

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ГУ.4
ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА (ДОКТОРА) НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 29.06.2023 № 3

О присуждении Смышляевой Ксении Игоревне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Особенности фазообразования в растворах многокомпонентных углеводородных систем с участием асфальтенов различного генезиса» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 12.04.2023 г., протокол заседания № 2, диссертационным советом ГУ.4 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России, 199106, Санкт-Петербург, линия 21-я В.О., дом 2, приказ ректора Горного университета о создании диссертационного совета от 06.02.2023 № 152 адм (с изм. от 31.03.2023 №485 адм).

Соискатель, Смышляева Ксения Игоревна, 4 января 1996 года рождения, в 2019 году с отличием окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России.

Работает научным сотрудником в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» в лаборатории инновационных технологий нефтепереработки научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов».

Диссертация выполнена на кафедре общей и физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения

высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, **Поваров Владимир Глебович**, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», аппарат управления научный центр «Оценка техногенной трансформации экосистем», Научный руководитель проекта.

Официальные оппоненты:

Конаков Владимир Геннадьевич, доктор химических наук, общество с ограниченной ответственностью научно-технический центр «Стекло и керамика», генеральный директор;

Болдушевский Роман Эдуардович, кандидат химических наук, акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», лаборатория разработки процессов нефтепереработки, заведующий;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», г. Москва в своем положительном отзыве, подписанном Капустиным Владимиром Михайловичем, доктором технических наук, профессором, заведующим кафедрой технологии переработки нефти и Смирновой Ларисой Алексеевной, секретарем заседания, доцентом той же кафедры и утвержденном Максименко Александром Фёдоровичем, доктором технических наук, профессором, проректором по научной и международной работе, указала, что в работе Смышляевой К.И. рассмотрена актуальная тема изучения особенностей фазообразования в многокомпонентных углеводородных системах; в работе доказано, что седиментационная устойчивость остаточного судового топлива зависит не только от группового

углеводородного состава топлива, но и от состава и структуры асфальтенов. При этом седиментационная устойчивость снижается с уменьшением соотношения Н:С, алифатичности, разветвленности алифатических цепей асфальтенов, а также с ростом ароматичности асфальтенов. Соискателем предложены три способа прогнозирования стабильности остаточного судового топлива: с помощью трехкомпонентных фазовых диаграмм, по графическому методу А.Б. Станкевича, по усредненному групповому составу, основанному на применении групповой модели UNIFAC. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации заключается в том, что установлено влияние структурных характеристик асфальтенов различного генезиса на седиментационную устойчивость многокомпонентных углеводородных систем (ароматичности, алифатичности, длины и разветвленности алифатических цепей). Получены гипотетические молекулы асфальтенов нефтей, гудронов, асфальта, висбрекинг-остатков, тяжелых смол пиролиза с двух нефтеперерабатывающих заводов. Предложены три метода прогнозирования стабильности остаточных судовых топлив: с помощью трехкомпонентных фазовых диаграмм, по графическому методу А.Б. Станкевича, по усредненному групповому составу, основанному на применении групповой модели UNIFAC. Три данных метода позволят сократить количество экспериментов, направленных на поиск стабильных составов остаточных судовых топлив.

Соискатель по теме диссертации имеет 4 работы, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 работы, 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 (далее – Перечень ВАК, в 3 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus). Подана 1 заявка на патент.

Общий объем – 4,5 печатных листов, в том числе 2,4 печатных листов - соискателя.

Публикации 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:

1. **Смышляева, К.И.** Установление брутто-формул асфальтенов различного генезиса методами элементного анализа и криоскопии / **К.И. Смышляева, К.А. Кузьмин, В.А. Рудко, В.Г. Поваров** // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. – 2022 – № 3. – С. 69-76 (ВАК, № 623 ред. 20.07.2022)

Соискателем выполнен анализ показателей качества компонентов остаточных судовых топлив и нефтей, их группового углеводородного состава, определены средние молекулярные массы асфальтенов 2 нефтей и 7 нефтепродуктов; разработана методология установления усредненных брутто-формул по результатам элементных анализов и криоскопии.

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus):

2. **Smyshlyayeva, K.I.** Asphaltene genesis influence on the low sulfur residual marine fuel sedimentation stability / **K.I. Smyshlyayeva, V.A. Rudko, K.A. Kuzmin, V.G. Povarov** // Fuel. – 2022. – Vol. 328. – P. 1-13.

Смышляева, К.И. Влияние генезиса асфальтенов на седиментационную устойчивость малосернистого остаточного судового топлива / **К.И. Смышляева, В.А. Рудко, К.А. Кузьмин, В.Г. Поваров** // Топливо. - 2022. – Т. 328. С. 1-13.

Соискателем выявлены основные факторы, влияющие на седиментационную устойчивость остаточного судового топлива; проведен анализ микроструктуры асфальтенов различного генезиса с помощью сканирующей электронной микроскопии; методом ИК-Фурье спектроскопии

проанализированы исследуемые асфальтены, рассчитаны индексы (ароматичности, алифатичности, длины алкильных цепей, индексы бензольных структур, катаконденсированных структур, переконденсированных структур); рассчитаны параметры кристаллитов асфальтенов; приготовлены модельные смеси, содержащие асфальтены различного генезиса, и определен показатель «общий осадок после старения» для всех модельных смесей.

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

Поваров, В.Г. Применение модели UNIFAC для расчета растворимости асфальтенов судового топлива с низким содержанием серы / В.Г. Поваров, И. Ефимов, **К.И. Смышляева**, В.А. Рудко // Журнал морской науки и техники. - 2022. – Т. 10. - № 8. - С. 1017-1031.

Соискателем проведен анализ состава и структуры асфальтенов гудрона, остатка-висбрекинга, тяжелой смолы пиролиза методами криоскопии, рентгенофлуоресцентного анализа и CHN-анализа; обоснование полученных при моделировании результатов, сравнение полученных линий растворимости с экспериментальными данными.

4. **Smyshlyeva, K.I.** Influence of asphaltene on the low sulphur residual marine fuels' stability / **K.I. Smyshlyeva**, 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.

Смышляева, К.И. Влияние асфальтенов на стабильность малосернистых остаточных судовых топлив / **К.И. Смышляева**, В.А. Рудко, В.Г. Поваров, А.А. Шайдулина, И. Ефимов, Р.Р. Габдулхаков, И.Н. Пягай, Дж. Спейт // Журнал морской науки и техники. - 2021. – Т. 9. - № 11. - С. 1235-1248.

Соискателем проведен анализ исходных компонентов и модельных образцов остаточных судовых топлив на базе гудрона, гидроочищенной дизельной фракции, легкого газойля каталитического крекинга, а также на базе остатка висбрекинга, гидроочищенной дизельной фракции, легкого газойля каталитического крекинга и определен показатель «общий осадок после старения»; построены две трехкомпонентные фазовые диаграммы; все полученные в ходе исследования данные были обработаны и проанализированы соискателем.

Патенты:

Заявка на патент РФ № 2022107125/04. Стабильное низкосернистое остаточное судовое топливо; заявл. 18.03.2022 / **Смышляева К.И., Рудко В.А., Бузырева Е.Д., Поваров В.Г.** Заявитель СПГУ.

Апробация работы проведена на следующих конференциях:

1. XVIII Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (апрель 2020 года, г. Санкт-Петербург).

2. XI научная конференция «Традиции и Инновации», посвященная 192-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), которая входит в комплекс мероприятий XV Юбилейного Всероссийского Фестиваля науки (декабрь 2020 года, г. Санкт-Петербург).

3. XIII Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки и техники — 2020» (май 2020 года, г. Уфа).

4. XIV Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки и техники — 2021» (май 2021 года, г. Уфа)

В диссертации Смышляевой Ксении Игоревны отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: к.т.н. **Р.Р. Султанбекова**, руководителя направления центра ресурсного

обеспечения ООО «Газпромнефть Марин Бункер»; к.т.н. **А.А. Душина**, заместителя директора производственно-технического департамента АО «ГК «Титан»; к.х.н. **Ю.А. Ануфрикова**, инженера Ресурсного центра «Термогравиметрические методы исследования» Научного парка СПбГУ; к.х.н., доцента **М.Ю. Скрипкина**, доцента кафедры общей и неорганической химии СПбГУ; к.т.н. **И.В. Пискунова**, руководителя проекта ООО «Центр мониторинга новых технологий»; к.х.н., доцента **С.Д. Пожидаевой**, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет».

В отзывах дана положительная оценка диссертационного исследования, отмечена актуальность выбранной темы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационного исследования, однако отмечены ряд замечаний:

1. В автореферате представлены данные рентгенофазового анализа асфальтенов, но недостаточно четко описаны полученные результаты и влияние различий параметров кластера на стабильность судового топлива. (к.т.н. **Р.Р. Султанбеков**)
2. Одним из наиболее часто используемых компонентов судового топлива является мазут, а также остаточные фракции с АВТ установок. В данной работе следовало также рассмотреть асфальтены, выделенные из мазута. (к.т.н. **Р.Р. Султанбеков**)
3. При изучении влияния асфальтенов на показатель «общий осадок после старения», выбрана методика определения показателя TSA – общий осадок с химическим старением. Чем обусловлен выбор данного показателя и проведена ли оценка влияния на показатель TSP – общий осадок термическим старением? (к.т.н. **Р.Р. Султанбеков**)
4. В автореферате диссертации не указан метод, которым производилось определение группового состава, используемых в диссертации среднестиллятных фракций. (к.т.н. **А.А. Душин**)

5. Вывод номер 1 в заключении носит слишком общий характер и его следовало бы детализировать с учетом полученных данных (к.т.н. А.А. Душин).
6. В таблице 1 молекулярные массы всех асфальтенов представлены с точностью до 50 углеродных единиц, кроме асфальтена Г1, молекулярная масса которого определена с точностью до 1 углеродной единицы. Чем это вызвано? (к.х.н. Ю.А. Ануфриков)
7. В таблице 4 представлены результаты рентгенофазового анализа – параметры кластеров асфальтенов. Однако из текста автореферата не ясно, как параметры кластера асфальтенов влияют на седиментационную устойчивость остаточных судовых топлив. (к.х.н. Ю.А. Ануфриков)
8. Как доказывалось достижение равновесия при построении фазовых диаграмм? (к.х.н. М.Ю. Скрипкин)
9. На с.13 указано, что соотношение углерод/водород определялось из «абсолютных значений диапазонов хим. сдвигов». Однако обычно для этих целей используют интенсивность сигналов. (к.х.н. М.Ю. Скрипкин)
10. Как было доказано, что именно межплоскостное расстояние d_{002} и d_7 соответствует расстояниям между ароматическими щитами и алифатическими цепями, соответственно. Как выполнялось индицирование рефлексов? (к.х.н. М.Ю. Скрипкин)
11. Интенсивности каких именно колебаний анализировались в ИК-спектрах? Логично было бы брать несколько и сравнивать их. (к.х.н. М.Ю. Скрипкин)
12. На странице 13 сказано, что гипотетические молекулы асфальтенов, изображенные на рисунке 2, получены на основании данных о средней молекулярной массе, элементного анализа и данных ЯМР, но в тексте автореферата не раскрыто каким образом они были получены. (к.т.н. И.В. Пискунов)
13. На рисунке 5 изображены две трехкомпонентные фазовые диаграммы, остаточным компонентом которых являются гудрон или

висбрекинг-остаток. Для более репрезентативной картины следовало также рассмотреть диаграмму с тяжелой смолой пиролиза в качестве остаточного компонента, так как ее групповой углеводородный состав и асфальтены наиболее сильно отличаются от остальных. (к.т.н. И.В. Пискунов)

14. К недостаткам следует отнести отсутствие в автореферате данных о седиментационной устойчивости образцов (скорости и времени оседания, количестве образовавшегося осадка, устойчивости к расслоению) (в работе приводятся только расчетные данные построения кривых по методу Станкевича), и упоминание в описании рисунка 7 цветных кривых, которые просматриваются только в электронной версии авторферата, но бесполезны с распечатанной версией. (к.х.н. С.Д. Пожидаева)

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в соответствующей отрасли науки и наличием у них публикаций в сфере исследования, а также широкой известностью ведущей организации своими достижениями по теме исследования и способностью оценить научную и практическую значимость диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методология установления усредненных брутто-формул и гипотетических моделей асфальтенов по данным криоскопического определения средней молекулярной массы и элементных анализов;

предложены составы стабильных остаточных судовых топлив на базе асфальтенсодержащих нефтепродуктов;

доказано, что седиментационная устойчивость многокомпонентных углеводородных систем в зависимости от состава и структуры, содержащихся в них асфальтенов снижается в ряду: асфальт → гудрон → нефть → остаток висбрекинга → тяжелая смола пиролиза;

установлено, что седиментационная устойчивость топливной системы снижается с ростом ароматичности, снижением алифатичности и снижением соотношения Н:С асфальтенов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано влияние структурных характеристик асфальтенов различного генезиса на седиментационную устойчивость многокомпонентных углеводородных систем;

применительно к проблематике диссертации эффективно **использован** комплекс стандартизированных и исследовательских методов для анализа компонентов остаточных судовых топлив; физико-химические методы исследования асфальтенов (сканирующая электронная микроскопия, СНН-анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, ИК-Фурье спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, порошковая рентгеновская дифрактография, криоскопия);

изложены результаты исследования состава и структуры асфальтенов, выделенных из 9 нефтепродуктов (нефтей, гудронов, асфальта, висбрекинг-остатков, тяжелых смол пиролиза);

изучены основные факторы, влияющие на фазообразование в многокомпонентных топливных системах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны три метода прогнозирования седиментационной устойчивости многокомпонентных углеводородных систем (трехкомпонентные фазовые диаграммы стабильности, описание стабильности по методу критерия А.Б. Станкевича, прогнозирование стабильности остаточного судового топлива по усредненному групповому составу);

определены граничные условия седиментационной устойчивости асфальтенов в многокомпонентных углеводородных системах в

стандартизированных условиях осадкообразования, которые определяются компонентным и углеводородным составом топлива;

рекомендованы к промышленному внедрению составы стабильных низкосернистых остаточных судовых топлив;

представлены предложения дальнейшего совершенствования методов прогнозирования стабильности остаточных судовых топлив, а также рекомендации по использованию результатов, включая технико-экономическую оценку производства стабильного низкосернистого остаточного судового топлива из исследованных в диссертации компонентов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты экспериментальных работ получены с использованием поверенного оборудования Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов», центра коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета, ресурсного центра «Магнитно-резонансные методы исследования» научного парка Санкт-Петербургского государственного университета;

теория построена на известных, проверяемых данных, фактах, согласующихся с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации и смежным отраслям;

идея базируется на определении основных групповых и структурных характеристик компонентов судовых топлив и выявление их влияния на седиментационную устойчивость компаундированных углеводородных топлив методом классического физико-химического анализа;

использованы данные, полученные ранее по рассматриваемой тематике для сравнения их с авторскими данными;

установлено, что результаты экспериментальных исследований молекулярной массы, состава и структуры асфальтенов, полученные в данной работе, совпадают с результатами, полученными другими учеными, по тематике, близкой к исследованию;

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, представительные выборочные совокупности с обоснованием подбора объектов исследования.

Личный вклад соискателя состоит в: анализе отечественных и зарубежных источников литературы по теме исследования; в анализе физико-химических свойств компонентов остаточных судовых топлив по стандартизированным методикам; выделении асфальтенов из различных видов сырья; постановке и адаптации исследовательских методик к объектам исследования; в выполнении анализов по определению микроструктуры, средней молекулярной массы, элементному составу асфальтенов, групповому составу. Автором выполнена обработка и интерпретация результатов всех экспериментов. Проведены эксперименты для построения трехкомпонентных фазовых диаграмм седиментационной стабильности остаточных судовых топлив и выполнена интерпретация результатов; адаптирован метод А.Б. Станкевича для прогнозирования седиментационной стабильности остаточного судового топлива; исходные данные для разработки метода прогнозирования стабильности по усредненному групповому составу и интерпретация результатов.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

Соискатель Смышляева Ксения Игоревна ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию.

На заседании 29 июня 2023 года диссертационный совет принял решение присудить **Смышляевой К.И.** ученую степень кандидата технических наук за решение важной научно-практической задачи – разработка седиментационно устойчивых низкосернистых остаточных судовых топлив с использованием теории групповых растворов и методов классического физико-химического анализа, имеющей существенное значение для развития топливно-энергетического комплекса России.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 9 докторов наук (по научной специальности рассматриваемой диссертации), участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета

29.06.2023 г.



Карапетян
Кирилл Гарегинович

Герасимов
Андрей Михайлович