

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Салихова Ильфата Зилбировича на тему:

«Термодинамические основы поведения асфальтосмолопарафиновых соединений в процессе сверхкритической флюидной экстракции с пропан/бутановым экстрагентом»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы. В нефтяной промышленности России наблюдается ухудшение качества добываемого сырья из-за увеличения доли трудноизвлекаемых запасов и месторождений на поздних стадиях разработки. Одной из ключевых проблем является образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), которые снижают производительность скважин, засоряют трубопроводы и оборудование. Несмотря на существующие методы борьбы с АСПО (механические, термические, химические), проблема остается нерешенной, что требует поиска новых технологий, в том числе с применением сверхкритических флюидных (СКФ) сред.

СКФ-технологии обладают значительным потенциалом для решения задач нефтедобычи, включая очистку скважин от АСПО. Они обеспечивают высокую эффективность экстракции за счет уникальных свойств сверхкритических растворителей (низкая вязкость, высокая диффузионная способность). Однако их широкое внедрение сдерживается недостаточной изученностью фазовых равновесий в многокомпонентных системах, включающих углеводороды и СКФ-агенты.

Таким образом, разработка физико-химических основ процесса очистки скважин на основе СКФ-экстракции является актуальной задачей, способной повысить экономическую и экологическую эффективность нефтедобычи. Исследование соответствует приоритетным направлениям развития науки и технологий РФ, в частности, в области энергоэффективности и экологически безопасных технологий.

Краткая характеристика основного содержания диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка из 186 наименований и 3 приложений. Диссертация изложена на 169 страницах машинописного текста, включая 46 иллюстраций и 15 таблиц.

Во введении рассмотрено применения сверхкритических флюидных (СКФ) технологий, в частности пропана и бутана, для экстракции углеводородов из асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в нефтедобыче и нефтепереработке. В ней рассматриваются преимущества СКФ-сред, таких как высокая проникающая способность и экологичность, а также подчеркивается нехватка данных о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах углеводородов в СКФ-состоянии. Особое внимание уделено изучению термодинамических и кинетических аспектов экстракции АСПО, поскольку существующие методы борьбы с ними дороги, малоэффективны и экологически небезопасны. Работа направлена на поиск оптимальных режимов СКФ-экстракции, что делает её актуальной для развития современных "зелёных" технологий в нефтяной отрасли.

В первой главе рассмотрена проблема добычи тяжелых парафинистых нефтей и борьбы с образованием асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), которые снижают эффективность добычи и повреждают оборудование. Исследуется применение сверхкритической флюидной (СКФ) экстракционной технологии с использованием *n*-алканов как более экологичного и экономически выгодного метода переработки АСПО, а также рассматриваются вопросы фазовых равновесий в СКФ-системах, подчеркивая важность экспериментальных исследований, поскольку математические модели не всегда точны, особенно в околокритической области.

Во второй главе приводится описание экспериментальных методов и методик, использованных в работе, включая хроматографический анализ проб АСПО на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим и пламенно-ионизационным детекторами, определение компонентного состава АСПО по стандартным методикам (ГОСТ 11851-85), исследование фазовых равновесий в бинарных системах с использованием оптической ячейки высокого давления, а также изучение кинетики экстракции углеводородов из АСПО и измерение вязкости на реовискозиметре. Кроме того, представлены вычислительные методы, включая квантово-химические расчёты для анализа термодинамических характеристик реакций, а также критерии установления равновесных условий в экспериментах.

В третьей главе приведены исследования термодинамических и теплофизических свойств систем, участвующих в процессе сверхкритической флюидной (СКФ) экстракции асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), включая экспериментальное изучение фазовых равновесий в бинарных системах «CO₂ + *n*-тетрадекан», «пропан/бутан – *n*-тетрадекан», «пропан/бутан – гексадекан» и «пропан/бутан – бифенил» в широком диапазоне температур (313–453 К) и давлений (до 19 МПа), определение их критических параметров, а также анализ вязкости и плотности АСПО. Установлено, что все системы относятся к фазовому поведению первого типа по классификации ван Кониненбурга и Скотта, при этом пропан/бутановая смесь демонстрирует более высокую эффективность как экстрагент по сравнению с CO₂. Проведено сравнение точности уравнений состояния (Пенга-Робинсона и PC-SAFT), показавшее преимущество первого в описании околокритической области. Экспериментально выявлены линейная зависимость плотности АСПО от температуры и значительное снижение вязкости (в 4 раза) при нагреве от 333 до 385 К. Результаты главы подтверждают перспективность использования СКФ-технологий на основе пропан/бутановых смесей для переработки АСПО.

В четвертой главе результаты исследования процесса очистки скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) с использованием сверхкритического экстракционного процесса, где основное внимание уделено экспериментальному анализу эффективности различных экстрагентов, в частности пропан-бутановой смеси, в сравнении с другими растворителями (гексан, диоксид углерода), изучению влияния режимных параметров (давление, температура) на выход углеводородов, а также исследованию кинетики процесса, включая зависимость выхода углеводородов от времени и соотношения экстрагента и АСПО, что позволяет определить оптимальные условия для масштабирования технологии на реальные скважины и нефтепроводы.

В пятой главе изучены стадии окисления ациклических и циклических алканов, показано, что наличие метиленовой группы и стерического напряжения (на примере циклогексана) активизирует окисление, при этом первичные продукты - несвободные радикалы, а триплетные водородные комплексы с водородной связью. Обнаружено экзотермическое направление реакции - триплетная рекомбинация алкильных и гидропероксильных радикалов с образованием триплетных гидропероксидов (длина О–О связи 2.20–2.23 Å). Расчеты подтвердили, что разрыв С–Н связи алканов при взаимодействии с $^3\text{O}_2$ термодинамически невыгоден, что объясняет их низкую реакционную способность по сравнению с асфальтенами в условиях СКФ-экстракции.

Научная новизна и практическая значимость исследований.

Впервые определены критические параметры и диаграммы фазового равновесия в бинарных и тройных системах «пропан/бутан - н-тетрадекан», «пропан/бутан - н-гексадекан» и «пропан/бутан - бифенил» в широком диапазоне температур и давлений. Получены новые данные по вязкости и плотности АСПО, что важно для моделирования процессов экстракции. Доказана высокая эффективность СКФ-экстракции пропан/бутановой смесью по сравнению с традиционными методами (жидкостная экстракция гексаном, СК- CO_2). Проведены квантово-химические расчеты, объясняющие низкую реакционную способность алканов в условиях СКФ-экстракции. Предложен новый подход к очистке скважин, который может повысить эффективность нефтедобычи.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов. Экспериментальная часть исследования выполнена на сертифицированном оборудовании с применением стандартизированных методик. Условия контролировались с высокой точностью. Полученные данные по фазовым равновесиям и критическим параметрам согласуются с литературными источниками и моделями, а погрешности измерений не превышают 5,7%. Теоретическая часть основана на уравнениях состояния Пенга-Робинсона и PC-SAFT, показавших сходимость с экспериментом (отклонения $\leq 3\%$), а также на квантово-химических расчетах, валидированных по литературным данным. Результаты верифицированы через воспроизводимость экспериментов (три повторности), сравнение с альтернативными методами (СК- CO_2 , н-гексан) и согласование с рецензированными публикациями.

Соответствие паспорту специальности.

Диссертационное исследование Салихова И.З. соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по следующим пунктам: п. 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; п. 8. Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц.

Рекомендации по использованию результатов диссертации.

Для научно-исследовательских организаций: дальнейшие исследования фазовых равновесий; разработка математических моделей для масштабирования. Для образовательного процесса: включение в учебные программы современных методов борьбы с АСПО; создание лабораторных практикумов. Для нефтедобывающей отрасли: внедрение технологии очистки скважин;

разработка пилотных установок для СКФ-экстракции АСПО пропан/бутановой смесью; оптимизация рециклинга экстрагента. Для нефтеперерабатывающих предприятий: переработка АСПО-отходов; проектирование оборудования с учетом коррозионной стойкости. Перспективные направления: комбинированные технологии (СКФ + ультразвук); экологическая оценка углеродного следа; цифровизация процессов.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 9 статьях в российских и зарубежных рецензируемых научных журналах, индексируемых WoS, Scopus, BAK и представлены на 12 российских научных конференциях.

Диссертация представляет завершенное исследование, сочетающее фундаментальный подход с практической разработкой эффективной технологии для нефтедобывающей отрасли.

Автореферат и научные публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

При прочтении диссертации возникли следующие **замечания и дискуссионные вопросы**

1. Недостаточно обоснован выбор моделей Пенга-Робинсона и PC-SAFT, особенно в контексте их применимости к сложным смесям, таким как АСПО.

2. Описание методик измерений (например, вязкости и плотности) дано кратко, без детализации погрешностей и валидации методов.

3. Не указано, как учитывалось влияние примесей в реальных АСПО на результаты экспериментов.

4. В описании методики неясно, почему смесь выдерживают 30 минут. Это время подходит для всех смесей?

5. Результаты квантово-химического моделирования интересны, но их связь с практической частью работы слабо аргументирована. Неясно, как именно эти расчеты повлияли на выбор оптимальных параметров экстракции.

6. Кинетика показывает, как выход экстракта меняется со временем. На рисунках 4.5–4.8 диссертации, где описывается кинетика, следовало бы использовать зависимость именно от времени, а не от расхода использованного экстрагента.

7. Полученные кинетические зависимости полезны, но не хватает математической модели, описывающей процесс в динамике.

Высказанные замечания не являются принципиальными и не влияют на общую **положительную оценку диссертации.**

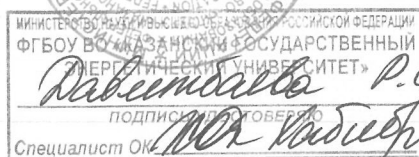
По актуальности темы, научной новизне, достоверности полученных экспериментальных результатов, обоснованности выводов и практической ценности диссертационная работа Салихова Ильфата Зилбировича на тему «Термодинамические основы поведения асфальтосмолопарафиновых соединений в процессе сверхкритической флюидной экстракции с пропан/бутановым экстрагентом» представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой решена важная задача физической химии по установлению термодинамических характеристик бинарных и тройных систем применительно к вышеназванному процессу.

Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор Салихов Ильфат Зилбирович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия),
заведующий кафедрой материаловедение и технология материалов
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Казанский государственный энергетический университет»,
Давлетбаев Руслан Сагитович

Почтовый адрес: 420095, Республика Татарстан, г. Казань, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет» (ФГБОУ ВО «КГЭУ»), ул. Красносельская, 51. тел.+7 (843) 519-43-22, e-mail: darus@rambler.ru

Я, Давлетбаев Руслан Сагитович, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела И.З. Салихова.



Давлетбаев Руслан Сагитович

Вход. № 05-8414
«15» 05 2025 г.
подпись