

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Институт
химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук,
д-р хим. наук, профессор

А.В. Восмериков

« 23 » _____ 2023 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу **Коледина Олега Сергеевича** на тему «Прогнозирование характеристик детонации углеводородов моторных топлив», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

Актуальность темы выполненной работы. Диссертационная работа Коледина О.С. посвящена установлению взаимосвязи между структурой углеводородов ряда алканов, алкенов, циклоалканов, аренов и их показателями детонации. Объектами исследования являются индивидуальные алканы, алкены, циклоалканы, арены и их смеси – бензины, которые широко используются в нефтеперерабатывающей промышленности и являются компонентами товарных автобензинов.

Для повышения эффективности производственных процессов большое значение имеет поточное определение качества нефтепродуктов, особенно октановых чисел (ОЧИ). В этой связи необходим поиск закономерностей, основанных на взаимосвязи физико-химических свойств контролируемых объектов, прямые измерения которых трудоемки и связаны с использованием разного рода оборудования, с их топологической структурой. Получаемые данные могут быть использованы также при расчетах ОЧИ бензинов как на технологических потоках, так и в лабораторных условиях.

Все вышесказанное свидетельствует о том, что диссертационная работа Коледина О.С. выполнена на актуальную тему.

Актуальность проведенных исследований подтверждается и их выполнением в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-38-90085). Кроме того, монография по материалам диссертации, изданная при поддержке РФФИ и фонда имени Бутлерова, удостоена диплома конкурса научных изданий им. первопечатника Ивана Федорова.

Значимость для науки результатов диссертационных исследований автора. Впервые для прогноза ОЧИ углеводородов ряда алканов, алкенов, циклоалканов и аренов разработаны адекватные многофакторные нелинейные модели «структура-свойство» Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR), построенные с учетом разделения дескрипторов на энергетические и структурные составляющие.

Предложен подход, включающий хроматографический метод определения углеводородного состава бензиновых фракций, расчет ОЧИ по модели QSPR и расчет дипольных моментов.

Проведена апробация моделей для цетановых чисел (ЦЧ), температур вспышек, критических температур и давлений фазовых переходов жидкость-пар и коэффициентов теплопроводности.

Значимость для производства результатов диссертационных исследований автора. Предложены технологические рекомендации по автоматизированному контролю качества бензинов каталитического риформинга, изомеризации и каталитического крекинга.

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

Разработана «Программа для расчета собственных значений и соответствующих дескрипторов молекулярных графов», которая используется в лабораториях кафедры ТНГ ФГБОУ ВО УГНТУ (свидетельство о регистрации № RU 2019666827).

Основное содержание диссертации.

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

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

В первой главе диссертации приведен литературный обзор, в котором рассмотрены современные требования к качеству моторных топлив, дан анализ современного состояния прогнозирования их физико-химических свойств и характеристик воспламеняемости и детонации углеводородов по моделям «структура-свойство» (QSPR), рассмотрены современные топологические и физико-химические дескрипторы и базы данных.

Во второй главе обоснован выбор объектов исследования углеводородных систем, входящих в состав моторных топлив, описаны методы анализа и расчета.

В третьей главе изложены результаты прогноза ОЧИ в гомологических рядах алканов, алкенов, аренов и циклоалканов.

В четвертой главе изложена разработанная соискателем методика прогнозирования и контроля ОЧИ бензиновых фракций на технологических установках нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) путем сочетания хроматографического эксперимента с моделями QSPR и расчетами неидеальных углеводородных смесей.

В пятой главе автором предложена апробация моделей для ЦЧ с учетом физико-химических свойств исследуемых углеводородов.

Выводы, сделанные на основании результатов исследований, соответствуют научным положениям, цели и задачам диссертационной работы.

Публикации автора. 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.

Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации. Автореферат диссертации по своей структуре и содержанию соответствует диссертации и достаточно полно её отражает.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Основные результаты и выводы диссертации могут быть использованы в организациях, занимающихся изучением состава и свойств нефтяных систем (Институт химии нефти СО РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институт проблем нефти и газа РАН, Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение ФГБНУ Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, Центр промышленных инноваций ПАО «Газпром», «Газпромнефть-Омский НПЗ») и решением проблем их переработки (Уфимский государственный нефтяной технический университет, Томский политехнический университет, Самарский государственный технический университет, Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина), а также на предприятиях переработки нефти «ПАО АНК Башнефть».

Замечания и вопросы по диссертационной работе.

1. В литературном обзоре недостаточно внимания уделено поточным анализаторам определения октанового числа, которые основываются на характеристических частотах поглощения ИК-спектров.

2. Что автор понимает под термином «неидеальные топливные смеси»?

3. В основе подхода, который предлагает автор, лежит сочетание анализа компонентного состава бензиновой фракции методом хроматографии или хромато-масс-спектрометрии с применением модели QSPR для определения ОЧИ компонентов. Почему соискатель для демонстрации преимуществ своей методики не привел сравнительные характеристики точности оценки ОЧИ предложенным им методом с уже известными методами расчета ОЧИ, основанными на анализе

углеводородного состава, ОЧИ индивидуальных углеводородов с поправками на отклонения от аддитивности, например, с методом, предложенным Э.Д. Иванчиной, Ю.А. Смышляевой, А.В. Кравцовым и др.?

4. Как будет реализовываться на практике предложенная соискателем методика? Сколько времени занимают расчеты и насколько востребована высокая точность расчетов ОЧИ и ЦЧ в производственном процессе?

5. Модель QSPR используется соискателем для прогноза ЦЧ нормальных и замещенных алканов как компонентов дизельных топлив. Объектами исследования стали 27 углеводородов ряда алканов. Модель связывает с ЦЧ набор дескрипторов – в данном случае, топологических характеристик их молекулярных графов, функции собственных значений топологической матрицы молекулы, влияющих на ЦЧ и отражающих такие структурно-химические факторы, как разветвленность, протяженность углеродного скелета, и энергетические параметры молекул. Чем обусловлена выборка данного ряда алканов?

6. При построении моделей отсутствует разделение компонентов на алканы нормального и изостроения. Как это повлияет и какова будет погрешность расчета с учетом покомпонентного состава?

7. Каким будет характер влияния соединений, содержащих гетероатомы серы, азота и кислорода, при использовании модели QSPR при переходе на реальное сырье?

8. В главе 3.2 «Прогнозирование октановых чисел углеводородов» автор пишет: «Объектами исследования стали 36 углеводородов, которые входят в состав бензинов. Эти соединения представляют собой нормальные, а также разветвленные алканы и изоалканы, которые входят в состав бензинов (Таблица 3.2)». В таблице 3.2. автор приводит, в том числе метан и этан. Если пропан, бутан и его изомеры могут присутствовать в незначительном количестве в бензиновых фракциях, то углеводороды C_1 – C_2 вообще не стоило включать в таблицу по составу компонентов, присутствующих в бензиновых фракциях. Аналогичные замечания относятся к таблицам 3.6 и 3.8.

9. Насколько обоснованно включение в таблицы 3.10 и 3.12 в качестве компонентов бензиновых фракций алкенов C_2 – C_3 ?

10. В главе 3.2 нет обоснования выбора изомеров, с которыми была проведена оценка полученных расчетным методом ОЧИ. Возможно, для обоснования их выбора стоило бы привести среднее содержание выбранных изомеров в реальных бензиновых фракциях.

11. В главе 2 «Объекты и методы исследования», п. 2.2.1.1 «Методика определения октанового числа исследовательским методом» автор использует формулировки, из которых не понятно, октановые числа бензинов были определены им самостоятельно на установке УИТ-85 (УИТ-65) или это литературные данные? С какими величинами автор сравнивал представленные в главе 4 показатели ОЧИ, рассчитанные по предложенной им методике?

12. В таблице 4.1 приведены данные по углеводородному составу бензина изомеризации, найденные методами хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Дипольные моменты соединений в составе бензинов найдены методом самосогласованного поля Хартри-Фока 6-31G с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian (Таблицы 4.1-4.4). Как можно графически отобразить структуру молекул компонентов бензиновых фракций и визуализировать центры, за счет которых формируются и работают вышеупомянутые дипольные моменты?

13. Почему диссертантом не проведено сравнение с экспериментальными данными расчетных значений дипольных моментов, полученных методом квантовой химии?

Приведенные замечания не ставят под сомнение защищаемые положения и основные выводы диссертации, не снижают значимость полученных при выполнении диссертационной работы результатов.

Заключение о соответствии диссертационной работы критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней.

Диссертация Коледина Олега Сергеевича «Прогнозирование характеристик детонации углеводородов моторных топлив», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», является самостоятельным законченным научно-квалификационным исследованием, в котором на основе большого объема экспериментального материала и его теоретического обобщения получены достоверные и значимые результаты, обладающие научной новизной и практической значимостью.

Рассматриваемые в диссертации задачи охватывают вопросы, включенные в паспорт специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»: п. 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», п. 5 «Химмотологические аспекты физико-химической технологии нефти и газа».

В работе содержится решение научно-технической задачи поточного определения ОЧИ на установках НПЗ по составам бензинов, полученных методом хроматографии, данным об ОЧИ по модели QSPR, данным о дипольном моменте молекул с помощью средств поточной хроматографии с интегрированным микроконтроллером. Разработаны соответствующие методики и определены эмпирические коэффициенты установленных зависимостей для углеводородного сырья. Обоснована адекватность установленных закономерностей, проведено статистическое и теоретическое обоснование результатов. Полученные результаты

вносят существенный вклад в развитие научных основ технологии топлив и высокоэнергетических веществ.

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, степени обоснованности научных положений и выводов диссертационная работа Коледина Олега Сергеевича «Прогнозирование характеристик детонации углеводородов моторных топлив» отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а соискатель, Коледин Олег Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ».

Диссертационная работа Коледина Олега Сергеевича «Прогнозирование характеристик детонации углеводородов моторных топлив» и отзыв на неё рассмотрены, обсуждены и одобрены на расширенном научном семинаре лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), протокол № 2 от «22» мая 2023 г.

Отзыв подготовил:

Заведующий лабораторией
каталитической переработки
легких углеводородов
ИХН СО РАН,

канд. хим. наук (специальность
02.00.13 – Нефтехимия),
доцент (специальность
02.00.13 – Нефтехимия)

Людмила Михайловна Величкина

22.05.2023 г.

Тел. (3822) 491-623; <http://petroleum.su/>

E-mail: canc@ipc.tsc.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Почтовый адрес: 634055, г. Томск, пр. Академический, 4

Подпись Величкиной Людмилы Михайловны заверяю

Ученый секретарь ИХН СО РАН, канд. хим. наук



Степанов А.А.