

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

(РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина)

119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 65, корп. 1, телефон: (499) 507-88-88 (многоканальный)
ОКПО 02066612; ОГРН 1027739073845; ИНН/КПП 7736093127/773601001
E-mail: com@gubkin.ru; <http://www.gubkin.ru>



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
К.С.Н., доцент

П. К. Калашников

13» ноября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу «Термодинамические основы процессов диспергирования и экстракции с использованием сверхкритических флюидных сред» Хабриева Ильнара Шамилевича, представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия»

Общая характеристика работы и ее актуальность

Представленная диссертационная работа Хабриева Ильнара Шамилевича посвящена решению актуальной фундаментальной и прикладной проблемы современной физической химии и химической технологии - установлению термодинамических и теплофизических основ высокоэффективных процессов, протекающих с участием сверхкритических флюидных (СКФ) сред. Исследование направлено на решение двух ключевых задач: разработку научных основ экстракции углеводородов из асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) и создание методов диспергирования полимерных смесей с использованием СКФ-технологий.

Актуальность темы не вызывает сомнений и подтверждается несколькими взаимосвязанными аспектами. Во-первых, СКФ-технологии продолжают оставаться областью интенсивных международных исследований в связи с их уникальными свойствами и широкими возможностями применения в различных отраслях промышленности. Уникальные свойства сверхкритических флюидов, такие как высокая диффузионная способность, переменная плотность и растворяющая способность, делают их перспективными для создания инновационных

технологических процессов. Во-вторых, проблема очистки нефтепромыслового оборудования от АСПО представляет значительную экономическую проблему для нефтедобывающей отрасли, требующую разработки эффективных и экологически безопасных методов решения. Ежегодные потери от образования парафиновых отложений в нефтедобывающей промышленности оцениваются в миллиарды рублей, что делает разработку эффективных методов борьбы с АСПО чрезвычайно востребованной. В-третьих, создание новых полимерных материалов с заданными свойствами является перспективным направлением современного материаловедения, а использование СКФ-технологий открывает новые возможности для управления структурой и свойствами полимерных композитов. Работа Хабриева И.Ш. успешно объединяет эти три актуальных направления, предлагая комплексный научный подход к их решению на основе глубокого изучения термодинамических закономерностей.

Особую актуальность работе придает и тот факт, что в настоящее время наблюдается значительный прогресс в области создания оборудования для работы с сверхкритическими флюидами, однако эффективное использование этого оборудования сдерживается недостатком фундаментальных данных о термодинамических свойствах многокомпонентных систем в сверхкритической области. Проведенное исследование восполняет этот пробел, предоставляя необходимую информацию для проектирования и оптимизации промышленных процессов.

Научная новизна работы

Научная новизна работы является многогранной и проявляется на различных уровнях исследования:

1. В области экспериментальных исследований: впервые получен уникальный массив экспериментальных данных по фазовым равновесиям, теплофизическим и термодинамическим свойствам более 20 бинарных и тройных систем с участием СКФ (CO_2 , пропан, пропан-бутан) и различных органических соединений, включая углеводороды парафинового ряда (н-тетрадекан, н-трикозан, тетракозан), ароматические соединения (этилбензол, анилин, о-толуидин, пиридин), а также полимеры и их смеси. Особую ценность представляют данные, полученные вблизи критических точек, где традиционно наблюдается наибольший дефицит надежной экспериментальной информации. Проведена классификация исследованных систем по типам фазового поведения в соответствии с классификацией Скотта и Коненбурга, что имеет важное значение для прогнозирования поведения подобных систем.

2. В области теоретического описания: впервые для ряда систем проведены расчеты парциальных молярных свойств и микроструктурных параметров (размера кластера) вблизи критической точки на основе параметра Кричевского, что позволило получить принципиально новую информацию о межмолекулярных взаимодействиях в сверхкритической области. Установлено, что для всех изученных смесей параметр Кричевского

оказался отрицательным, что означает отрицательную расходимость парциальных молярных свойств смесей в критических точках растворителей. Это фундаментальное заключение углубляет понимание природы критических явлений в многокомпонентных системах.

3. В области прикладных разработок:

- впервые реализован и оптимизирован высокоэффективный процесс СКФ-экстракции для очистки от АСПО с использованием пропан-бутановой смеси, показавший 9-кратное превосходство над СК-СО₂ экстракцией и 3-кратное - над жидкостной экстракцией гексаном. Установлено, что эффективность процесса обусловлена принадлежностью системы «пропан/бутановая смесь — компонент АСПО» к первому типу фазового равновесия, характеризующемуся высокой взаимной растворимостью компонентов;

- впервые осуществлено успешное смешение ряда термодинамически несовместимых полимеров (ПВХ/ЛПЭВД, СЭВА/ПК, ПК/ПЭТФ, ПП/СКЭПТ и др.) методом SEDS, что привело к созданию композитов с принципиально новыми характеристиками - повышенной теплотой плавления (в среднем в 1,5 раза) и улучшенными физико-механическими свойствами. Это открывает новые перспективы для рециклинга полимерных отходов и создания материалов с заданными свойствами.

4. В области методологии: разработан и апробирован универсальный алгоритм подбора оптимального экстрагента/растворителя для СКФ-процессов, основанный на анализе фазовых диаграмм и критических параметров систем. Алгоритм позволяет целенаправленно выбирать рабочие среды для конкретных технологических задач, сокращая время и затраты на поиск оптимальных решений.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в существенном расширении фундаментальных знаний в области физической химии сверхкритических систем. Полученные данные вносят значительный вклад в понимание природы фазовых превращений и структурных изменений в суб- и сверхкритических флюидах на микроскопическом уровне. Разработанные и верифицированные методики описания фазовых равновесий с использованием уравнений состояния Пенга-Робинсона, PC-SAFT и CP-PC-SAFT представляют ценность для дальнейшего развития теоретических основ химической термодинамики.

Особого внимания заслуживает исследование критических аномалий в поведении теплофизических свойств систем вблизи критической точки СКФ смеси. Выявленные закономерности, такие как наличие характерных ветвей теплоемкости (восходящей и нисходящей), разделенных областью фазового перехода, а также постепенное исчезновение максимума теплоемкости при давлениях 7-9 МПа, вносят важный вклад в понимание поведения многокомпонентных систем в критической области.

Практическая ценность работы подтверждается конкретными результатами внедрения:

- результаты исследований процесса смешения полимеров внесены в базу данных ПАО «Казаньоргсинтез»;
- данные по термодинамическим свойствам систем, участвующих в процессе СКФ экстракции углеводородов из АСПО, интегрированы в базу данных ОАО «Тагнефтехиминвест-Холдинг»;
- разработанные технологические решения (процессы очистки от АСПО, метод получения полимерных композитов) защищены патентами и имеют высокий инновационный потенциал для создания ресурсосберегающих технологий в нефтедобывающей и химической отраслях;
- созданная база данных по фазовому равновесию в бинарных системах «пар-жидкость» (Свидетельство о государственной регистрации № 2025621810) представляет практический интерес для научных и проектных организаций.

Экономический эффект от внедрения разработанных технологий может быть значительным, учитывая масштабы проблем, связанных с образованием АСПО в нефтедобыче и переработкой полимерных отходов.

Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности

Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности является полным. Тематика, цели, задачи и методы исследования непосредственно относятся к области специальности 1.4.4. Физическая химия, в частности, к таким ее разделам как химическая термодинамика, макрокинетика, исследования фазовых равновесий и критических явлений, физическая химия растворов.

Проведенные исследования полностью соответствуют пунктам паспорта специальности:

- 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;
- в части п.7. Макрокинетика, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация;
- п.12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Глубокое изучение термодинамических свойств многокомпонентных систем в широком диапазоне параметров состояния, исследование критических явлений, анализ фазовых равновесий – все это составляет ядро физико-химических исследований и соответствует самым высоким стандартам специальности.

Обоснованность и достоверность результатов

Обоснованность и достоверность результатов подтверждается комплексом факторов:

Использованием современных аттестованных методик и оригинальной аппаратуры, защищенной патентами;

– многократной проверкой и воспроизводимостью экспериментальных данных;

– согласованностью результатов с фундаментальными законами термодинамики и тепло- массообмена;

– успешным описанием экспериментальных данных с помощью современных уравнений состояния;

– всесторонней апробацией результатов на 25 российских и международных конференциях;

– публикацией основных результатов в ведущих рецензируемых научных журналах.

Дополнительным свидетельством достоверности результатов является их внутренняя согласованность. Так, данные по фазовым равновесиям хорошо согласуются с результатами исследований теплофизических свойств, а критические параметры, определенные экспериментально, соответствуют расчетным значениям, полученным с помощью уравнений состояния. Неопределенность результатов исследований оценивается автором в пределах 1,5–7,9% для различных видов измерений, что является приемлемым для исследований в области высоких давлений.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, является высокой. Исследование выполнено с применением современного методологического аппарата, сочетающего разработку оригинальных экспериментальных методик, проведение широкого круга измерений и создание адекватных теоретических моделей. Особого внимания заслуживает тот факт, что автором лично разработан, апробирован и защищен патентами комплекс оригинальных методик и установок (патенты РФ №№ 2703613, 2751301, 2830045, 2841507, 2789615), что свидетельствует о высоком уровне научных исследований и технической компетентности соискателя.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением взаимодополняющих методов исследования. Для изучения фазовых равновесий использованы как классические методы с визуальным наблюдением фазовых переходов в оптической ячейке высокого давления, так и современные динамические методы измерения растворимости. Теплофизические свойства исследованы с применением прецизионных калориметрических методик, а для анализа структуры полученных материалов использованы электронная микроскопия и дифференциальная сканирующая калориметрия. Такой комплексный подход позволяет исключить случайные погрешности и обеспечивает высокую надежность экспериментальных данных.

Важным аспектом, повышающим доверие к полученным результатам, является их успешная верификация с помощью трех различных уравнений состояния (Пенга-Робинсона, PC-SAFT и CP-PC-SAFT). Совпадение экспериментальных и расчетных данных в широком диапазоне температур и давлений свидетельствует о корректности проведенных измерений и обоснованности сделанных выводов.

Замечания и рекомендации по диссертационной работе:

1. Может ли методика по исследованию фазовых равновесий, описанная в работе, определить все типы фазовых равновесий, например, такие как 5 и 7 типов? Будут ли различаться погрешности измерений для разных типов фазовых равновесий?

2. В работе подробно описана СКФ экстракция углеводородов из асфальтосмолопарафиновых отложений. На основе экспериментов автор делает вывод об эффективности процесса СКФ экстракции с использованием пропан-бутанового экстрагента. Однако остается неясным, как физико-химически ведут себя другие компоненты АСПО, такие как сера, вода и механические примеси, в присутствии экстрагента.

3. В работе говорится, что для диспергирования нужно исследовать фазовое равновесие бинарных систем «органический растворитель — CO₂». Чтобы процесс был эффективным, эти системы должны относиться к 1 или 2 типу фазового поведения. Но что, если система демонстрирует 5-7 типы? Как тогда реализуется процесс?

4. При выборе метода диспергирования полимеров по методу SEDS важно учитывать, что материал не должен растворяться в сверхкритических флюидных средах. Однако в исследовании использовались полимеры с небольшой растворимостью в сверхкритическом CO₂. Как это влияет на процесс диспергирования методом SEDS?

5. Для нескольких изученных систем показано лучшее согласие экспериментальных и данных и уравнения состояния CP-PC-SAFT по сравнению с PC-SAFT. Кроме того, лучшее согласие показывает и уравнение состояния Пенга-Робинсона. Известны работы по введению поправок в правила смешения для уравнения Пенга-Робинсона на основании уравнений UNIFAC (DOI:10.1016/j.fluid.2005.12.028), также известны работы по околокритическим поправкам к уравнениям NRTL (DOI:10.1021/acs.iecr.0c00374). Использование подобных поправок для уравнения Пенга-Робинсона позволило бы достичь лучшего согласия с полученными экспериментальными данными.

6. Из работы не совсем ясно, что наиболее сильно влияет на точность прогнозирования характеристик полимерных частиц в рамках математической модели. Планируется ли продолжать работу по проверке модели на более широком экспериментальном материале?

7. В диссертации некоторые аббревиатуры встречаются на английском языке, и несмотря на то, что они приведены в разделе «Список

принятых сокращений и условных обозначений», стоило бы их привести и на русском языке.

8. В диссертации не всегда соблюдено единство терминологии и транслитерации (например, встречается написание фамилии одного и того же автора Конинбург, Кониненбург, Конингенбург, Конийненбург, Конейненбург; написание для одного и того же типа равновесий L-V и Ж-П; написание без транслитерации Jaubert и Mutelet [96]).

Данные замечания носят частный характер и не умаляют общей высокой оценки диссертационной работы, а скорее указывают на направления для дальнейших исследований.

Публикации и личный вклад соискателя

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 101 научной работе, включая 55 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 5 патентов на изобретение, 2 свидетельства о регистрации программ для ЭВМ и 1 свидетельство о регистрации базы данных. Анализ публикационной активности показывает, что 13 статей опубликованы в журналах квартиля Q1, 8 - в журналах Q2, что свидетельствует о высоком международном признании результатов исследования.

Публикации в таких ведущих международных журналах как Journal of Supercritical Fluids, Fluid Phase Equilibria, Journal of Chemical Thermodynamics, Industrial & Engineering Chemistry Research свидетельствуют о соответствии уровня исследований мировым стандартам. Особого внимания заслуживает тот факт, что соискатель является первым автором в 17 статьях, включая публикации в журналах Q1 и Q2, что подтверждает его лидирующую роль в проведенных исследованиях.

Личный вклад автора в полученные результаты является определяющим на всех этапах работы - от постановки задач и разработки методик до проведения экспериментов, обработки результатов и формулирования выводов. Как следует из автореферата, соискатель лично участвовал в разработке экспериментальных установок, проведении измерений, математическом моделировании и анализе полученных данных. Такое комплексное участие во всех этапах исследования свидетельствует о высокой квалификации и научной зрелости соискателя.

Автореферат диссертации в полном объеме соответствует содержанию диссертационной работы

Заключение.

Диссертация Хабриева Ильнара Шамилевича представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная проблема физической химии по установлению физико-химических основ процессов сверхкритической флюидной экстракции углеводородов и диспергирования полимерных материалов, имеющих важное значение для развития

нефтегазохимического комплекса и создания полимерных композитов нового поколения.

В работе комплексом современных методов, включая оригинальные экспериментальные разработки и теоретическое моделирование, впервые установлены количественные закономерности, связывающие фазовое поведение многокомпонентных систем в сверхкритическом состоянии с эффективностью технологических процессов. Полученные результаты позволяют целенаправленно выбирать экстрагенты и растворители, оптимизировать режимные параметры и прогнозировать свойства конечных продуктов, что открывает путь к созданию энерго- и ресурсосберегающих технологий.

Содержание диссертации соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г № 842 (в редакции от 25.11.2024 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор – Хабриев Ильнар Шамилевич – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа «Термодинамические основы процессов диспергирования и экстракции с использованием сверхкритических флюидных сред» Хабриева Ильнара Шамилевича, автореферат и отзыв были рассмотрены, обсуждены и одобрены на заседании кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина (протокол № 2 от 27.10.2025).

Заведующий кафедрой физической и
коллоидной химии,
д.х.н. (02.00.13 (1.4.12) «Нефтехимия»),
профессор

Владимир Арнольдович
Винокуров

13.11.2025

Рабочий телефон: +7 (499) 507-85-41
e-mail: vinok_ac@mail.ru

Подпись Владимира Арнольдовича Винокурова заверяю:

Вход. № 05-8681
« 02 » 12 2025 г.
подпись *Фас*

