

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 диссертационной работы

За последние десятилетия значительно увеличилось внимание к суб- и сверхкритическим флюидным средам как к ключевому направлению в реализации принципов «зеленой химии». Сверхкритические флюидные (СКФ) среды отличаются отсутствием границы раздела фаз и поверхностного натяжения. Это обеспечивает их высокую проникающую способность в пористые структуры и открывает широкие перспективы для переработки твердых матриц в различных технологических приложениях.

В данный момент в мире активно развиваются СКФ технологии, преимущественно используя две среды в сверхкритическом состоянии: CO_2 и H_2O . Однако, в задачах, связанных с добычей, переработкой и химией нефти, предпочтение отдается углеводородам, особенно *n*-алканам, в их сверхкритическом состоянии.

Пропан и бутан, являясь близкими по составу к нефти углеводородами, производятся в основном из попутных нефтяных газов. Их важным преимуществом являются относительно низкие критические параметры, особенно давление ($P_{\text{кр}} \approx 4$ МПа).

Одним из наиболее перспективных направлений для внедрения СКФ-технологий является нефтяная отрасль. В рамках диссертационной работы Салихова И.З. исследованы термодинамические и кинетические аспекты процесса растворения и экстракции углеводородов из асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) с использованием *n*-алканов, таких как пропан и бутан, в качестве СКФ экстрагентов и растворителей.

При добыче парафинистых нефтей образование АСПО представляет серьезную проблему. Существующие методы борьбы с этими отложениями остаются дорогими, малоэффективными и небезопасными для окружающей среды. Поэтому установление термодинамических характеристик систем, участвующих в СКФ экстракции углеводородов из АСПО, и определение оптимальных условий их реализации являются крайне актуальными.

Основное содержание работы

Диссертационная работа Салихова И.З. состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложения.

Во введении диссертации содержатся следующие обязательные структурные пункты: актуальность темы; степень разработанности темы; цель и задачи; научная новизна; теоретическая и практическая значимость; положения, выносимые на защиту; апробация результатов исследований.

Первая глава посвящена литературному обзору сверхкритических флюидных сред в задаче утилизации, разделения и выделения углеводородов, анализу существующих методов очистки скважин от асфальтосмолопарафинистых отложений, представлены методы исследования равновесия «жидкость-пар» в докритической области и в сверхкритической области параметров состояния, а также уравнениям состояния для бинарных смесей.

Во второй главе подробно представлены экспериментальные установки и методики проведения экспериментов, а также методы анализа полученных результатов.

Результаты исследования термодинамических и теплофизических свойств систем, участвующих в процессе СКФ экстракции АСПО, представлены в третьей главе. Подробно описаны результаты исследования характеристик фазовых равновесий систем «CO₂ + н-тетрадекан», «пропан/бутан - н-тетрадекан», «пропан/бутан - гексадекан», «пропан/бутан - бифенил» в широком интервале температур и давлений.

Результаты экспериментального исследования экстракции углеводородов из АСПО с использованием различных экстрагентов, а также кинетики процесса СК пропан/бутановой экстракции углеводородов из АСПО обсуждены в четвертой главе.

В пятой главе показаны квантово-химические исследования элементарных актов, характерных для сверхкритической флюидной экстракции АСПО пропан-бутановой смесью.

Научная новизна полученных результатов

В диссертационной работе Салихова И.З. впервые были получены экспериментальные данные по термодинамическим и теплофизическим свойствам систем, участвующих в процессе СКФ экстракции АСПО. Среди этих результатов особо стоит отметить:

1. Получены новые экспериментальные данные по фазовому равновесию систем: «CO₂ – н-тетрадекан» в диапазоне температур (313 – 353) К и в интервале давлений (3,8 –

19,0) МПа; «пропан/бутан – н-тетрадекан» в диапазоне температур (413,15 – 453,15) К и в интервале давлений (0,9 – 6,6) МПа; «пропан – н-гексадекан» на изотерме 403,15 К и в интервале давлений (1,12 – 6,19) МПа; пропан/бутан – н-гексадекан» в диапазоне температур (403,15 – 443,15) К и в интервале давлений (1,22- 6,31) МПа; «пропан/бутан - бифенил» в диапазоне температур (403,15 – 443,15) К и в интервале давлений (0,87- 6,65) МПа. Установлены критические параметры этих систем ($T_{кр}$ и $P_{кр}$) и тип диаграммы фазового равновесия.

2. Определены оптимальные термодинамические параметры осуществления процесса СКФ экстракции углеводородов из АСПО с пропан-бутановым экстрагентом.

3. С использованием квантово-химических методов установлены механизмы первичных стадий окисления некоторых алканов триплетным молекулярным кислородом.

Теоретическая и практическая значимость работы

Экспериментальные и теоретические данные по фазовому равновесию, критическим параметрам, динамической вязкости, плотности и кинетическим характеристикам систем, участвующих в процессах СКФ экстракции углеводородов из АСПО с пропан/бутановым растворителем вносят существенный вклад в физическую химию. Выше отмеченные данные, в сочетании с результатами осуществления самого процесса экстракции АСПО, необходимы на этапах моделирования, оптимизации и масштабирования разрабатываемой инновационной технологии.

Достоверность полученных результатов

Достоверность и обоснованность результатов, полученных в ходе диссертационного исследования, обеспечиваются рядом факторов:

1. Исследование основывается на строгом соблюдении фундаментальных законов, таких как законы термодинамики и тепло- и массообмена.

2. В работе использованы общепринятые методы экспериментальных исследований. Полученные экспериментальные данные Салихова И.З. согласуются с существующими литературными данными.

3. Важным аспектом исследования является тщательная оценка неопределенности измерений. Оценка неопределенности позволяет оценить степень точности и надежности полученных данных.

4. Для проведения измерений использовалась современная аттестованная измерительная аппаратура.

Таким образом, комплексный подход к проведению диссертационного исследования, включающий теоретическую обоснованность, проверенные методы, согласованность с литературой, оценку неопределенности и использование современного оборудования обеспечивает высокую степень достоверности и обоснованности его результатов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях, соответствующих тематике искомой специальности.

По результатам исследований опубликованы 9 статей (из них одна в журналах первого и две в журналах второго квартилей) в рецензируемых российских и международных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 11 тезисов докладов на конференциях российского и международного уровня.

Автореферат диссертации в полном объеме соответствует содержанию диссертационной работы.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Полученные результаты диссертационной работы Салихова И.З. могут быть рекомендованы в качестве базы данных по фазовым равновесиям бинарных систем, а также как готовая технология для внедрения в нефтедобывающие компании. Материалы диссертации могут быть использованы учебными заведениями при преподавании студентам профильных специальностей.

Соответствие паспорту специальности

Содержание диссертации соответствует паспорту научной 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.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. В диссертации приводится фраза: «Улучшение результативности процесса экстракции в контексте максимизации выхода углеводородов и очистки устья нефтяных скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений в значительной мере обусловлено исследованием свойств фазового равновесия систем, включающих извлекаемую компоненту (парафин) и экстрагент», но при этом не раскрывается ее смысл. Как знания о фазовом равновесии улучшает результативность процесса?

2. Вопросы по методике исследования фазового равновесия:

- какие критерии применялись для установления факта достижения равновесия фаз в ячейке?
- всегда ли достаточно время выдержки 30-40 минут? Не зависит от термодинамических параметров?
- чем обусловлен выбор температуры охлаждения пробоотборника 294 К?

3. Диаграммы фазового равновесия для всех систем стоило бы привести в едином виде. Например, рис. 3. в автореферате почему-то приведен с заменой осей координат.

4. Несмотря на то, что в профильной литературе применяются термины «асфальтосмолопарафиновые соединения» и «асфальтосмолопарафиновые отложения», стоило бы в работе придерживаться какого-либо одного из них.

5. В диссертации не приводится обоснование выбора функционала плотности V3LYP.

6. В работе не приводится содержание воды в образце АСПО. Как влияет содержание воды на процесс СКФ экстракции?

7. Диссертантом установлены оптимальные параметры осуществления процесса сверхкритической флюидной экстракции углеводородов из АСПО пропан/бутановым экстрагентом. Позволяют ли эти параметры (особенно давление) реализовать технологию применительно к реальным скважинам?

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Выполненное исследование указывает на высокий профессиональный уровень соискателя.

Заключение

Диссертационная работа Салихова Ильфата Зилбировича на тему «Термодинамические основы поведения асфальтосмолопарафиновых соединений в процессе сверхкритической флюидной экстракции с пропан/бутановым экстрагентом», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему и

полностью соответствует требованиям п. 9, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук согласно «Положению о присуждении ученых степеней» (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции). В ней решена важная задача физической химии по установлению термодинамических основ процесса сверхкритической флюидной экстракции углеводов из асфальтосмолопарафиновых отложений. Считаю, что автор диссертации Салихов Ильфат Зилбирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Согласен на обработку моих персональных данных и размещения моего отзыва на диссертацию на сайте ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Кандидат химических наук (02.00.04 –
Физическая химия), доцент, директор
технологического парка «Малотоннажные
химические технологии» ФГАОУ ВО
«Казанский (Приволжский) федеральный
университет»

Варфоломеев Михаил
Алексеевич

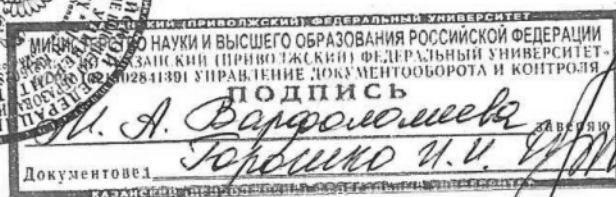
7.05.25

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

Телефон: +79600448384

Адрес электронной почты: mikhail.varfolomeev@kpfu.ru



Вход. № 05-8423
«19» 05 2025 г.
подпись