

Соискатель: МУСИНА НАТАЛЬЯ СЕРГЕЕВНА

Тема диссертационной работы: РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Шифр и наименование научной специальности и отрасли науки, по которым выполнена диссертация:  
02.00.02 – АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

На заседании 17 ИЮЛЯ 2014 ГОДА ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ Д 002.109.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) **ЕДИНОГЛАСНО ПРИНЯЛ РЕШЕНИЕ ПРИСУДИТЬ МУСИНОЙ НАТАЛЬЕ СЕРГЕЕВНЕ УЧЕНУЮ СТЕПЕНЬ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК.**

На заседании присутствовали 24 члена диссертационного совета из 30:

1. Мясоедов Борис Федорович (председатель совета)
2. Колотов Владимир Пантелеймонович (заместитель председателя)
3. Спиваков Борис Яковлевич (заместитель председателя)
4. Захарченко Елена Александровна (ученый секретарь)
5. Большов Михаил Александрович
6. Волынский Анатолий Борисович
7. Дворкин Владимир Ильич
8. Дедков Юрий Маркович
9. Дементьев Василий Александрович
10. Зуев Борис Константинович
11. Карпов Юрий Александрович
12. Калмыков Степан Николаевич
13. Кубракова Ирина Витальевна
14. Марютина Татьяна Анатольевна
15. Моисеенко Татьяна Ивановна
16. Мясоедова Галина Владимировна
17. Новиков Александр Павлович
18. Новосадов Борис Константинович
19. Носов Виктор Николаевич
20. Севастьянов Вячеслав Сергеевич
21. Тимербаев Андрей Роландович
22. Федотов Петр Сергеевич
23. Филиппов Михаил Николаевич
24. Хамизов Руслан Хажсетович

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.109.01

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук по диссертации Н.С.Мусиной на соискание ученой степени кандидата химических наук

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 17.07.2014 № 3

О присуждении Мусиной Наталье Сергеевне, гражданке России, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия принята к защите 24 апреля 2014 года протокол № 2 диссертационным советом Д.002.109.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Косыгина, 19. Приказ о создании совета № 75/нк от 15.02.2013

Соискатель *Мусина Наталья Сергеевна* 1985 года рождения в 2007 году *окончила* Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина. В 2012 году *освоила программу* подготовки научно-педагогических кадров в *аспирантуре* Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, *работает* научным сотрудником в Обществе с ограниченной ответственностью «Объединенный центр исследований и разработок» Открытое акционерное общество «Нефтяная компания «Роснефть».

Диссертация *выполнена* в Лаборатории концентрирования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

**Научный руководитель** – доктор химических наук МАРЮТИНА Татьяна Анатольевна, ведущий научный сотрудник лаборатории концентрирования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук.

### **Официальные оппоненты:**

КУЗНЕЦОВ Владимир Витальевич - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Федерального государственного

образовательного учреждения высшего профессионального образования Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева;

КАРАНДАШЕВ Василий Константинович - кандидат химических наук, заведующий Лабораторией ядерно-физических и масс-спектральных методов анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

**Ведущая организация** – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Кубанский государственный университет, г. Краснодар, в своем **положительном заключении**, подписанном Темердашевым Зауалем Ахлоовичем, доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой аналитической химии, указала, что диссертационная работа, посвященная созданию универсального способа пробоподготовки для выделения и концентрирования микроэлементов из тяжелых нефтяных остатков (ТНО), является весьма своевременной и актуальной. В работе представлен комплексный подход к анализу ТНО, дающий возможность определения их углеводородного и элементного состава, в том числе с идентификацией происхождения (региона добычи и партии нефти). Полученные соискателем результаты очень важны для дальнейшего развития научных исследований в области аналитической химии применительно к технологиям глубокой переработки нефти.

Соискатель имеет **19** опубликованных работ, в том числе по теме диссертации **15** научных работ общим объемом 1,65 печатных листов, в том числе **4** статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях.

**Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:**

**Мусина, Н.С.** Определение углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков методом тонкослойной хроматографии / Н.С. Мусина, Т.А. Марютина // Перспективы науки. – 2014. – № 3(54).2014 – С.129-132. – ISSN 2077-6810.

**Musina, N.S.** Behavior of oil-aqueous solution systems in rotating coil column / A.V. Soin, N.S. Musina, T.A. Maryutina // J. Chromatograph Separat Techniq. – 2011. – N 1(2). – P.106. – ISSN 2157-7064.

**Musina, N.S.** New Possibility for REE Determination in Oil. International Journal of Spectroscopy / A.V. Soin, T.A. Maryutina, A.V. Soin // International Journal of Spectroscopy. – 2012. – V.2012. Article ID 174697. – ISSN 1687-9449.

**Мусина, Н.С.** Определение металлов в тяжелых нефтяных остатках методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / Т.А. Марютина, Н.С. Мусина // Журнал Аналитической химии. – 2012. – № 10 (67). - С.959. – ISSN 0044-4502.

В работах представлены: способ определения углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков методом тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором; способ определения элементного состава тяжелых нефтяных остатков методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой; изученные закономерности использования на стадии пробоподготовки растворения тяжелых нефтяных остатков в органических

растворителях *n*-пентане, гексане, толуоле, дихлорметане без воздействия и при воздействии на них постоянного магнитного поля; способ концентрирования и выделения микроэлементов с помощью вращающихся спиральных колонок; даны результаты определения углеводородного и элементного состава тяжелых нефтяных остатков Самарской, Шпаковской и Черниговской нефтей.

На диссертацию и автореферат поступило 8 отзывов. Все отзывы положительные. Краткий обзор отзывов с отражением критических замечаний.

Положительных отзывов без замечаний - 5

1. Профессор кафедры аналитической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, доктор химических наук **Дмитриенко С.Г**
2. Профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского», доктор химических наук **Штыков С.Н.**
3. Главный научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, доктор химических наук **Цизин Г.И.**
4. Заведующий лабораторией химического анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, доктор химических наук, профессор **Филиппов М.Н.**
5. Инженер департамента технологий добычи и переработки редких и редкоземельных металлов Общества ограниченной ответственности «Инженерный центр Московского физико-технического института по трудноизвлекаемым полезным ископаемым», кандидат химических наук **Попова А.З.**

Положительных отзывов с замечаниями - 3

1. Заведующий сектором Лаборатории методов исследования анализа вещества и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, кандидат химических наук, старший научный сотрудник **Седых Э.М.:**
  - в работе не достаточно полно описан механизм воздействия магнитного поля на растворы тяжелых нефтяных остатков, приводящих к изменению их углеводородного состава;
  - не изучено воздействие магнитного поля (при его использовании в качестве способа пробоподготовки) на определение элементов (в частности V) в тяжелых нефтяных остатках методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой при прямом вводе образца, что может привести

к разрушению соединений ванадия в нефти и позволить определять ванадий указанным методом.

2. Заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки ИНХ СО Российской академии, заведующий аналитической лабораторией, доктор технических наук **Сапрыкин А.И.:**

- в тексте реферата отсутствует информация о происхождении методики автоклавной минерализации проб тяжелых нефтяных остатков, поэтому не совсем понятно, является применяемая процедура авторской или уже применялась ранее для анализа нефтей;
- оригинальный способ концентрирования микроэлементов методом вращающихся спиральных колонок на первый взгляд представляется пригодным также и для сочетания с методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, однако для этой цели автор применяет автоклавное вскрытие, хотелось бы знать, чем обоснован этот выбор;
- на стр. 14 автореферата со ссылкой на табл. 5 сказано, что при прямом вводе в индуктивно связанную плазму раствора тяжелых нефтяных остатков в толуоле, определяемые методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой содержания элементов выше, чем при использовании оксидола. Однако, из таблицы видно, что эти различия не являются значимыми в пределах приводимых автором доверительных интервалов;
- к сожалению, в тексте автореферата имеются опечатки, например (стр. 14) и не совсем удачные выражения (стр. 18).

3. Заместитель заведующего аналитической лабораторией Общества ограниченной ответственности «Объединенный центр исследований и разработок», кандидат химических наук **Жмаева Е.В.**

- из текста автореферата не ясно, какие именно нефтяные фракции относятся к тяжелым нефтяным остаткам;
- в таблице 2 на стр. 9 некорректно указаны методы определения плотности при 20°C и вязкости кинематической при 100°C;
- в главе 3 автором обсуждаются элементы, относящиеся к каталитическим ядам. Однако, не уделено внимание выделению и определению Hg, As и Mo, которые также являются каталитическими ядами и содержание которых необходимо контролировать в процессе нефтепереработки;
- на стр. 17 (глава 4) автор отмечает, что «полученные результаты анализа образцов тяжелых нефтяных остатков методом ТСХ-ПИД хорошо коррелируют с физико-химическими показателями нефтей». С какими именно физико-химическими показателями нефтей и какого рода корреляции выявлены? Этот вопрос необходимо обсудить более детально;
- в тексте автореферата указано (стр. 23, глава 6), что был произведен расчет конструкторских параметров вращающихся спиральных колонок для выделения фракций нефти 150...200°C и 300...350°C. Удалось ли, используя эти расчеты фактически выделить указанные выше фракции? Соответствует ли

выход этих фракций данным, полученным при фракционировании нефти методом дистилляции в соответствии с ASTM D 2892?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их научными и практическими достижениями в области методов химического анализа, таких как химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- предложен комплексный подход к анализу тяжелых нефтяных остатков, позволяющий определять их элементный и углеводородный;
- разработана методика определения элементного состава тяжелых нефтяных остатков методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, основанная на прямом вводе растворов тяжелых нефтяных остатков в толуоле в спектрометр;
- разработан оригинальный способ концентрирования элементов из тяжелых нефтяных остатков с использованием вращающихся спиральных колонок, позволяющий расширить число определяемых элементов методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой;
- показана перспективность использования воздействия магнитного поля на стадии пробоподготовки для анализа тяжелых нефтяных остатков методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором с целью определения их региона происхождения;
- продемонстрирована принципиальная возможность использования вращающихся спиральных колонок для фракционирования сырой нефти, в том числе и для выделения тяжелых нефтяных остатков.

**Теоретическая значимость** исследования обоснована тем, что:

- впервые исследованы зависимости изменения углеводородного состава растворов тяжелых нефтяных остатков в *n*-пентане, гексане, толуоле и дихлорметане под действием постоянного магнитного поля, что позволило идентифицировать специфические особенности (*fingerprint*) тяжелых нефтяных остатков из различных регионов происхождения методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором;
- показана возможность применения на стадии пробоподготовки вращающихся спиральных колонок для концентрирования и выделения металлов из растворов тяжелых нефтяных остатков при их элементном анализе;
- изучены процессы перемешивания отдельных нефтяных фракций во вращающихся спиральных колонках и впервые доказана принципиальная возможность использования вращающихся спиральных колонок для фракционирования сырой нефти (без ее термической обработки).

Значение полученных соискателем результатов исследования **для практики** подтверждается тем, что:

- предложен единый растворитель (толуол) для подготовки образцов тяжелых нефтяных остатков для последующего определения их элементного и углеводородного состава, что значительно сокращает время пробоподготовки образцов;
- оптимизированы условия определения элементного состава тяжелых нефтяных остатков методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой при прямом вводе растворов тяжелых нефтяных остатков в толуоле в спектрометр, позволяющие сократить время анализа до 30 минут;
- разработан способ экстракционного концентрирования и выделения микроэлементов из растворов тяжелых нефтяных остатков с использованием вращающихся спиральных колонок;
- предложены практические рекомендации применения оригинального способа пробоподготовки тяжелых нефтяных остатков путем воздействия постоянного магнитного поля на растворы тяжелых нефтяных остатков в различных органических растворителях;
- представлены методические рекомендации по расчету параметров конструкции вращающихся спиральных колонок для выделения тяжелых нефтяных остатков из сырой нефти без термической обработки.

**Оценка достоверности** результатов исследования выявила:

- экспериментальные результаты получены на сертифицированном оборудовании: спектрометре iCAP 6500 Duo фирмы Thermo Scientific с системой ввода ISOMIST, приборе МК-6S фирмы IATROSCAN для тонкослойной хроматографии, газовом хроматографе Agilent 6890N с масс-селективным квадрупольным анализатором Agilent 5973N. Показано, что воспроизводимость результатов исследования при использовании различных методиках пробоподготовки лежит в интервале от 2 до 5 %;
- для доказательства правильности полученных результатов использовано сопоставление с данными сертифицированных стандартных образцов состава;
- установлено совпадение данных, полученных в диссертации по анализу тяжелых нефтяных остатков определенных месторождений, с имеющимися независимыми данными, опубликованными в отечественных и зарубежных источниках по аналитической химии тяжелых нефтяных остатков.

**Личный вклад** соискателя состоит в:

- разработке комплексного подхода к анализу тяжелых нефтяных остатков, позволяющего определить элементный и углеводородный состав тяжелых нефтяных остатков с целью вовлечения их в процесс глубокой переработки нефти, рекомендаций по технологии пробоподготовки растворов тяжелых нефтяных остатков с применением воздействий постоянного магнитного поля;
- создании способа определения элементного состава тяжелых нефтяных остатков методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой путем прямого ввода растворов тяжелых нефтяных остатков в толуоле;

- усовершенствовании конструкции вращающихся спиральных колонок для экстракционного концентрирования и выделения микроэлементов из тяжелых нефтяных остатков;
- интерпретации экспериментальных данных, апробации результатов исследования и подготовке основных публикаций соискателя по выполненной работе.

**Дальнейшее использование разработок** Мусиной Н.С. **рекомендуется** в ОАО «НК «Роснефть», ОАО «Газпромнефть» и других нефтеперерабатывающих организациях. Методологию, развитую соискателем в диссертации, и основные результаты его исследований целесообразно использовать в аналитических лабораториях и в учебных учреждениях высшего профессионального образования, подготавливающих специалистов для нефтегазовой отрасли: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Тюменском государственном нефтегазовом университете, Кубанском государственном университете.

Диссертационная работа Мусиной Н.С. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ на соискание ученой степени кандидата химических наук представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным *Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842*. Работа содержит решение важной задачи определения элементного и углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков, которое будет способствовать их вовлечению в процесс глубокой нефтепереработки. Содержание работы соответствует специальности 02.00.02 – аналитическая химия. На заседании 17 июля 2014 года диссертационный совет принял решение **присудить** Мусиной Наталье Сергеевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **24** человек, из них **17** докторов наук по специальности аналитическая химия, в том числе **5** докторов, обеспечивающих химические науки, участвовавших в заседании, из **30** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - **24**, против - **нет**, недействительных бюллетеней - **нет**.

Председатель диссертационного совета,  
академик РАН, доктор химических наук



Мясоедов Б.Ф.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Захарченко Е.А.

23.07.2014