», ООО «ЛУКОЙЛ - Волгограднефтепереработка», АО «Газпромнефть - Омский НПЗ».

Кроме того, результаты работы представляют интерес для таких организаций как химический факультет СПбГУ и Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук.

7. Замечания и вопросы по работе

По тексту диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1. Материал литературного обзора (глава 1) структурирован не совсем удачно. Так, в литературном обзоре детально рассмотрен коллоидный подход к оценке устойчивости судовых топлив, однако он мало используется в самом исследовании.

2. Насколько обоснованным является выбор растворителя (бензола) при криоскопическом определении средней молекулярной массы асфальтенов?
3. Почему асфальтены сушили при 110 °С для удаления гексана? Дать водной химии?
4. На дифрактограмме асфальтена γ -полоса не имеет кристаллографического индекса, с чем это связано.
5. Фраза «медь в качестве источника характеристического излучения». Лучше «медный анод».
6. Деконволюцию обычно применяют для разделения одного уширенного пика на составляющие. В данном случае она используется для определения точного положения пиков. Для этого лучше подходит метод Ритвельда. Почему было отдано предпочтение деконволюции?
7. Не для всех представленных в диссертации экспериментально измеренных величин приведены погрешности. С какой точностью определены величины седиментационной устойчивости на построенных тройных диаграммах на рисунках 4.3 и 4.4?
8. В тексте диссертации неоднократно указывается, что используемое асфальтен-содержащие компоненты состоят из четырех групп углеводородов: насыщенных, ароматических, смол и собственно асфальтенов (SARA-состав). Почему автор не учитывает влияние на седиментационную устойчивость топлив трех остальных групп углеводородов?

Указанные вопросы и замечания по диссертационной работе Смышляевой Ксении Игоревны не ставят под сомнение качество выполненных исследований и ценность полученных результатов. Вопросы и замечания носят скорее дискуссионный характер и отчасти являются пожеланиями с позиции более точного и глубокого понимания полученных результатов и перспектив дальнейшего развития данного научного направления.

8. Заключение по диссертации

Диссертация «Особенности фазообразования в растворах многокомпонентных углеводородных систем с участием асфальтенов различного генезиса», 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», утвержденного приказом ректора Горного университета от 20.05.2021 № 953 адм, а ее автор Смышляева

Ксения Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент
Генеральный директор
ООО научно-технический центр
«Стекло и керамика»
Доктор химических наук



Конаков Владимир Геннадьевич

07.06.2023

Подпись Конакова Владимира Геннадьевича заверяю:



Зам. директора по научной работе
к.х.н. Соловьева Е.Н.

07.06.2023

М.П.

Сведения об официальном оппоненте:

Общество с ограниченной ответственностью научно-технический центр «Стекло и керамика»

Почтовый адрес: 192029, г. Санкт-Петербург, ул. Дудко, д. 3.

Официальный сайт в сети Интернет: <http://www.glasscer.ru>

эл. почта: vgkonakov@yandex.ru телефон: 8(812) 337-17-73