

## ОТЗЫВ

официального оппонента Занозиной Ирины Интерновны  
на диссертационную работу Паймурзиной Натальи Халитовны  
**«Прогноз физико-химических свойств полициклических ароматических углеводородов нефтяных фракций по моделям «структура-свойство» и «спектр-свойства»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12 - Нефтехимия

Отзыв составлен на основании изучения диссертации, автореферата, ряда работ по теме исследования, опубликованных в печати.

### **1. Актуальность темы диссертационной работы.**

Актуальность диссертационной работы Паймурзиной Н.Х. очевидна: полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются интереснейшими объектами исследования, *наличие* которых в природных энергетических источниках (нефть, природные битумы, каменный уголь и др.), в тяжелых и целевых продуктах переработки *определяет перспективу применения* последних ввиду определенных характеристик ПАУ, в том числе и экологических. Значимость разработки и внедрения в практику методических приёмов и математических моделей, полученных при сочетании экспериментальных и справочных данных, позволяющих прогнозировать физико-химические свойства (ФХС) полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), возрастает с перспективой вовлечения в производственный процесс нетрадиционной трудноизвлекаемой нефти разведанных месторождений различных регионов РФ, при разработке ТЭО с целью интенсификации и модернизации действующих термических, термо- и гидрокаталитических технологических процессов, эффективного планирования производства, а также при создании отечественных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии.

В настоящее время широко известен ряд методов прогнозирования свойств ПАУ, в частности методы QSPR (*Quantative structure-property relationship*), которые применяются к индивидуальным соединениям, но не к многокомпонентным углеводородным смесям, поскольку отсутствует информация о качественном и количественном составе.

Под руководством профессора М.Ю. Долматова с успехом проводятся научно-технические исследования в области развития метода «спектр-свойства», позволяющего оценить ФХС непосредственно из видимых и УФ-спектров, апробированного при изучении более 100 ПАУ, содержащихся в нефти, нефтяных фракциях. Однако интерес представляет расширение подхода на донорно-акцепторные свойства асфальтенов нефти различных месторождений, имеющих ПАУ в составе полициклических ядер.

В ходе выполнения диссертационной работы Паймурзиной Н.Х. обнаружены новые, ранее неизвестные эффекты, связывающие ФХС с интегральными автокорреляционными параметрами спектра ПАУ. Данные параметры определяются по широким сигналам спектров поглощения в УФ и видимой областях. Идея диссертанта использовать интегральные параметры в качестве дескрипторов для прогноза ФХС ПАУ в сочетании с применением математических моделей, разработанных ранее представителями научной школы проф. М.Ю. Доломатова, является перспективной и актуальной.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.12 - Нефтехимия по пункту 1.

## **2. Научная новизна полученных результатов и выводов.**

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Впервые установлены закономерности связи топологических и квантовых дескрипторов с параметрами критического состояния в фазовых переходах «жидкость – пар» и других термодинамических свойств для алкилзамещенных нафталинов;
- Впервые разработаны двухфакторные математические модели для прогнозирования критических давлений, критических температур и критических объемов, которые могут быть применены в нефтехимии и нефтепереработке;
- Для ПАУ с количеством бензольных колец более трех подтверждены многофакторные модели связи топологических, спектроскопических и квантовых дескрипторов с ФХС. Разработаны 2-факторные регрессионные модели прогноза оценки температур кипения, коэффициентов межфазного распределения, эквивалентом токсичности;
- Впервые предложен спектроскопический в виде отношения интегрального широкополосного сигнала в видимой и ультрафиолетовой области для оценки донорно-акцепторных свойств др.

## **3. Обоснованность научных положений и достоверность результатов.**

Достоверность полученных данных подтверждена многолетними экспериментами, квантово-химическими расчётами, использованием надёжных БД, применением математической статистики при обработке экспериментальных данных, пакета квантово-химических программ и использованием сертифицированной аппаратуры, прошедшей метрологический контроль. Обоснованность научных положений, выносимых на защиту, достоверность результатов и сделанных на их основании выводов не вызывают сомнений.

Научные результаты, полученные диссертантом, представлены в 59 печатных трудах, в том числе 4 статьи в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science, 15 статей, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК Миннауки и высшего образования

России, тезисах докладов научно-технических российских и международных конференциях и форумах в период 2012-2022г.г. Имеется свидетельство о государственной регистрации базы данных и 6 патентов РФ.

#### **4. Практическая значимость состоит в следующем:**

- Разработаны многофакторные математические модели для прогноза ФХС ПАУ, которые могут быть использованы в расчетах и контроле технологических процессов.
- Разработана методика определения донорно-акцепторных свойств ПАУ и нефтяных асфальтенов по спектроскопическим дескрипторам, которая может быть использована в лабораторной практике.
- Показана возможность прогнозирования потенциально пригодного сырья коксования, состоящего из смесей ПАУ, для получения качественного игольчатого кокса по спектроскопическим дескрипторам.
- Результаты работы используются для контроля качества сырья коксования ПАУ и асфальтенов нефти в лаборатории и на учебных практикумах в вузе.

#### **5. Оценка содержания диссертации.**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных выводов. Изложена на 165 страницах, включает 60 таблиц, 32 рисунка, список сокращений, Приложения А-Д, Справки о внедрении. Библиографический список содержит 269 источников.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, поставлены цели, задачи, объекты и методы исследования, научная новизна и значимость работы для практики.

В **первой главе** рассмотрены классификация и физико-химические свойства ПАУ, входящих в состав нефти, каменноугольных смол, углеводородных фракций, продуктов сгорания топлив и нефтяных асфальтенов. Приведены сведения по современным приложениям метода QSPR для прогноза ФХС органических соединений. Приведены известные данные по структуре и свойствам ПАУ. Из 269 первоисточников менее четверти публикаций ранее 2000 г.

Во **второй главе** представлены объекты и методы исследований. В качестве объектов исследования выбраны ПАУ (более 120 соединений), входящих в состав высококипящих нефтяных фракций и остатков, а также углеводородные системы – нефтяные асфальтены и газойли каталитического крекинга.

С целью разработки математических моделей «структура-свойство» автором были выбраны широко известные топологические дескрипторы: индексы Винера и Цветковича, а также квантовые дескрипторы – потенциал ионизации и число электронов.

Для расчета значений потенциалов ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ) молекул ПАУ - метод гибридного функционала плотности (DFT).

Для разработки математических моделей «спектр-свойства» использовались спектроскопические дескрипторы, определяемые по электронным спектрам поглощения в УФ и видимых диапазонах.

В **третьей главе** приведены комбинированные модели «структура-свойство» (M1-M8) для прогнозирования *критических и термодинамических свойств* низкомолекулярных ПАУ ряда замещенных алкилнафталинов в фазовых переходах «жидкость-пар».

Для прогноза критических и термодинамических свойств ПАУ получены математические модели с использованием топологических и квантовых дескрипторов, качество которых подтверждается статистическими критериями. В табличном формате для сравнения приведены справочные и вычисленные значения изучаемых параметров для обучающей и тестовой выборки соединений. Проверка адекватности прогноза рассматриваемых свойств проведена на соединениях не используемых для построения моделей, относительные погрешности прогноза критических свойств не превышает 2,93%, а термодинамических – 2,83%.

В **четвёртой главе** описаны модели «структура-свойство» и «спектр-свойства» для прогноза термодинамических, донорно-акцепторных и канцерогенных свойств ПАУ с числом колец больше двух. Для прогноза температуры кипения и коэффициента распределения октанол-вода разработаны модели с использованием *квантовых дескрипторов*, коэффициенты детерминации которых составляют 0,98-0,99 и средняя относительная погрешность 0,97-1,4%.

Для прогноза канцерогенных и донорно-акцепторных свойств ПАУ предложены математические модели с использованием квантовых и спектроскопических дескрипторов. В качестве *спектроскопического* предложен новый дескриптор – относительный автокорреляционный параметр спектра. Приведены экспериментальные и расчетные данные, для наглядности – графические зависимости. Полученные модели характеризуются высокими коэффициентами детерминации 0,71-0,98 и средней относительной погрешностью прогноза указанных свойств 0,99 – 2,93%.

В **пятой главе** диссертантом представлен материал по апробации разработанных моделей при исследовании средних донорно-акцепторных свойств нефтяных асфальтенов (30 объектов), а также прогнозирования качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса по широкополосным относительным автокорреляционным *спектроскопическим дескрипторам*, определенным для сырья коксования, состоящего из смесей ПАУ. При сопоставлении расчетных (M15) и справочных значений температур

кипения ПАУ, входящих в состав сырья коксования, подтверждает адекватность зависимости.

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

#### **7. Замечания по работе:**

- 1) Одним из негативных свойств ПАУ является канцерогенность. По сравнению с оценкой других ФХС и прогнозируемых показателей мала выборка соединений (13), чем объясняется данный факт.
- 2) Желательно было бы в работе привести результаты исследования асфальтенов и смол, входящих в состав сырья производства игольчатого кокса.
- 3) В таблице 5.6 при обозначении температуры кипения расчетной и справочной (столбцы 5 и 6) отсутствует отличительный подстрочный «значок». Пример:  $T_{\text{кип р}}$  (расчетное) и  $T_{\text{кип с}}$  (справочное значение)
- 4) По тексту имеются технические опечатки.

Указанные выше замечания не носят принципиального характера и не снижают научную новизну и практическую ценность результатов, полученных Н.Х. Паймурзиной. Работа представляет интерес как для технологов, так и для специалистов научно-исследовательских лабораторий.

#### **8. Соответствие автореферата содержанию диссертации**

Автореферат по структуре, содержанию и оформлению соответствует требованиям ВАК РФ. Текст, иллюстрации, заключение автореферата соответствуют полностью материалам, изложенным в диссертации.

#### **9. Заключение**

Считаю, что диссертационная работа Паймурзиной Натальи Халитовны **«Прогноз физико-химических свойств полициклических ароматических углеводородов нефтяных фракций по моделям «структура-свойство» и «спектр-свойства»** является завершенной научно-квалификационной работой на актуальную тему, по научной новизне, практической значимости и объему выполненных исследований соответствует требованиям п.п.23,28 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842. В диссертационной работе представлены новые научно обоснованные двухфакторные регрессионные QSPR-модели и многомерные модели для прогноза физико-химических, критических свойств ПАУ, показана возможность практического применения разработанной методики и математических моделей для прогнозирования и оценки



качества сырья установок коксования, что имеет существенное значение для интенсификации и модернизации топливно-энергетического комплекса (ТЭК) страны.

Автор диссертации **Паймурзина Наталья Халитовна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12 Нефтехимия.

Официальный оппонент


Доктор технических наук  
(02.00.13-Нефтехимия),  
начальник отдела оценки качества  
нефти и нефтепродуктов АО  
«Средневолжский научно-  
исследовательский институт по  
нефтепереработке  
Адрес: 446200, г. Новокуйбышевск,  
ул. Научная, 1  
E-mail: [zanozinai@sni.rosneft.ru](mailto:zanozinai@sni.rosneft.ru)

 /Занозина Ирина Интерновна

Подпись Занозиной И.И. заверяю

Ведущий специалист сектора по  
персоналу и социальным программам  
АО «СвНИИНП»  
« 02 » февраля 2024 г.



 / О.М. Соловьева /