

ОТЗЫВ

**официального оппонента 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.

В оценку эффективности современных каталитических процессов производства бензиновых фракций входит основной, обобщающий показатель товарных бензинов – октановое число. В процессах каталитического риформинга, изомеризации, каталитического крекинга направленное регулирование октановых чисел бензиновых фракций возможно путем подбора катализаторов и режимных параметров. Для их квалифицированного регулирования необходимы методики прогнозирования, применимые на технологических потоках. Адекватность прогноза этих показателей имеет большое значение для автоматизированного контроля технологических процессов. А это, в свою очередь позволяет повысить качество топлив, и уменьшить издержки технологии.

Рассмотренный соискателем метод QSPR (Quantative structure-property relationship) – «структура-свойство» для исследования детонационной характеристики неидеальных топливных смесей представляет интерес, т.к. открывает его прогностические возможности.

Кроме того, интерес представляет апробация моделей QSPR для прогноза характеристик воспламеняемости: цетановых чисел, температур вспышки и других важных для химмотологии свойств.

Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Научные положения диссертации обоснованы тем, что доказаны адекватные методики прогнозирования октановых чисел моторных топлив на основе сочетания хроматографического анализа и расчета показателей детонации индивидуальных углеводородов входящих в состав бензиновых фракций методом «структура-свойство» (QSPR).

В работе метод «структура-свойство» использован для построения моделей прогнозирования октановых чисел исследовательским методом (ОЧИ) углеводородов, входящих в состав бензиновых фракций. Проведены хроматографические и хромато-масс-спектрометрические анализы по определению составов бензиновых фракций, октановые числа которых были также определены на установке УИТ-85. Все эксперименты были выполнены на оборудовании с нормированными метрологическими характеристиками. Кроме эксперимента в работе широко использованы сложные математические методы теории графов, многофакторного регрессионного анализа, линейной алгебры, молекулярной топологии, квантовой химии, статистической обработки данных.

Приведены статистические доказательства адекватности прогноза характеристик детонации и воспламеняемости индивидуальных углеводородов: октановых чисел, цетановых чисел, температур вспышки, критических температур и давлений, теплопроводностей.

Предложены пути модернизации существующих способов определения октановых чисел на технологических потоках путем сочетания моделей «структура-свойство» (QSPR) с методами хроматографии бензиновых фракций.

Достоверность и новизна результатов исследования.

Достоверность результатов подтверждена исследованием прогностических моделей на тестовых выборках углеводородов с использованием статистических критериев. Используемая лабораторная аппаратура имеет минимальную дисперсию результатов измерений, которая не превышает допустимые значения. Оценки адекватности моделей и эксперимента проведены с использованием статистических моделей.

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:

Адекватность моделей подтверждается высоким значением коэффициента детерминации 0.856-0.998 и незначительной относительной ошибкой прогноза 0.1-5.6%.

Предложен подход, включающий хроматографический метод определения состава бензиновых фракций, расчет ОЧИ по модели QSPR и расчет неаддитивной поправки. В результате абсолютная ошибка прогноза ОЧИ бензиновых фракций не превышает значений 0.1-0.9 ед.

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

Значимость результатов диссертации для науки и практики.

Теоретическая значимость работы заключается в расширении рамок использования энергетических, структурных дескрипторов, а также индексов числа электронов, учитывающих все атомы в молекуле, в методе QSPR для прогноза характеристик детонации углеводородных компонентов моторных топлив. Обогащена база данных физико-химических свойств, разработанная в УГНТУ.

Предложены технологические рекомендации по автоматизированному контролю качества бензинов процессов каталитического риформинга, изомеризации, каталитического крекинга.

Разработан способ совместного определения динамики состава и ОЧИ неидеальных смесей бензиновых фракций путем сочетания моделей QSPR с анализом химического состава на технологическом потоке.

Разработанные модели и соответствующие компьютерные программы используются в учебном процессе при выполнении лабораторных работ для магистрантов направления 18.04.01 Химическая технология, направленность «Химическая технология топлива и газа».

Впервые метод QSPR применен для расчета октановых чисел неидеальных систем. Показано, что в этих системах на октановое число влияет диполь-дипольное взаимодействие молекул. Методом квантовой химии проведены расчеты дипольных моментов молекул, что само по себе представляет интерес не только для технологии переработки нефти, но и для теории растворов физической химии.

Оценка содержания диссертации.

Представленная к защите диссертационная работа Коледина О.С. изложена на 205 страницах и состоит из введения, пяти глав, заключения, 6 приложений и списка литературы, включающего 145 наименований.

Во *введении* обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В *первой* главе проведен обзор российских и зарубежных литературных источников по теме диссертации, а также в области каталитической технологии производства моторных топлив. Приведен краткий литературный обзор, в котором рассмотрены современные требования к качеству моторных топлив, дан анализ современного состояния прогнозирования ФХС и характеристик воспламеняемости и детонации углеводородов по моделям «структура-свойство» (QSPR), рассмотрены современные топологические и физико-химические дескрипторы, базы данных ФХС.

Во *второй* главе выбраны углеводороды характерные для бензиновых и дизельных фракций такие как: алканы, замещенные арены, циклоалканы, алкены, а также экспериментально изученные их смеси – бензины процессов каталитического крекинга, риформинга, изомеризации, прямогонный бензин.

С целью разработки математических моделей «структура-свойства» автором были выбраны широко известные дескрипторы: индексы Винера, Рандича, и другие индексы.

Расчет дипольных моментов углеводородов бензиновых фракций проводился неэмперическим методом самосогласованного поля Хартри-Фока с полной оптимизацией геометрии.

В диссертационной работе использованы методы хроматографического определения компонентного состава моторных топлив, исследовательский метод определения октановых чисел бензиновых фракций на лабораторной установке УИТ-85

В *третьей* главе предложены оригинальные дескрипторы, которые представляют комбинацию известных топологических индексов. В результате достигается хорошая адекватность модели. В данной главе показаны результаты прогноза октановых чисел исследовательским методом углеводородов бензиновых фракций, на основе обучающих и тестовых выборок.

В *четвертой* главе автором показано практическое применение разработанных моделей «структура-свойство» для процессов каталитического крекинга, риформинга, изомеризации. Предложена методика прогнозирования и контроля ОЧИ бензиновых фракций в технологических потоках перечисленных выше процессов. Проведены расчеты поправок к октановым числам, возникающих вследствие неидеальности углеводородных систем. Для прогноза ОЧИ на технологических потоках предложена технологическая рекомендация, основанная на применении потоковых хроматографических датчиков и современных микроконтроллеров, которые позволяют обрабатывать экспериментальные данные с расчетом ОЧИ в режиме реального времени по специально разработанным программам.

В *пятой* главе рассмотрены QSPR модели для цетановых чисел углеводородов входящих в дизельные фракции. Это углеводороды ряда нормальных и замещенных алканов, циклоалканов, ароматических углеводородов. В качестве ФХС рассмотрены температуры вспышки в закрытом тигле, коэффициенты теплопроводности в газовой фазе. Кроме того, получены модели для критических свойств фазовых переходов жидкость-пар для алкенов, которые важны для исследования процессов воспламенения в современных двигателях внутреннего сгорания. Рассмотрены показатели динамической вязкости аренов, изучение которых представляет интерес для нефтехимии.

Конкретные пути использования результатов диссертационной работы.

Разработки, предложенные в диссертации, могут быть использованы на предприятиях нефтегазоперерабатывающего профиля, топливно-энергетической промышленности, в научно-исследовательских организациях. Установленные в ходе исследования закономерности могут быть

практически применены в системе поточного контроля октановых чисел на НПЗ, которая может быть имплементирована в АСУ ТП.

Оценка качества публикаций.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 28 научных трудах, 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 работ в материалах научных конференций, 1 свидетельство о государственной регистрации программы ЭВМ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90085 «Прогнозирование физико-химических свойств углеводородных и гетероатомных компонентов нефтяных систем и моторных топлив». Монография по материалам диссертации, изданная при поддержке РФФИ и фонда имени Бутлерова, удостоена диплома конкурса научных изданий им. первопечатника Ивана Федорова.

Замечания по работе.

1. В работе рассмотрены QSPR модели температур вспышки спиртов, что не связано с общим содержанием диссертации.
2. Погрешность метода определения октановых чисел в соответствии с ГОСТ 8223-2015 составляет $\pm 0,5$ единицы, представление значений с точностью до сотых некорректно.
3. Использование перспективного направления по спектроскопическим дескрипторам и принципам «спектр-свойство», развиваемые профессором Доломатовым М.Ю., могло бы дополнить представления о закономерностях связи оптических и физико-химических свойств моторных топлив.
4. Прогнозирование цетановых чисел и их контроль на технологических потоках также важны для процессов получения дизельных топлив, но предлагаемый в работе подход не распространен на дизельные фракции,
5. В диссертации имеются некоторые стилистические неточности и опечатки в тексте, оформлении таблиц, обозначений в формулах и индексах.

Заключение

Приведённые выше замечания не являются принципиальными и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Оценивая диссертационную работу О.С. Коледина, отмечаю, что она полностью соответствует паспорту специальности 2.6.12. — «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» по пунктам 1 «Общие научные основы и закономерности физико-химической технологии нефти и газа. Молекулярное строение нефти и нефтяных систем, физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем, их коллоидно-химические свойства и методы исследования» и пункту 5 «Химотологические аспекты физико-химической технологии нефти и газа». Диссертационная работа выполнена на высоком профессиональном уровне и является актуальной, цельной, законченной научно-квалификационной работой.

По своей научной новизне, практической значимости и объему выполненных исследований диссертационная работа полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, так как в ней изложены новые научно обоснованные закономерности связи показателей воспламеняемости и детонации и их рекомендации их практического применения для контроля октановых чисел сырья и продукции нефтеперерабатывающих производств.

Считаю, что соискатель Коледин Олег Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. — «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ».

Официальный оппонент

доктор технических наук (05.17.07 - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ),
профессор, заведующий кафедрой
«Химическая технология переработки нефти и газа»
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный
технический университет»

Надежда Анатольевна Пивоварова

Адрес: 414056, г. Астрахань, ул. Татищева, стр. 16/1
Телефон: 8(8512) 614-198, + 7 (917) 190-74-85
e-mail: n.pivovarova@astu.org , nadpivov@mail.ru

Подпись заверяю



30.05.2023