

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.428.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет» Министерства науки и высшего
образования РФ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 22 декабря 2021 г. № 26

О присуждении Рулло Антону Вячеславовичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Анализ углеводородов нефти с использованием модуль-сорберов» по специальности 1.4.12. Нефтехимия принята к защите 21 октября 2021г. протокол № 21 диссертационным советом 24.2.428.01, созданным на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ (450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1, приказ № 105/нк от 11 апреля 2012г.).

Соискатель Рулло Антон Вячеславович 1994 года рождения.

Рулло Антон Вячеславович в 2017 году окончил ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» по специальности «04.05.01 - Фундаментальная и прикладная химия» с присвоением квалификации «Химик. Преподаватель химии».

В 2021 году окончил очную аспирантуру при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Работает ассистентом кафедры «Физическая и органическая химия» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Диссертация выполнена на кафедре «Физическая и органическая химия» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор Бадикова Альбина Дарисовна, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», заведующий кафедрой «Физическая и органическая химия».

Официальные оппоненты:

Якубов Махмут Ренатович – доктор химических наук, доцент, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», заместитель руководителя по научной работе;

Мухамедзянова Альфия Ахметовна – доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», заведующий кафедрой технической химии и материаловедения

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», в своем положительном отзыве, подписанном Онучак Людмилой Артемовной, д.х.н., профессором, заведующим кафедрой «Физическая химия и хроматография», указала, что автор представленной диссертационной работы Рулло А.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – Нефтехимия.

Соискатель имеет 13 опубликованных работ, все по теме диссертации, общим объемом 265 стр. (авторский вклад – 65 стр.), из них 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, все в соавторстве, общим объемом 25 стр. (авторский вклад – 4,6 стр.), из них 1 статья в журнале, включенном в базу данных Scopus, общим объемом 7 стр. (авторский вклад – 1,4 стр.), 7 работ в материалах международных и всероссийских конференций 17 стр. (авторский вклад – 5,2 стр.), 1 монография 218 стр. (авторский вклад – 54,5 стр.), 1 патент РФ.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены новые научные результаты диссертации. В диссертации не используется заимствованный материал без ссылки на автора и источник заимствования.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

- 1) Бадикова, А.Д. Сорбция углеводородных сорбатов, типичных для нефтяных месторождений, на поверхности полимерного адсорбента Тенах / А.В. Рулло, Р.И. Аблеев, Н.А. Бейгул, Е.А. Парамонов, И.Е. Алёхина // Вестник Башкирского университета.– 2018.– Т. 23, № 4.– С. 1074-1078.
- 2) Рулло, А.В. Углеродный адсорбент в составе модуль-сорбера для исследования пассивной адсорбции углеводородов из модели нефти Баклановского месторождения / А.Д. Бадикова, Р.И. Аблеев, Р.Х. Масагутов, Н.А. Бейгул, О.П. Журкин, Д.И. Бежан // Башкирский химический журнал.– 2019.– Т. 26, № 4.– С. 32-38.
- 3) Бадикова, А.Д. Спектральные методы анализа для изучения состава нефтешламов / Р.У. Мухамадеев, Р.Н. Ширяева, А.Г. Мустафин, А.В. Рулло, И.Г. Ибрагимов // Socar Proceedings.– 2019.– № 4.– С. 32-38.
- 4) Бадикова, А.Д. Анализ почвенно-грунтового воздуха лесной и промышленной зоны методом пассивной адсорбции углеводородов на комбинированном адсорбенте с использованием модуль-сорберов / А.В. Рулло, Р.И. Аблеев, Р.Х. Масагутов, И.Е. Алехина // Вестник Башкирского университета.– 2019.– Т. 24, № 4.– С. 852-857.

На автореферат диссертации поступили положительные отзывы из следующих организаций:

1. ООО «ГПН-Технологические партнерства», подписан доктором технических наук, руководителем направления «Центр методов увеличения

нефтеотдачи» Прочуханом Константином Юрьевичем (1. Автору следовало бы первоначально изучить адсорбцию с применением модельной смеси А (Табл.2), затем Б, В (Табл.1), а не наоборот. 2. В автореферате встречаются опечатки, неудачные выражения и сокращения, например (п.2 заключения) – ... графитированной термической сажи (ГС), вместо ГТС);

2. ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет» подписан доктором химических наук, доцентом, начальником НИЛ-13 им. С.П. Коршунова «Органический синтез и анализ» Головановым Александром Александровичем (без замечаний);

3. ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», подписан доктором технических наук, профессором, деканом факультета нефти и нефтехимии, заведующим кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» Башкирцевой Натальей Юрьевной (без замечаний);

4. АО «Институт нефтехимпереработки» (АО «ИНХП»), подписан кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником Пономаревой Юлией Геннадьевной (Вероятно, исследование следовало распространить на гетероатомные компоненты нефтей, в частности на тиофены и бензотиофены, анализ которых важен, а имеющие методы нуждаются в уточнении и упрощении);

5. ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», подписан доктором технических наук, профессором кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин» Закировым Николаем Николаевичем (В качестве замечаний хотелось бы отметить отсутствие в авто-реферате данных микроскопического исследования поверхности модифицированного фуллереном C_{60} адсорбента. Также, было бы интересно рассчитать эффективные константы адсорбционного равновесия для стандартов PIANO);

6. ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», подписан кандидатом технических наук, доцентом, заведующим кафедрой «Химия и химические технологии» Магдыч Екатериной Александровной (без замечаний);

7. ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», подписан доктором технических наук, доцентом, заведующим кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» Тыщенко Владимиром Александровичем и доцентом Максимовым Николаем Михайловичем (1. Стр. 8. Не указан состав (количественный) модельных смесей, использованных для исследований. Нет характеристик пористой структуры адсорбентов Тенакс, Карбограф, которые полезны как при обсуждении адсорбционных свойств, так и для выбора техники модифицирования. 2. Стр. 11. Автор указывает, что применение ГТС позволяет избежать использования адсорбентов Тенакс, Карбограф. В этой связи возникает вопрос об экономической целесообразности получения модифицированной ГТС на основе, например, промышленно доступного фуллерена C_{60} производства АО «НИИГрафит». Возможны ли другие варианты модифицирования? 3. Стр. 12, рисунок 3. Из описания не ясно идет

ли речь о сорбции индивидуального компонента или компонента из смеси. 4. Стр. 14. Требуется обоснованное пояснение предположение об образовании «насыщенного монослоя». Исходя из молекулярной площадки бензола ($0,467 \text{ нм}^2$) и удельной площади представленного сорбента ($137,6 \text{ м}^2/\text{г}$), можно заключить, что для формирования монослоя требуется большее количество бензола, чем указанное на рис.4. Чем обусловлено наблюдаемое расхождение?);

8. ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», подписан доктором химических наук, и.о. заведующего кафедрой «Аналитическая и физическая химия» Богомоловым Андреем Юрьевичем (без замечаний).

Выбор официальных оппонентов обосновывается их компетенцией в данной отрасли науки (нефтехимия) - исследование состава и свойств нефти, а также асфальтенов и смол и их роли в процессах добычи, подготовки и переработки высоковязких нефтей и природных битумов, что подтверждается имеющимися у них публикациями в сфере исследований соискателя, ведущая организация широко известна своими достижениями в области хроматографии и адсорбции на поверхности различных материалов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

усовершенствован метод пассивной адсорбции в анализе углеводородов нефти с применением новых адсорбентов в составе модуль-сорберов и обработкой данных хромато-масс-спектрометрии методом проекции на латентные структуры;

предложены:

- методика модифицирования графитированной термической сажи фуллереном C_{60} и получения комбинированного адсорбента на основе промышленных аналогов Тенакс:Карбограф;
- подход в математической обработке массива данных хромато-масс-спектрометрии углеводородов C_5-C_{19} нефти для оценки нефтегазоносности недр методом пассивной адсорбции углеводородов, учитывающий зависимости нелинейного характера отклик-интенсивность хроматографического пика посредством ПЛС-регрессионного анализа;
- конструкция картриджа в составе модуль-сорбера, состоящая из металлической сетки, внутри которой расположен опытный комбинированный или модифицированный адсорбент, находящийся в мембране для концентрирования УВ нефти, позволяющая проводить анализ нефти при любых погодных условиях;
- возможность применения разработанных опытных образцов комбинированного и для идентификации углеводородов C_5-C_{19} нефти для определения нефтегазоносности пласта и решения экологических задач;
- доказано, что модифицирование фуллереном C_{60} графитированной термической сажи увеличивает площадь поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) с 15 до $137,6 \text{ м}^2/\text{г}$, сорбционную емкость с 0,60 до 0,75 $\text{мкг}/\text{г}$ по нонадекану ($C_{19}H_{40}$),

а также повышает термическую стабильность до 520 °С по отношению к исходной графитированной термической сажи и увеличивает ее на 170 °С.

Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что:

- **доказана** возможность применения экспериментальных модуль-сорберов при определении углеводородов нефти в природных объектах для решения экологических задач.

- применительно к проблематике диссертации результативно **использован комплекс** методов анализа: газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХМС), термическая десорбция (ТД) пробы, метод проекции на латентные структуры (ПЛС), а также обязательные государственные стандарты на методы определения углеводородных соединений в почво-грунте и воздухе различных объектов;

- **изложены** методические подходы процесса модифицирования графитированной термической сажи фуллереном C₆₀ и получения комбинированного адсорбента; их физико-химические характеристики;

- **изучен** процесс адсорбции на поверхности комбинированного и модифицированного адсорбентов в составе модуль-сорберов, установлены характер и величины адсорбции углеводородов от C₅ до C₁₉, характерных для нефтегазоносности.

Значения полученных соискателем результатов исследований для практики подтверждается тем, что:

- **определены** при анализе нефти и нефтяных фракций: соотношения растворителя, исходных компонентов, выявлены условия модифицирования, влияние модифицирования поверхности адсорбента на адсорбцию углеводородных соединений;

- **представлены** результаты, на основании анализа которых предложен и научно обоснован состав комбинированного (Тенакс/Карбограф) и модифицированного фуллереном C₆₀ адсорбентов, конструкция картриджа для пассивной адсорбции углеводородов нефти.

Результаты диссертационной работы имеют несомненную перспективу при анализе углеводородов нефти и нефтяных фракций и также при решении экологических задач;

- полученные результаты подтверждены актом испытания опытных модифицированного и комбинированного адсорбентов в составе модуль-сорберов компанией ООО «ОСМОС»; разработанная методика модифицирования фуллереном C₆₀ углеродного адсорбента для анализа углеводородов нефти и нефтяных фракций используется при чтении лекций бакалаврам и проведении лабораторных работ по дисциплине «Аналитическая химия» (раздел «Физико-химические методы анализа»), обучающимся по направлению 18.03.01 Химическая технология профили БНХ Химическая технология реагентов нефтегазодобычи и нефтегазопереработки, БТП Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов, БТС Химическая технология органических веществ, БТС02 Технология нефтехимических процессов, при

подготовке курсовых и дипломных проектов, выпускных работ и магистерских диссертаций.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для экспериментальных работ – определение качественного состава углеводородов C_5-C_{19} нефти осуществлялось с использованием сертифицированного оборудования: газового хромато-масс-спектрометра GCMS QP2020 фирмы «Shimadzu», термодесорбера Unity 2 фирмы «Markes», а также с применением государственных стандартов углеводородов нефти.

- **теория построена** на воспроизводимости и согласуется с известными положениями физической химии, опубликованными экспериментальными данными по исследованию процессов пассивной адсорбции углеводородов нефти на поверхности различных адсорбентов;

- **идея базируется** на выявленном из результатов научных и экспериментальных исследований отсутствии отечественных технологий и материалов в области анализа широкого ряда углеводородов C_5-C_{19} нефти;

- установлено качественное совпадение авторских результатов с результатами исследований работ Н.А. Бейгул, Л.А. Онучак, Ф.Х. Кудашевой, Р.С. Хисамова и др.;

- использованы широко апробированные, а также оригинальные методы и методики экспериментальных исследований. Перед построением графических зависимостей все экспериментальные данные обрабатывались с использованием подходов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

Личный вклад соискателя состоит в разработке темы, в формулировке проблем, целей и задач исследований, планировании и проведении экспериментов, анализе и обобщении теоретических и экспериментальных результатов. Автору принадлежит определяющая роль в подборе и анализе литературных данных; постановке задач и научных экспериментов; разработке методики модифицирования графитированной термической сажи фуллереном C_{60} и получения комбинированного адсорбента на основе известных адсорбентов для осуществления пробоотбора и пробоподготовки при анализе углеводородного состава нефти и апробации результатов исследований.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи (проблемы) и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, а также концептуальности и взаимосвязи выводов.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертационная работа:

- тема и содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 1.4.12. - Нефтехимия: п.1 «Химический состав нефти: анализ, исследование свойств и закономерностей распределения, выделения и использования классов и групп соединений (парафины, нафтены, ароматические углеводороды, серо-, азот- и кислородсодержащие соединения, смолистые, асфальтеновые и металлсодержащие компоненты)»;

- не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации;

- оригинальность диссертационной работы составляет 86,47 %.

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний.

Диссертация Рулло Антона Вячеславовича «Анализ углеводородов нефти с использованием модуль-сорберов» соответствует критериям п.9 – п.14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и является завершенной научно-квалификационной работой.

На заседании 22 декабря 2021 г. диссертационный совет принял решение *за решение научной задачи в области анализа нефти и нефтяных фракций с использованием новых модуль-сорберов с оригинальными (комбинированный Тенакс/Карбограф и модифицированный фуллереном C₆₀ углеродный) адсорбентами, имеющей существенное значение для нефтехимии, присудить Рулло А.В. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – Нефтехимия.*

При проведении тайного голосования с использованием информационно-коммуникационных технологий диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 4 доктора наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 22, против – нет.

Зам. председателя
диссертационного совета

Даминев Рустем Рифович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Удалова Елена Александровна

22 декабря 2021 г.

