

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

**Рулло Антона Вячеславовича**

**«Анализ углеводородов нефти с использованием модуль-сорберов»,**  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 1.4.12. – Нефтехимия

### 1. Актуальность темы диссертации

Анализ углеводородного состава нефти в настоящее время осуществляется различными методами. При определении содержания индивидуальных углеводородов в нефти в основном применяется метод газовой хромато-масс-спектрометрии, позволяющий одновременно идентифицировать состав нефтяных фракций. Использование различных адсорбентов в специальных модуль-сорберах позволяет концентрировать углеводороды из газовой среды и обеспечить их идентификацию при очень низкой концентрации. Однако до настоящего времени весьма актуальной остается проблема выбора оптимальных адсорбентов для одновременного концентрирования нефтяных углеводородов в широком диапазоне  $C_5$ – $C_{19}$ . Кроме того, в этом случае при обработке массива данных хромато-масс-спектрометрии возрастает необходимость более тщательного учета латентных (скрытых) откликов, регистрируемых на уровне шумов, для выявления их значимых сигналов.

Диссертационная работа Рулло А.В. посвящена совершенствованию методологии анализа нефтяных углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$  с использованием модифицированных адсорбентов в составе модуль-сорберов и обработкой данных хромато-масс-спектрометрии методом проекции на латентные структуры (PLS), что позволяет обеспечить повышение эффективности поисковых геологоразведочных работ на нефть и газ, а также экологического мониторинга.

Все это позволяет заключить, что диссертационная работа Рулло А.В. выполнена в **актуальной** области нефтехимии.

## **2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Научные положения диссертации обоснованы и подтверждены результатами экспериментальных и опытно-промышленных работ. Полнота и качество изложения материала позволяют полноценно оценить обоснованность научных положений и выводов.

Для подтверждения теоретических положений автором проведены экспериментальные исследования, в результате которых установлены взаимосвязи углеводородного состава нефти модельных смесей и газозвушной смеси почвогрунта, а также нефти исследуемого участка.

Обоснованность результатов, представленных в работе, основывается на согласовании результатов экспериментов и выводов. При разработке опытных образцов модуль-сорбера экспериментально определено оптимальное соотношение компонентов для комбинированного адсорбента Тенакс:Карбограф – 2:1. Для пассивной адсорбции углеводородов нефти C<sub>5</sub>–C<sub>19</sub> определены оптимальные условия модификации графитированной термической сажи (ГТС) фуллереном C<sub>60</sub> (соотношение ГТС:C<sub>60</sub> = 1000:1, время обработки 60 мин при температуре 25°C).

**3. Достоверность и новизна результатов исследования** обеспечивалась применением широко апробированных, а также оригинальных методов и методик экспериментальных исследований и обусловлена использованием современных средств анализа: газовая хромато-масс-спектрометрия, термическая десорбция пробы, метод проекции на латентные структуры, а также гостированные методы определения углеводородных соединений в почво-грунте и воздухе различных объектов.

*Новизна исследований* и полученных результатов заключается в том, что:

1. Впервые для идентификации углеводородов нефти C<sub>5</sub>–C<sub>19</sub> методом хромато-масс-спектрометрии для оценки нефтегазоносности недр и экологического мониторинга предложены комбинированный

(Тенакс/Карбограф) и модифицированный фуллереном  $C_{60}$  адсорбенты в конструкции картриджа модуль-сорберов. Разработана методика модифицирования графитированной термической сажи фуллереном  $C_{60}$ .

2. Изучен процесс адсорбции на поверхности комбинированного и модифицированного адсорбентов в составе модуль-сорберов и установлены особенности адсорбции углеводородов  $C_5-C_{19}$ , характерных при оценке нефтегазоносности недр.
3. Разработан подход в математической обработке массива данных хромато-масс-спектрометрии углеводородов  $C_5-C_{19}$  нефти для оценки нефтегазоносности недр методом пассивной адсорбции углеводородов, учитывающим нелинейный характер зависимости отклик-интенсивность хроматографического пика посредством ПЛС-регрессионного анализа.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 13 научных трудах, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, из них 1 статья в журнале, включенном в базу данных Scopus; 1 монография. Автором получен патент РФ.

#### **4. Значимость результатов диссертации для науки и практики**

Значимость результатов диссертации для науки заключается в обосновании возможности использования, модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической сажи, в составе специальных модуль-сорберов для одновременной пассивной адсорбции различных классов углеводородов  $C_5-C_{19}$  из газовой среды с их последующей идентификацией.

Практическая значимость результатов диссертации заключается в усовершенствовании метода пассивной адсорбции углеводородов  $C_5-C_{19}$  за счет использования новых комбинированных адсорбентов (Тенакс/Карбограф), а также модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической сажи с обработкой данных хромато-масс-спектрометрии методом ПЛС-регрессионного анализа, учитывающим нелинейную зависимость отклик-интенсивность хроматографического пика.

Для практического применения новых адсорбентов разработана конструкция картриджа для пассивной адсорбции углеводородов (патент РФ №2691711), которые испытаны в условиях реальной геохимической съемки компанией ООО «ОСМОС» и подтвердившие перспективность дальнейшего их применения при поисках нефти и газа, а также для решения экологических задач.

## **5. Соответствие содержания автореферата идеям и выводам диссертации**

Автореферат работы, как по структуре, так и по сути изложения полученных результатов полностью и верно отражает содержание и выводы диссертации.

## **6. Замечания к работе**

- В главе 1 отсутствует анализ публикаций о модифицировании поверхности углеродных адсорбентов фуллеренами, однако в выводах по главе заявляется о том, что «фуллерен увеличивает адсорбционную емкость и улучшает кинетику процесса адсорбции при модифицировании поверхности углеродного адсорбента».
- В главе 1 обнаруживаются противоречия в представленной информации. Например, типичные хроматограммы насыщенной фракции нефти, которые приведены на рис. 1.9, 1.10 якобы взяты из [38], однако в данной монографии такая информация не содержится. Также на стр. 28 утверждается, что «с использованием метода хромато-масс-спектрометрии проанализирован молекулярный состав моноциклических ароматических углеводородов асфальтита Ивановского месторождения [70]», однако в данной статье отсутствуют подобные сведения. Дополнительно можно отметить противоречие на стр. 28-29, где на основе анализа работы [78] «представлена оценка содержания гетероатомных соединений методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии промышленной смеси Западно-Сибирских нефтей» в табл. 1.3, однако в данной таблице приведен перечень только **спиртов и кетонов** и сразу же после таблицы утверждается, что «полученные результаты согласуются с литературными

данными, свидетельствующими о росте концентрации **фенолов** в нефтяных дистиллятах в соответствии с увеличением их молекулярных масс, также отмечено, что одним из главных представителей фенолов в западносибирских нефтях является 2,4,6-триметилфенол [78]».

- В главе 2 имеется много оформительских недочетов и ошибок, в частности, в табл. 2.1 не разъясняется смысл параметра «Температура Т, °С»; в табл. 2.3 в составе модельной смеси Б углеводородов значится спирт пропанол-1, а также изопентан, хотя в последующем в главе 3 указано, что для этой смеси диапазон углеводородов составлял С<sub>6</sub>–С<sub>9</sub>. Кроме того, в методике по модифицированию углеродного адсорбента фуллереном С<sub>60</sub> не разъясняется необходимость использования раствора NaOH. Также необходимо отметить, что для модельной углеводородной смеси В указывать диапазон С<sub>11</sub>–С<sub>16</sub> является некорректным, поскольку использовались только ундекан и гексадекан.
- В разделе 3.3 отсутствует информация по какой методике проводилось определение состава нефтешлама Усинского месторождения с применением жидкостно-адсорбционной хроматографии. Указанная ссылка №153 отсутствует в списке использованной литературы. В главе 2 также не обнаруживается описание вышеобозначенной методики. После представления в табл. 3.13 результатов определения группового химического состава нефтяного шлама методом жидкостно-адсорбционной хроматографии сразу начинается обсуждение анализа нефти, а состав нефтешлама почему-то далее нигде не используется.

Замечания не затрагивают сущности работы и достоверности полученных результатов диссертационной работы.

## **7. Заключение**

Считаю, что диссертационная работа Рулло А.В. «Анализ углеводородов нефти с использованием модуль-сорберов» соответствует паспорту специальности 1.4.12. – Нефтехимия и отвечает критериям «Положения о

присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России (п.9–п.14), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Диссертация является самостоятельной законченной работой, содержащей результаты новых научно обоснованных методик и подходов по получению комбинированных модифицированных адсорбентов.

Считаю, что данная работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а соискатель заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – Нефтехимия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук

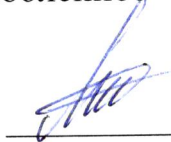
(02.00.13 - Нефтехимия), доцент,

заместитель руководителя по научной работе

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное

структурное подразделение

ФИЦ КазНЦ РАН



Махмут Ренатович Якубов

«06» декабря 2021 г.

Адрес организации: 420088, Республика Татарстан,

г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8.

Тел.: (843) 272-73-44, факс: (843) 273-18-72

E-mail: [yakubov@ioprc.ru](mailto:yakubov@ioprc.ru)

