

УТВЕРЖДАЮ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук
доктор химических наук,



Киселев М.Г.

2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии
растворов им. Г.А. Крестова» Российской академии наук

на диссертацию **Салихова Ильфата Зилбировича**

*«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 ДИССЕРТАЦИИ

Сверхкритические флюидные технологии (СКФ) нашли свое применение в различных областях науки и промышленности. Наиболее распространенными соединениями, используемыми в СКФ являются диоксид углерода (CO_2) и вода (H_2O). Благодаря особенностям сверхкритических флюидов связанных с их дуальной природой, существует возможность эффективной реализации технологических процессов, включая: синтез высокочистых соединений, экстракцию, микронизацию, соосаждение, сушку и т.д. В данных процессах сверхкритический флюид может выступать в роли растворителя или антирастворителя, способного полностью удалиться из системы за счет простой декомпрессии. Однако потенциал СКФ технологий не ограничиваются указанными соединениями. Так для реализации промышленных задач

нефтехимии предпочтительными компонентами являются углеводороды и прежде всего *n*-алканы в СКФ состоянии.

В своей диссертационной работе **Салихов И.З.** сосредоточил внимание на актуальной проблеме исследования термодинамических основ и кинетических характеристик бинарных и тройных систем, участвующих в процессе растворения и экстракции углеводородов из асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). Образование АСПО является серьезной проблемой в процессах добычи парафинистых нефтей, а существующие на сегодняшний день методы ее решения являются дорогостоящими, малоэффективными и экологически не безопасными. В связи с этим, актуальность тематики диссертационной работы не вызывает сомнений, поскольку предполагаемые к получению результаты могут стать надежной основой для оптимизации технологических процессов нефтехимического производства.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Научная новизна диссертационной работы **Салихова И.З.** состоит в получении экспериментальных данных по фазовому равновесию, а также критическим параметрам ($T_{кр}$ и $P_{кр}$) для систем: «пропан/бутан – *n*-тетрадекан»; «пропан – *n*-гексадекан»; «пропан/бутан – *n*-гексадекан» и «пропан/бутан – бифенил». Кроме того, впервые представлены данные по динамической вязкости и плотности АСПО в диапазоне температур (330 – 403 К). Установлены зависимости плотности и вязкости от температуры. На основе полученных результатов фундаментального характера, предложена методика по экстракции углеводородов из АСПО с использованием различных экстрагентов в жидкофазном и сверхкритическом флюидном состояниях, которая имеет вполне конкретную практическую составляющую. В целом информация, полученная в ходе реализации диссертационной работы, ранее не была представлена в научных исследованиях и является незаменимой при создании эффективных промышленных протоколов нефтедобычи и сопутствующих процессов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

Полученные результаты обладают существенной теоретической ценностью, поскольку позволяют установить фундаментальные характеристики сложных бинарных и тройных систем, участвующих в процессах сверхкритической флюидной экстракции углеводородов из АСПО. В ходе исследования были определены ключевые параметры фазового равновесия, критические точки, динамическая вязкость, плотность и кинетические характеристики данных систем. Представленные результаты вносят значимый вклад в развитие теории растворов, расширяя современные представления о поведении многокомпонентных систем в экстремальных условиях. С точки зрения практической составляющей в работе предложена новая уникальная методика реализации процесса очистки скважин от АСПО, что позволяет решить актуальные прикладные проблемы нефтедобывающего сектора промышленности.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа **Салихова И.З.** состоит из введения, четырех 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** автор отмечает актуальность диссертационной работы и степень разработанности темы, формулирует цели и задачи, отмечает научную новизну полученных результатов, а также их теоретическую и практическую значимость. Кроме того, кратко аргументирована достоверность и обоснованность положений представленных в диссертационной работе и сами положения, выносимые на защиту. Представлены сведения об апробации полученных данных, личном вкладе автора, а также публикациях по теме диссертации.

В **первой главе** автор сосредоточил внимание на проблеме образования АСПО в оборудовании, используемом при нефтедобыче, что приводит к снижению показателя производительности системы и КПД насосных агрегатов. Обозначены основные причины образования АСПО, а также известные методы очистки скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений. Автор логично и

последовательно обозначает основные преимущества и недостатки известных методов, после чего делает акцент на использовании сверхкритических флюидных технологий в различных областях нефтехимической промышленности (включая очистку скважин), как одном из наиболее эффективных и универсальных подходов к решению целого ряда производственных задач. В данной главе весьма подробно рассмотрены особенности сверхкритического состояния вещества, дана характеристика критической точки из общих термодинамических соображений. Также отдельный акцент сделан на фазовом поведении бинарных систем, приведена информация о современной классификации, а также уравнениях состояния на такого рода систем. **Первая глава** диссертационной работы завершена краткими выводами, суммирующими основные рассматриваемые положения.

Во **второй главе** приведено описание экспериментальных установок для анализа образцов АСПО и определения компонентного состава. Отдельный пункт данной главы посвящен описанию установки для исследования фазового равновесия «жидкость-пар» бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления. Также представлена информация о вычислительных методиках, основанных на квантово-химических расчетах, выполненных в рамках теории функционала плотности.

В **третьей главе** приведены результаты диссертационной работы: приведен подробный состав углеводородной фазы АСПО, а также характеристики фазовых равновесий систем «CO₂ – н-тетрадекан», «пропан/бутан – н-тетрадекан», «пропан/бутан – н-гексадекан», «пропан/бутан – бифенил» в широком интервале температур и давлений. Кроме того представлены результаты экспериментального исследования вязкости и плотности АСПО.

В частности, автором установлены характеристики фазового равновесия и критических параметров смеси «CO₂ – н-тетрадекан»; исследована растворимость н-тетрадекана в сверхкритической смеси растворителей в пределах трех изотерм; приведены результаты исследования фазового равновесия систем «(0,527 пропан/0,473 бутан) – бифенил», и аналогично установлены параметры

критической точки. Вместе с тем, фазовое состояние бинарных и тройных систем описано с использованием уравнений состояния Пенга-Робинсона, при этом показано, что данный подход точнее определяет данные для жидкой фазы и околоскритическую область, нежели метод гравиметрического анализа проб жидкой и паровой фаз, отобранных из оптической кюветы в равновесных условиях. Таким образом, по результатам исследования характеристик фазовых равновесий указанных ранее систем установлено, что все характерно фазовое поведение первого типа.

Основываясь на этих результатах, был реализован сам процесс экстракции углеводородов из АСПО, результаты которого представлены в **главе четыре**. В качестве результатов автор приводит графики сравнения выхода углеводородов из АСПО в процессе экстракционного извлечения с использованием различных экстрагентов от масс экстрагента. Установлено, что эффективность СКФ экстракционного процесса с пропан/бутановым экстрагентом превосходит возможности: жидкостного экстракционного процесса с гексаном в 3 раза, жидкостной экстракции с пропан/бутановым экстрагентом в 2 раза и scCO_2 экстракционного процесса в 9 раз.

Наконец, в последней – **пятой главе** диссертационной работы, представлены результаты квантово-химических расчетов, направленных на исследование специфики некоторых элементарных актов триплетных реакционных систем, возникающей при первичной и последующих стадиях окислительного процесса с участием триплетной формы молекулярного кислорода и простейших алканов и циклоалканов. В ходе анализа результатов удалось установить, что радикальный разрыв C-H связи в ациклических и циклических алканах при взаимодействии с $^3\text{O}_2$ практически полностью термодинамически сдвинут в сторону исходного состояния реакционной системы. Этот факт объясняет крайне низкую реакционную способность предельных алканов по сравнению с асфальтовыми структурными фрагментами в условиях технологии СКФ экстракции тяжёлых нефтей и асфальтенов пропан-бутановой смесью.

В разделе **закключение** автор приводит ряд развернутых выводов отражающих основные результаты проведенной работы.

Автореферат диссертации в полной мере отражает структуру, полученные результаты и выводы, изложенный в диссертационной работе.

Практически значимые результаты диссертационной работы могут найти свое применение и быть использованы на передовых отечественных предприятиях, в специализацию которых входит добыча нефти и нефтепродуктов: ПАО «НК Роснефть», ПАО «Татнефть», ПАО «Лукойл», ПАО «Сургутнефтегаз» и др. Кроме того, результаты работы также могут найти применение в образовательных организациях при подготовке студентов по направлениям «Нефтегазовое дело – 21.03.01», «Прикладная геодезия – 21.05.01», «Физические процессы нефтегазового производства – 21.05.05 » и др., реализованных на базе ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» и т.д.

Достоверность полученных результатов подтверждается наличием у диссертанта высокоуровневых публикаций, что является прямым свидетельством проведения строгой экспертизы со стороны мирового научного сообщества. Список публикаций по теме диссертации включает 9 научных статей (из них 1 – Q₁ и 2 – Q₂). Кроме того, результаты работы **Салихова И.З.** представлены в рамках устных и стендовых докладов на конференциях различного уровня.

ЗАМЕЧАНИЯ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ:

Встречается не научный стиль некоторых формулировок. Например:

1) «делает отложения очень крепкими» [с.14] – термин «очень крепкими» неконкретен и бытовой;

2) « ... при нормальных обстоятельствах» [с. 41] – не понятно, что автор имеет ввиду под термином «нормальные обстоятельства»;

3) «Максимизации выхода углеводородов и очистки устья скважин... в значительной мере обусловлено...» [с.58] Выражение «в значительной мере» слишком оценочное: следует указать конкретные количественные показатели (например, доля извлечения в процентах);

4) «...что убедительно подтверждает предпосылки, изложенные выше» [с.108]. Формулировка «убедительно подтверждает» звучит скорее как риторическая увертюра;

5) «...по факту... формирующими некую непрерывную критическую кривую...» [с.132]. Требуется конкретизация и научной аргументации. Выражения «по факту» и «некая» не отражают научного стиля и размывают смысл.

Встречаются грамматические и орфографические ошибки. Например:

1) Несогласование в числе. «...преимуществом этих веществ является относительно низкие значения...» [с.6];

2) В тексте многократно встречается «не смотря» (раздельно), хотя по смыслу нужна единая конструкция «несмотря», а также «не безопасными» вместо «небезопасными» (одно слово) [с. 7, с. 110, с. 124];

3) Нарушение формы прилагательного/причастия в выражении «результаты диссертационный работы» [с.11]. А также, неверное склонение в словосочетаниях: «...должна выполняться условия» [с. 33], «в котором производная ... равен нуль» [с. 34], «в критической точке должна соблюдаться условия» [стр. 34], «...определяются поведением критических линий ... и параметр Кричевского ...» [с. 35], «... охарактеризовано параметром Кричевского, равным производной ... рассчитаны в критической точке» [с. 35].

Некоторые опечатки:

1) В разделе 3.1 диссертационной работы [с. 51], автор ссылается на таблицу 2.1, которая отсутствует в предоставленном варианте диссертации;

2) Ошибочные символы в словосочетании «В 2018 году организация «Татнефть».

3) Автор использует различные знаки разделения порядков("." или ","), как например на странице 24 «2.831% масс. ...43,6°C»;

4) На странице 25, в словосочетании «... и температуре120-130 С» пропущен пробел;

5) В большинстве случаев для обозначения температуры автор использует символ «Т», однако на странице 26 использован символ «t».

Вместе с тем к работе имеется ряд вопросов и замечаний рекомендательного характера:

1) В тексте диссертации ограниченность рассмотрения уравнений состояния. В частности, используются только уравнения состояния Пенга-Робинсона и SAFT. Почему не проверялись другие уравнения (например, GERG 2004/2008, cubic plus association - CPA)? В тексте указывается, что PC-SAFT иногда занижает или завышает давление насыщения, а E-PPR78 ближе к эксперименту. Нужно ли более тонко калибровать SAFT-параметры под тяжелые углеводородные системы? Отмечено, что у Пенга–Робинсона «точнее оценивает данные фазового равновесия «жидкость – пар» и околоскритическую область» [с. 132]. Однако нет обсуждения, как подбирались параметры взаимодействия, особенно если речь идет о пропан/бутановой смеси и тяжелых компонентах.

2) Пропановая деасфальтизация известна давно. В чем конкретно новизна? В диапазоне температур/давлений? В составах? Или в кинетике?

3) В реальных условиях в стволе скважины, а также в поверхностном оборудовании почти всегда присутствует вода. Как наличие воды и других

примесей влияет на фазовые равновесия и эффективность сверхкритической экстракции пропан/бутановой смесью?

4) Как контролировалось время достижения равновесия в ячейке, особенно если система содержит высокомолекулярные компоненты?

5) Применение функционала B3LYP оправдано популярностью скорости, однако для корректного описания слабо связанных комплексов (водородные связи, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, триплетные состояния) используют дисперсионно-согласованные функционалы (например, B3LYP-D3(BJ), M06-2X и пр.). Неясно, были ли проведены расчеты альтернативными методами.

Указанные замечания не умаляют общего положительного впечатления от представленной диссертационной работы.

СООТВЕТСТВИЕ ПАСПОРТУ СПЕЦИАЛЬНОСТИ

Данное диссертационное исследование 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из всего вышесказанного, диссертация **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, является завершенным научным исследованием, результаты которой обеспечивают решение задачи физической химии – установления

фундаментальных характеристик сложных бинарных и тройных систем, участвующих в процессах сверхкритической флюидной экстракции углеводородов из АСПО, и направленной на решение актуальной проблемы в области нефтедобычи, нефтепереработки и нефтехимии.

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов диссертационная работа **Салихова Ильфата Зилбировича** соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Президента РФ от 24.09.2013 г. № 824 в действующей редакции, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – **Салихов Ильфат Зилбирович** – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

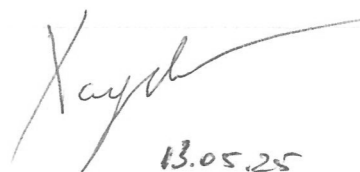
Отзыв ведущей организации заслушан и утвержден на заседании лаборатории ЯМР-спектроскопии растворов и флюидов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (протокол № 2 от «13» мая 2025 г.)

Отзыв подготовил

Доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией НИО 1

Ходов Илья Анатольевич

Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова Российской академии наук


13.05.25

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии Адрес: 153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

Тел. 8 (4932) 33-62-59

e-mail: adm@isc-ras.ru

Вход. № 05-8424
« 19 » 05 2025 г.
подпись 

