

## «УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Астраханский  
государственный технический университет»,  
д-р биол. наук, профессор

  
А.И. Неваленный  
«23» \_\_\_\_\_ 2024 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Астраханский государственный технический университет» на диссертационную работу **Паймурзиной Натальи Халитовны** на тему «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.

**Актуальность темы выполненной работы.** Диссертационная работа Паймурзиной Н.Х. посвящена установлению взаимосвязи физико-химических свойств полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) по моделям «структура-свойство» и «спектр-свойства». Объектами исследования являются ПАУ, состоящие из двух и более конденсированных бензольных колец, входящие в состав нефти, различных нефтяных дистиллятов, продуктов переработки каменноугольной смолы и конденсированных ядер нефтяных смол и асфальтенов, а также продуктов горения моторных топлив. Проблема прогнозирования физико-химических свойств ПАУ актуальна, так как эти соединения играют важную роль в процессах коксования и формирования углеродных и углеграфитовых материалов. Так, ПАУ являются источниками коксовых отложений на катализаторах крекинга, гидрокрекинга и риформинга и тем самым значительно снижают их каталитическую активность. Кроме того, многие ПАУ, благодаря повышенным электронодонорным и электроноакцепторным свойствам, являются перспективными объектами молекулярной электроники, а также обладают высокой склонностью к образованию молекулярных комплексов с переносом заряда.

Все вышесказанное свидетельствует о том, что диссертационная работа Паймурзиной Н.Х. выполнена на актуальную тему.

Актуальность проведенных исследований подтверждается и их выполнением в рамках стратегии РФ «Приоритет - 2030».

**Значимость для науки результатов диссертационных исследований автора.** Впервые обнаружены закономерности связи топологических и квантовых дескрипторов с параметрами критического состояния в фазовых переходах «жидкость – пар» для алкилзамещенных нафталинов. Разработаны двухфакторные математические модели для прогнозирования критических давлений, критических температур и критических объемов, которые могут быть применены в нефтехимии и нефтепереработке.

Обнаружены закономерности связи топологических и квантовых дескрипторов с такими физико-химическими свойствами ПАУ, как теплоемкость и теплота испарения, стандартная энергия образования Гиббса, температура кипения, а также вязкость и теплопроводность паров. Разработаны двухфакторные регрессионные модели для прогноза указанных свойств.

Для ПАУ с количеством бензольных колец более трех обнаружены многофакторные закономерности связи топологических, спектроскопических и квантовых дескрипторов с физико-химическими свойствами, а именно с температурами кипения, коэффициентами межфазного распределения в системе октанол-вода, эквивалентом токсичности. Разработаны двухфакторные регрессионные модели для прогноза указанных свойств.

Предложен новый спектроскопический дескриптор относительный автокорреляционный параметр для оценки донорно-акцепторных свойств ПАУ.

**Значимость для производства результатов диссертационных исследований автора.** Разработаны многофакторные математические модели для прогноза физико-химических свойств ПАУ, которые могут быть использованы в расчетах и контроле технологических процессов.

Показана возможность прогнозирования потенциально пригодного сырья коксования, состоящего из смесей ПАУ, для получения качественного игольчатого кокса по спектроскопическим дескрипторам (Патенты РФ № 2794435, № 2798119).

Результаты работы используются для контроля качества сырья коксования ПАУ и асфальтенов нефти в лаборатории «Углеродные материалы» кафедры «Технология нефти и газа» Уфимского государственного нефтяного технического университета, а также при проведении лабораторных занятий на кафедре «Технология нефти и газа».

#### **Основное содержание диссертации.**

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 165 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения и содержит 60 таблицы, 32 рисунка.

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

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 применениям методологии QSPR для расчета физико-химических свойств сложных органических веществ, в том числе нефтяных углеводородов. Проанализированы известные данные по структуре и свойствам ПАУ.

Во второй главе обоснован выбор объектов исследования ПАУ углеводородных систем, входящих в состав высококипящих нефтяных фракций и остатков, описаны экспериментальные и расчетные методы исследования. В качестве ПАУ рассмотрены 60 соединений замещенных алкилнафталинов и полициклических ароматических углеводородов с числом атомов более двух (61 соединение) пиренов, периленов, бисантенов и др. Описана методика регистрации электронных абсорбционных спектров в видимой и УФ области. Описана методика расчетов спектроскопических и топологических дескрипторов.

В третьей главе изложена результаты прогноза критических и термодинамических свойств низкомолекулярных ПАУ ряда замещенных алкилнафталинов с применением методов QSPR. Разработаны адекватные многомерные математические модели «структура-свойство» для прогноза критических параметров алкилнафталинов: критических объемов, критических температур и критических давлений с использованием квантовых и топологических дескрипторов. Адекватность предложенных моделей подтверждаются высокими коэффициентами корреляции 0,934-0,992 и относительной погрешностью прогноза 0,35-4,16%.

Также разработаны математические модели «структура – свойство» для прогноза термодинамических свойств алкилнафталинов: теплопроводности, теплоемкости жидкости, стандартные энергии Гиббса, температуры кипения, стандартная температура образования и вязкость газа по квантовым и топологическим дескрипторам. Адекватность моделей подтверждены коэффициентами корреляции R, равные 0,89-0,93, и критериями Фишера. Средняя относительная погрешность по прогнозу физико-химических свойств не превышает 1,77-2,83%.

В четвертой главе изложены результаты прогноза термодинамических, донорно-акцепторных и канцерогенных свойств ПАУ с числом колец больше двух. Впервые применен комбинированный подход, основанный на методологии совместного применения моделей «структура-свойство» и «спектр-свойства» с использованием топологических,

квантовых и спектроскопических дескрипторов. Проведен прогноз температур кипения, коэффициент распределения октонол-вода, канцерогенных и донорно-акцепторных свойств ПАУ. Адекватность прогноза температур кипения, коэффициентов межфазного распределения в системе октонол-вода, фактора канцерогенности характеризуются коэффициентами корреляции 0,84-0,99. Относительная погрешность при оценке указанных свойств составляет 0,51-3,09%. Для прогноза донорно-акцепторных свойств ПАУ в качестве спектроскопического дескриптора впервые предложен относительный автокорреляционный параметр спектра. Адекватность прогноза донорно-акцепторных свойств ПАУ характеризуется высокими коэффициентами корреляции 0,95-0,98 и низкими относительными ошибками 0,99-2,93%.

*В пятой главе* автором предложена апробация моделей для приближенной оценки средних донорно-акцепторных свойств нефтяных асфальтенов месторождений Киенгоп, Даниловское, Приобское, Северный и Малый Балык, а также асфальтенов крекинг-остатка гудрона, а также показана возможность прогнозирования качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса по относительному автокорреляционному параметру спектра. Показано, что результаты исследований могут быть использованы в нефтяной и нефтехимической промышленности.

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

**Публикации автора.** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 59 научных трудах, из которых 4 в журналах, индексируемых Web Of Science и Scopus; 15 статей в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Получено 6 патентов РФ и 1 свидетельство о государственной регистрации базы данных.

**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, ОАО «Институт нефтехимпереработки» г.Уфа, АО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», ФГБОУ «Астраханский государственный университет», Центр промышленных инноваций ПАО «Газпром», «Газпромнефть-Омский НПЗ», Уфимский государственный нефтяной технический университет.

### **Замечания и вопросы по диссертационной работе.**

1. В литературном обзоре недостаточно внимания уделено ПАУ в составе тяжелых высоковязких нефтей, горючих сланцев и природных битумов.
2. Почему методика «спектр-свойства» не использована для прогноза физико-химических свойств акилнафталинов?
3. Не ясно, чем обоснован выбор дескриптора, основанного на относительном автокорреляционном параметре спектра.
4. Почему прогноз качества сырья для игольчатого кокса ограничен тяжелыми газойлями терморекинга?
5. В тексте диссертации имеются отдельные опечатки.

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 Паймурзиной Натальи Халитовны «Прогноз физико-химических свойств полициклических ароматических углеводородов нефтяных фракций по моделям «структура-свойство» и «спектр-свойства», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия, 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 1.4.12. Нефтехимия: п. 1 «Химический состав нефти: анализ, исследование свойств и закономерностей распределения, выделение и использования классов групп соединений (парафины, нафтены, ароматические углеводороды, серо- азот- и кислородосодержащие соединения, смолистые, асфальтеновые и металлосодержащие компоненты)».

В работе содержится решение научно-технической задачи прогноза важных физико-химических ПАУ. 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 теоретических основ и технологии нефтехимии и нефтепереработки.

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, степени обоснованности научных положений и выводов диссертационная работа Паймурзиной Натальи Халитовны «Прогноз физико-химических свойств полициклических ароматических углеводородов нефтяных фракций по моделям «структура-свойство» и «спектр-свойства» отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а соискатель, Паймурзина Наталья Халитовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Диссертационная работа Паймурзиной Натальи Халитовны «Прогноз физико-химических свойств полициклических ароматических углеводородов нефтяных фракций по моделям «структура-свойство» и «спектр-свойства» и отзыв на неё рассмотрены, обсуждены и одобрены на расширенном научном семинаре кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» (ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»), протокол № 2 от «16 января 2024 г.».

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, 16  
Телефон: 8(8512) 614-198, + 7 (917) 190-74-85  
e-mail: n.pivovarova@astu.org, nadpivov@mail.ru

Подпись Пивоваровой Надежды Анатольевны заверяю

