

Заключение диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук аттестационное дело № _____ решение диссертационного совета от 03.06.2025 г. № 6

О присуждении Салихову Ильфату Зилбировичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Термодинамические основы поведения асфальтосмолопарафиновых соединений в процессе сверхкритической флюидной экстракции с пропан/бутановым экстрагентом» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 25.03.2025 г. (протокол заседания № 4) диссертационным советом 24.2.312.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68; совет утвержден приказом Рособрнадзора от 18.01.2008 г. № 1–50 (приказом Минобрнауки России № 714/нк от 02.11.2012 г. диссертационный совет 24.2.312.01, созданный на базе ФГБОУ ВО «КНИТУ», признан соответствующим действующим требованиям «Положения о совете...», приказом Минобрнауки России № 561/нк от 03.06.2021 г. диссертационному совету 24.2.312.01 установлены полномочия по защитах диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на срок действия номенклатуры научных специальностей).

Соискатель Салихов Ильфат Зилбирович, 21.07.1978 года рождения, в 2018 г. окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет». В 2023 г. окончил аспирантуру очной формы обучения на кафедре теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВО «КНИТУ», Минобрнауки России. В настоящий момент работает в должности заместителя генерального директора АО «Татнефтехиминвест-холдинг» Республики Татарстан.

Диссертация выполнена на кафедре теоретических основ теплотехники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего

образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор технических наук, доцент, Хайрутдинов Венер Фаилевич, и.о. заведующего кафедрой теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Официальные оппоненты:

– **Давлетбаев Руслан Сагитович**, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», кафедра материаловедения и технологии материалов, заведующий кафедрой;

– **Варфоломеев Михаил Алексеевич**, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», технологический парк «Малотоннажные химические технологии», директор, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН), в своем положительном отзыве, подписанном доктором физико-математических наук, заведующим лабораторией ЯМР-спектроскопии растворов и флюидов научно-исследовательского отдела I «Развитие подходов и методов физической химии в исследовании многокомпонентных супрамолекулярных, молекулярных и ион-молекулярных систем как перспективных материалов» Ходовым Ильей Анатольевичем, указала, что полученные Салиховым И.З. результаты обладают существенной теоретической ценностью, поскольку позволяют установить фундаментальные характеристики сложных бинарных и тройных систем, участвующих в процессах сверхкритической флюидной экстракции углеводородов из асфальтосмолопарафиновых отложений (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. В заключении отзыва делается вывод, что диссертация 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 по специальности 1.4.4. Физическая химия, является завершенным научным исследованием, результаты которого 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», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Салихов Ильфат Зилбирович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 20 опубликованных работ, все по теме диссертации, в том числе: 5 статей (объемом 46 страниц) в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по группе научных специальностей 1.4. Химические науки, 4 статьи (объемом 34 страницы) в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по другим группам научных специальностей, и 11 тезисов докладов на конференциях различного уровня. Авторский вклад соискателя составляет около 80 %.

Наиболее значимые работы соискателя:

1. Khairutdinov, V.F. VLE measurements of biphenyl in supercritical binary mixture of (0.527propane/0.473n-butane) / V.F. Khairutdinov, I.S. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, F.M. Gumerov, **I.Z. Salikhov**, I.M. Abdulagatov // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – V. 342. – Id.117541. – DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117541 (*Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. «Об утверждении правил формирования перечня рецензируемых научных изданий...» с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; уровень в «белом списке» – 1; согласно международной классификации – Q1; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 – K1*);

2. Хайрутдинов, В.Ф. Очистка устья нефтяных скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений с использованием сверхкритической пропан/бутановой смеси / В.Ф. Хайрутдинов, **И.З. Салихов**, Ф.М. Гумеров, Л.Ю. Яруллин, М.И. Фарахов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2021. – Т. 16, № 2. – С. 51-56. – DOI 10.34984/SCFTP.2021.16.2.006 [Khairutdinov, V.F. Oil

Wellhead Cleaning from Asphaltene-Resin-Paraffin Deposits Using a Supercritical Propan/Burane Mixture / V.F. Khairutdinov, **I.Z. Salikhov**, F.M. Gumerov, L.Yu. Yarullin, M.I. Farakhov // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2021. – V. 15. – N. 8. – P. 1296–1298. – DOI: 10.1134/S1990793121080121] (*№922 из Перечня изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, по состоянию на 31.03.2021 г.; уровень в «белом списке» – 2; согласно международной классификации – Q3; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 – K1*);

3. Khairutdinov, V.F. VLE property measurements and PC-SAFT/ CP- PC-SAFT/ E-PPR78 modeling of the CO₂ + n-tetradecane mixture / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, I.Sh. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, **I.Z. Salikhov**, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov // Fluid Phase Equilibria. 2023. –V. 564. – Id.113615. – DOI: 10.1016/j.fluid.2022.113615 (*Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. «Об утверждении правил формирования перечня рецензируемых научных изданий...» с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; уровень в «белом списке» – 2; согласно международной классификации – Q2; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 – K1*).

На автореферат диссертации поступили отзывы от: доктора химических наук, заместителя директора по науке ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН **Бермещова М.В.** и кандидата химических наук, научного сотрудника Лаборатории №10 «Кремнийорганические и углеводородные циклические соединения» того же учреждения **Моронцева А.А.**; доктора физико-математических наук, заместителя директора по научной работе ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН **Брункова П.Н.**; доктора химических наук, профессора, профессора кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» **Бухаркиной Т.В.**; доктора химических наук, доцента, ведущего научного сотрудника кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» **Егазьянца С.В.**; доктора химических наук, заведующего сектором №4 «Глубокая переработка углеводородсодержащего сырья» ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН **Кадиева Х.М.**; доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой технологии нефти, газа и углеродных материалов ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» **Кемалова А.Ф.**; кандидата химических

наук, старшего научного сотрудника лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН **Скачкова В.М.**; кандидата химических наук, доцента, доцента кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» **Степачёвой А.А.**

Все отзывы **положительные**. Имеются вопросы и замечания: 1. Из автореферата не понятна методика исследования фазового равновесия (**Бермешев М.В., Моронцев А.А.**); 1. Существует метод очистки скважин посредством термического воздействия на отложения за счёт экзотермической химической реакции при растворении загружаемого в скважину снаряда. Возможно ли провести сравнение эффективности предлагаемого в диссертации подхода с данным методом? 2. Каким образом предлагается создавать сверхкритические условия с контролируемыми РТ-параметрами внутри скважины, и требуется ли поправка на изменение свободного объёма при растворении АСПО в ней? 3. В рамках работы были получены диаграммы с включением какого-либо одного из компонентов АСПО. Предпринимались ли соискателем попытки построения аналогичных диаграмм с участием ряда компонентов АСПО в соотношении, приближенном к практике? 4. Не совсем понятными остались обозначения на рисунках 1-5 и их нижние индексы, а также причина изменения координат на рисунке 3. Также по ходу текста встречаются незначительные опечатки и вольности при записи погрешностей (например, $403 \pm 0,15$ К или $6,401 \pm 0,03$ МПа) (**Брунков П.Н.**); 1. При выборе модели равновесия надо оценивать качество модели фазового равновесия не «на глаз» (стр. 7-8), а количественно. В других случаях автор вполне грамотно проводит такую количественную оценку, непонятно, почему в этом случае оценка чисто качественная; 2. То, что автор называет кинетикой, ею не является. Кинетика обязательно включает временной параметр, а то, что представлено на рис. 11, это равновесные характеристики (термодинамика); 3. Раздел по окислению очень интересен, но связь этого материала с основным исследованием выглядит очень опосредованной. Может быть, в диссертации это изложено более подробно? (**Бухаркина Т.В.**); 1. В автореферате довольно коротко приведены данные по неопределенности экспериментальных данных, а в части экстракции АСПО, они отсутствуют вовсе; 2. Некоторые диаграммы сильно сжаты (рисунок 2) и практически нечитаемые. На рисунке 3 имеются фотографии оптической ячейки, но ее в автореферате, к сожалению, совершенно не видно. И в целом, построение диаграмм не выдержано в одном стиле. (**Егазьянц С.В.**); 1. Почему в качестве объекта исследования выбран только образец АСПО Оренбургского нефтяного месторождения? Насколько полученные результаты применимы к АСПО месторождений более тяжелых нефтей с более высоким содержанием асфальтенов и

смог? 2. Температура в экспериментальных и теоретических исследованиях в автореферате приведены в градусах Кельвина, а почему на рисунках 9 и 10 в градусах Цельсия? (Кадиев Х.М.); 1. В автореферате имеются некоторые стилистические ошибки. В частности, на стр.1 «... методов борьбы с АСПО отложениями...» является повторением, так как в аббревиатуре АСПО уже имеется слово «отложения». На стр. 10 имеется несогласование падежей «Основываясь на эти результаты», а также повторение слова «результаты» в одном предложении. На стр. 13 выражение «... может явиться...» некорректно; 2. Во введении в разделе «Структура и объем диссертации» указано, что диссертация содержит четыре главы, тогда как в разделе «Основное содержание работы» приведено описание пяти глав; 3. Во введении указано, что пропан и бутан имеют преимущества перед другими экстрагентами в первую очередь за счет низких значений $P_{кр}$. Почему при этом не упоминается низкое значение $T_{кр}$ (особенно по сравнению с СК водой)? 4. Были ли проведены исследования фазового равновесия в системах алкан-пропан/бутановая смесь при других соотношениях компонентов экстрагента? 5. На рис. 10 отчетливо видно, что максимальный выход экстракта АСПО наблюдается при 125°C. Достигается ли при данной температуре сверхкритическое состояние системы? 6. В автореферате практически отсутствует обсуждение результатов исследования кинетики экстракции АСПО (Рис. 11). Какие зависимости были получены? Какие выводы сделаны при изучении? (Степачёва А.А.).

Выбор официальных оппонентов проводился из числа специалистов, компетентных в вопросах физической химии и химической термодинамики, а также моделирования структуры и динамики молекулярных жидкостей и растворов при нормальных и сверхкритических условиях состояния; обосновывался их публикационной активностью в этой области и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости данного диссертационного исследования.

Ведущая организация (ИХР РАН), в частности, лаборатория ЯМР-спектроскопии растворов и флюидов научно-исследовательского отдела 1 «Развитие подходов и методов физической химии в исследовании многокомпонентных супрамолекулярных, молекулярных и ион-молекулярных систем как перспективных материалов», на заседании которой обсуждался отзыв на диссертацию Салихова И.З., широко известна своими успехами в области получения новых знаний о физико-химических процессах формирования структуры растворов для прогнозирования поведения жидкофазных и флюидных систем под влиянием факторов внешнего воздействия; развития теории растворов и модельных подходов к описанию жидкофазных систем на основе использования методов компьютерной химии и

экспериментальных исследований различных свойств многокомпонентных систем в широком диапазоне параметров состояния, включая сверхкритические; установления закономерностей влияния структуры соединений на их термодинамические свойства в многокомпонентных растворах, вносящих вклад в изучение механизма межмолекулярных взаимодействий; выявления роли сольвофобных эффектов на физико-химические параметры жидкофазных систем в широком интервале давлений, температур; установления структурного состояния жидкофазных и флюидных систем на основе современной методологии исследований в области структурной химии. По этим направлениям сотрудниками указанного подразделения опубликовано большое количество статей в таких журналах, как, например, Fluid Phase Equilibria, Journal of Molecular Liquids, Journal of Physical Chemistry Letters, Химическая физика (Russian Journal of Physical Chemistry B) и др., материалы неоднократно докладывались на международных и всероссийских конференциях.

Диссертационный совет 24.2.312.01 отмечает, что наиболее существенные результаты, полученные лично соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:

– *установлены* характеристики фазовых равновесий систем «CO₂ – н-тетрадекан», «пропан/бутан – н-тетрадекан», «пропан/бутан – н-гексадекан», «пропан/бутан – бифенил» в широком интервале температур и давлений и *показано*, что эти системы описываются фазовым поведением I типа с непрерывной критической кривой между компонентами системы;

– *доказано*, что уравнение состояния Пенга-Робинсона для исследованных систем точнее оценивает фазовое равновесие «жидкость – пар» и околокритическую область по сравнению с уравнением состояния PC-SAFT на основе статистической теории ассоциированных жидкостей;

– *определены* значения критических термодинамических параметров (P_{кр.} и T_{кр.}) для систем «CO₂ – н-тетрадекан», «пропан/бутан – н-тетрадекан», «пропан/бутан – н-гексадекан», «пропан/бутан – бифенил»;

– *найжены* оптимальные термодинамические условия процесса экстракции углеводородов из асфальтосмолопарафиновых смесей с использованием различных экстрагентов в жидкофазном и сверхкритическом флюидном состояниях и *установлена* специфика выхода углеводородов из АСПО;

– *выявлена* крайне низкая реакционная способность предельных алканов по сравнению с асфальтовыми структурными фрагментами в условиях технологии

сверхкритической флюидной экстракции тяжёлых нефтей и асфальтенов пропан-бутановой смесью.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

– *получены* экспериментальные и теоретические данные по термодинамическим характеристикам бинарных и тройных систем, участвующих в процессе растворения и экстракции углеводородов из асфальтосмолопарафиновых отложений с пропан/бутановым экстрагентом в сверхкритическом состоянии, которые формируют профильный сегмент общей базы данных в области физической химии;

– *установлены* оптимальные термодинамические условия процесса экстракции углеводородов из асфальтосмолопарафиновых отложений с использованием различных экстрагентов в жидкофазном и сверхкритическом флюидном состояниях, представляющие интерес для усовершенствования имеющихся и разработки новых эффективных методов извлечения углеводородов из нефти и нефтяных отходов;

– *проведены* квантово-химические расчеты, проясняющие представления об окислительных стадиях интенсификации технологических процессов сверхкритической флюидной экстракции с участием кислорода.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что разработана эффективная и экологически безопасная методика по очистке скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– использование современных методов исследования теплофизических свойств веществ и материалов;

– проведение измерений физико-химических характеристик на поверенном оборудовании;

– согласованность полученных результатов с литературными экспериментальными данными.

Все это подтверждает **достоверность** и **обоснованность** полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

Личный вклад соискателя состоит в том, что в диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии. Салихов Ильфат Зилбирович был основным участником при планировании стратегии и реализации экспериментальных исследований, выполнял анализ полученных результатов и готовил материалы к публикации.

По своему содержанию **диссертация 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 диссертационного исследования. Материалы диссертации могут быть использованы научными организациями и учебными заведениями, работающими в области физической химии, моделирования структуры и динамики молекулярных жидкостей и растворов при нормальных и сверхкритических условиях, а также нефтехимии: ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН, ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», ФГБУН Институт элементо-органических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ», ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, ФГБУН Институт проблем нефти и газа РАН, ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН и другие.

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний, но возникло замечание дискуссионного характера о правильном варианте названия АСПО: асфальтосмолопарафиновые или асфальтеносмолопарафиновые отложения; соискатель привел собственную аргументацию, а также ответил на вопросы, задаваемые ему во время заседания.

Диссертационным советом 24.2.312.01 сделан вывод, что рассматриваемая диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции).

На заседании 03.06.2025 г. диссертационный совет 24.2.312.01 принял решение: за установление физико-химических закономерностей фазового поведения сложных бинарных и тройных систем, участвующих в процессах сверхкритической флюидной

экстракции углеводородов из асфальтосмолопарафиновых смесей, а также получение данных, расширяющих представления о поведении многокомпонентных систем в экстремальных условиях, что вносит существенный вклад в развитие теории растворов, присудить Салихову Ильфату Зилбировичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет 24.2.312.01 в количестве 18 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета



В.П. Барабанов

Ученый секретарь
диссертационного совета



Е.В. Николаева

03.06.2025 г.