

## ОТЗЫВ

официального оппонента профессора **Офицера Е.Н.**  
на диссертационную работу **Коледина Олега Сергеевича**  
«Прогнозирование характеристик детонации углеводородов моторных топлив»,  
представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по  
специальности 2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

**Актуальность темы диссертационной работы.** Продолжающееся в настоящее время развитие расчетных методов изучения строения молекул в химии и расширение возможностей компьютеров, позволяющие расчетам сложных структурных систем соперничать в точности с экспериментальными методами, с одной стороны, усилили тягу исследователей к созданию новых, а с другой стороны, к совершенствованию старых модельных представлений, используемых для описания химической связи строения и свойств широкого круга соединений. Об этом свидетельствует появление в последние 10 лет как отдельных книг, так и их серий, а также специальных выпусков журналов, посвященных модельному описанию строения и свойств молекулярных систем (Внёс свой вклад и диссертант, опубликовав с соавторами монографию «Прогнозирование физико-химических свойств компонентов углеводородных систем с применением топологических дескрипторов» М.Ю. Долматов, **О.С. Коледин**, Э.А. Ковалева, Т.М. Аубекеров. – Казань: Издательство ООО «Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”». 2021. – 164 с.)

Именно в этой области теоретической химии и относится рецензируемое квалификационное сочинение Коледина О.С., содержащее также многочисленные экспериментальные данные и развивающее оригинальный подход в области теории связи строения и свойств органических соединений профессора Долматова М.Ю. и его школы.

В основе развиваемых подходов, в том числе и данной работы, лежит математическая дисциплина – топология, изучающая свойства тел, не зависящих от их формы и размеров. С одной стороны, это преимущество, позволяющее использовать разработанные общематематические подходы, например, в виде теории графов, а с другой стороны, недостаток, так как при таком подходе исчезает химическая структура молекулы, если отталкиваться от представлений А.М.Бутлерова. А именно химическое строение молекул определяет все их свойства, как физико-химические, так и химические. Автор работы пытается преодолеть указанные недостатки за счет включения в описание химической структуры дескрипторов, связанных с количеством электронов и распределением электронной плотности, в качестве количественного критерия которой был выбран дипольный момент

Как математическая дисциплина топология может быть разделена на две части: теоретико-множественную топологию и геометрическую топологию. Первая дает химии аппарат для описания молекул и процессов на языке графов и матриц. Представление структурных формул в виде графов позволяет пользоваться достижениями теории графов. На основе аддитивных схем предложено несколько десятков топологических индексов, описывающих многие свойства органических соединений, начиная от температур плавления и заканчивая парциальной электронной плотностью и химическими сдвигами в спектрах ЯМР.

Матрица смежности переводит граф молекулы в матричную форму. Построение матричных элементов по более сложным законам открывает другие возможности, как например, описание реакционной способности (матрицы Уги, 1960).

Как известно, технологические процессы нефтеперерабатывающего производства постоянно модернизируются, применяются новые технологии с использованием сверхкритических сольвентов и новых катализаторов, которые требуют более высокой точности расчетов физико-химических свойств углеводородных систем. В ряде случаев ФХС вычисляется с ошибкой в несколько десятков процентов, что является крайне нежелательной ситуацией при проектных расчетах технологических процессов нефтехимической переработки и органического синтеза, что, безусловно, требует адекватного решения, в первую очередь, при инженерных расчётах, когда эксперимент быстро провести невозможно.

Для повышения точности расчетов химико-технологических процессов, данном случае в переработке нефти в линейку ГСМ, при её транспортировке, необходима разработка математических моделей, основанных на принципе QSPR «количественные соотношения структура-свойство», фундамент которых заложен ведущими учеными, начиная с А.М.Бутлерова. Особое значение для технологии новых топлив имеет моделирование критических физико-химических величин и термодинамических свойств углеводородов различных классов. Это важно с позиции прогнозирования равновесных выходов продуктов в процессах переработки и промышленного синтеза углеводородов, а также для развития сверхкритических технологий и других областей, где используются, перерабатываются и транспортируются углеводороды. Ранее были очень хорошо отработаны зависимости внутри гомологических рядов. В данной же диссертационной работе речь идет о соединениях, принадлежащих совершенно разным гомологическим рядам, включающим и изомеры, что выделяет эту работу из ряда других.

Другое и очень существенное отличие выполненной работы от большого количества остальных заключается в разработанная комплексной методике прогнозирования и контроля ОЧИ бензиновых фракций на технологических установках НПЗ путем сочетания хроматографического анализа с моделями QSPR и расчетами неидеальных углеводородных смесей. Методика использует подход для прогнозирования ОЧИ бензиновых фракций с поправкой на не идеальность смесей. До работы Коледина О.С. таких комплексных подходов на практике не было реализовано.

**Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации.** Научные положения и рекомендации, приведенные в диссертационной работе, основаны на обширном систематическом анализе литературного материала, а также обработке отобранных достоверных экспериментальных данных из отечественных, зарубежных и собственных компьютерных баз, собственных введенных дескрипторах, позволяющих поднять прогностическую точность топологических методов. Используемые в базах термодинамические данные получены экспериментальными исследованиями, выполненными по стандартным методикам на сертифицированном оборудовании. Поэтому обоснованность научных положений, выводов (о выводах имеется отдельное замечание рецензента) и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений. Выводы, сформулированные в диссертации Коледина О.С., базируются на большом фактическом материале и удовлетворяют сложившимся в научном сообществе требованиям. Эти сведения получены в ходе изучения научной и технической литературы.

**Достоверность и новизна результатов исследования.** Большинство положений, введенных подходов, моделей «структура-свойства» и результатов диссертационной работы Коледина О.С. являются принципиально новыми, достоверными и подтвержденными расчетным путем и документально. Теоретические положения и математические модели, представленные в работе, соответствуют современному уровню нефтехимической переработки и органической химии.

Достоверность подтверждается и величиной использованной выборки в 188 соединений из разных гомологических рядов и разных классов. По величине собранного материала диссертация превращается и в справочное пособие.

Новизна результатов заключается в том, что автором впервые для прогноза ОЧИ углеводородов ряда алканов, алкенов, циклоалканов, аренов разработаны адекватные многофакторные нелинейные модели «структура-свойство» (QSPR), построенные с учетом разделения дескрипторов на энергетические и структурные составляющие с высоким значением коэффициента детерминации  $0.856 < R^2 < 0.998$  и незначительной относительной ошибкой прогноза  $0.1 < \Delta < 5.6$ .

Впервые предложен комплементарный подход, включающий хроматографический метод определения состава бензиновых фракций, расчет ОЧИ по модели QSPR и расчет дипольных моментов, в котором абсолютная ошибка прогноза ОЧИ бензиновых фракций составляет всего лишь  $0.1 < \Delta_{abc} < 0.9$  ед.

Проведена апробация моделей для цетановых чисел, температур вспышек, критических параметров и коэффициентов теплопроводности. Адекватность моделей подтверждается высоким значением коэффициента детерминации  $0.916 < r^2 < 0.998$  и малой относительной ошибкой прогноза.

Исследованы взаимосвязи топологических дескрипторов молекул углеводородных систем: алканов, циклоалканов, алкенов и аренов, количества электронов, дипольных моментов с их ФХС, т.е. автором расширены границы регрессионного анализа. Автором разработаны адекватные многофакторные QSPR модели для прогноза термодинамических и критических свойств углеводородов. Показано, что в качестве топологических параметров наилучшие результаты получаются с учетом нового введенного индекса равного отношению индекса Винера к индексу Рандича, а также индекса Цветковича и количества электронов молекулы. Последнее представляется удивительным. Понятен характер работы этого дескриптора в гомологических рядах, но в рядах изомеров, имеющих одно и то же количество электронов, но очень сильно различающихся по ФХС, вклад его должен быть равен нулю. Хотелось бы услышать на этот счёт комментарии диссертанта. Так же роль этого дескриптора в изоэлектронных, изолабальных системах требует пояснения.

**Значимость результатов диссертации для науки и практики.** Научная ценность диссертационного исследования Коледина О.С. не вызывает сомнений, так как расширяет применение строгих математических методов топологии, в частности, теории графов, что позволяет повысить точность расчетов физико-химических свойств углеводородов, что позволило автору изучить взаимосвязи термодинамических, критических величин физико-химических свойств углеводородов и топологических индексов, характеризующих структурные и энергетические параметры молекул.

Практическая значимость работы состоит в разработанных автором QSPR моделях, которые могут быть использованы для технологических расчетов процессов нефтехимической переработки и органического синтеза. Предложены и проработаны, что очень важно, технологические рекомендации по автоматизированному контролю качества бензинов процессов каталитического риформинга, изомеризации, каталитического крекинга.

Разработанный способ совместного определения динамики состава и ОЧИ неидеальных смесей бензиновых фракций путем сочетания моделей QSPR с анализом химического состава на технологическом потоке безусловно окажется востребованным на предприятиях нефтехимического комплекса страны.

Кроме того, автором создана Программа для расчета собственных значений и соответствующих дескрипторов молекулярных графов, которая уже находит использования в других организациях и предприятиях.

### **Оценка содержания диссертации.**

Диссертационная работа имеет большой объем и изложена на 205 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 145 наименований, 6 приложений и включает 66 таблиц, 54 формулы, 20 рисунков.

В первой главе проведен анализ текущего состояния прогноза ФХС углеводородов на основе QSPR моделей. Рассмотрены работы российских и зарубежных ученых в этой области: Г. Винера, Д. Цветковича, В.М. Татевского, Е.А. Смоленского, Н.С. Зефирова, О.А. Раевского, А.А. Варнека, И.В. Станкевича, Е.Н., Офицерова, В.Г. Урядова, И.И. Баскина, С.А. Ахметова и других. Также были рассмотрены общеизвестные методы расчета ФХС, основанные на теории химического строения органических веществ А.М. Бутлерова.

Во второй главе указано, что в качестве объектов исследования были выбраны такие углеводородные системы как: нормальные и изоалканы, замещенные арены, циклоалканы и их алкилпроизводные, а также цис-и транс-алкены.

С целью разработки математических моделей «структура-свойства» автором были выбраны широко известные дескрипторы: индексы Винера, Рандича, а также предложенные в работе

дескрипторы, отражающие электронное строение молекул. Для проведения построения моделей использован многофакторный регрессионный анализ с итерационным методом наименьших квадратов.

Основным достижением данной работы явилось создание новых методов прогнозирования и контроля характеристик детонации углеводородных компонентов моторных топлив и их неидеальных смесей.

Для достижения данной цели автором были разработаны многофакторные модели «структура-свойство» (QSPR) для прогноза характеристик детонации:

- октановых чисел, полученных исследовательским методом (ОЧИ), для углеводородов ряда алканов, алкенов, циклоалканов, аренов с применением традиционных и новых дескрипторов.

Разработан способ контроля ОЧИ неидеальных смесей бензиновых фракций путем сочетания моделей QSPR с хроматографическим анализом химического состава, что составляет основу практической значимости.

Разработаны технологические рекомендации по автоматизированному контролю качества бензиновых фракций широкого круга процессов каталитического риформинга, изомеризации, каталитического крекинга.

Проведена апробация моделей для прогноза цетановых чисел, температур вспышки и ряда других физико-химических свойств углеводородов, что подтвердило достоверность теоретических предпосылок модели.

**Конкретные пути использования результатов диссертационной работы.** Практическое использование результатов диссертационной работы имеет широкую перспективу применения, что подтверждают результаты четвертой главы. Прежде всего, это химико-технологические расчеты необходимые для проектирования процессов нефтепереработки и органического синтеза: сверхкритических технологий, а также процессов изомеризации, сепарации нефти, каталитического риформинга, гидрокрекинга, каталитического крекинга, алкилирования. Кроме того, автором разработана база данных, которая актуальна и имеет самостоятельное значение в научных и проектно-технологических расчетах. Отдельные результаты работы использованы в учебном процессе для выполнения курсовых и выпускных квалификационных работ студентами направления «Химическая технология». Полученные автором результаты вошли в написанную монографию, издаваемую в серии «Бутлеровское наследие».

**Оценка качества публикаций.** По результатам выполненных исследований опубликовано достаточное количество работ, а именно: 28 научных трудов, из которых 1 монография, 4 статьи в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science, 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в журналах, не входящих в перечень ВАК, 13 в материалах научных конференций, 1 свидетельство о государственной регистрации программы ЭВМ и учебное пособие, что свидетельствует о достаточно высоком качестве работ, подтвержденном уровнем научных журналов. Необходимо добавить, что Коледин О.С. является соавтором монографии, которая вышла в год 160-летия создания Теории химического строения органических соединений в серии «Бутлеровское наследие», что ещё раз подчёркивает уровень публикаций.

**Замечания по работе.** Замечания по работе начну с выводов, которые являются Ахиллесовой пятой практически всех защищаемых по химии диссертаций на территории России. Как правило, выводы по работе отсутствуют, а присутствует элементарное перечисление сделанного, т.е. констатация фактов. Диссертанты нашли из этого выход. Раздел, где требуются выводы, носит название «Результаты и выводы» или «Основные результаты и выводы», а там пусть оппонент разбирается - где результат, а где вывод. К счастью, к диссертанту эти замечания не относятся. Выводы отличаются конкретикой и правильностью построения. Но замечание по выводам все-таки имеется. Диссертант поскромничал и не написал основной вывод, - предложенная модель является дальнейшим развитием теории химического строения органических соединений А.М.Бутлерова в части постулата связи структуры и свойств.

## Заключение

Считаю, что диссертационная работа Коледина О.С. «Прогнозирование характеристик детонации углеводородов моторных топлив» соответствует паспортам специальности 2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ и отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г.

Диссертация является самостоятельной законченной научно-квалификационной работой, в которой введены новые регрессионные модели и уравнения, описывающие зависимости структура-свойства, представлены новые технические и технологические решения в технологии переработки нефти и топлив на основе научно обоснованных и практически подтвержденных моделей «структура-свойства» для прогноза термодинамических и критических свойств углеводородов, имеющие существенное значение для развития отраслей нефтехимической переработки, использования и транспортировки углеводородов и органического синтеза, а Коледин Олег Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12 – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (02.00.08 – «Химия элементоорганических соединений»),

профессор, профессор кафедры

«Химия и технология биомедицинских препаратов»

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический

университет имени Д.И. Менделеева»

Офицеров Евгений Николаевич

31.05.2023

Адрес: 125047, Российская Федерация, г. Москва, Миусская площадь, д.9.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Телефон: +7(495)495-24-15

E-mail: eofitser@muctr.ru

Подпись заверяю

*уёнии сенет*



*(И.К. Коледина)*