

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Катария Яш Виджай на тему: «Синтез основ полиолефиновых масел путем олигомеризации олефинов, полученных по Фишеру-Тропшу», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Базовые масла являются основным компонентом таких продуктов, как смазочные материалы, моторные масла и жидкости для металлообработки. В зависимости от происхождения, способа очистки и свойств их разделяют на пять основных групп. К I-III группам относят продукты из фракций сырой нефти, IV группа включает синтетические масла, в том числе на основе поли(альфа-олефинов) (ПАО), а в группу V включены базовые масла, не вошедшие в другие группы. Наиболее востребованными для авиационной, автомобильной и других отраслей промышленности являются масла на основе ПАО, обладающие устойчивостью к температурным перепадам, низкой температурой застывания, низким коэффициентом испарения, что делает их пригодными для эксплуатации в экстремальных климатических условиях. Им также свойственна высокая окислительная стабильность. Потребность в высококачественных ПАО маслах растет с каждым годом, что делает **актуальным** разработку новых ПАО масел и технологий их производства.

Основным способом получения альфа-олефинов является каталитическая олигомеризация этилена, а наиболее часто используемым мономером для синтеза ПАО – 1-децен. При этом имеются единичные работы, в которых ПАО получают из смесей алканов различного строения, например, из бензиновой или дизельной фракции, синтезированных по реакции Фишера-Тропша. Катализаторы и технологии синтеза смесей углеводородов по реакции Фишера-Тропша активно разрабатываются в РФ в последние годы, что делает такие смеси дешевыми и доступными для дальнейшего использования. Расширение линейки исходных соединений для синтеза ПАО дает возможность не только контроля свойств ПАО масел, но и придания им новых функциональностей. Синтез ПАО осуществляют обычно каталитически с использованием кислот Льюиса или металлоценов. Однако олигомеризацию альфа-олефинов можно вести и в условиях радикального инициирования. Удивительно, но этот подход остается практически не изученным, несмотря на то, что радикальная полимеризация, в отличие от ионной или координационно-ионной толерантна к функциональностям мономеров и растворителей, не чувствительна к влаге воздуха и часто малочувствительна к кислороду воздуха. Кроме того, аппаратурно и технологически она проще. Сочетание новых объектов исследования с новым подходом к осуществлению синтеза ПАО и разработка технологических решений для реализации этого синтеза обладает всеми признаками **научной новизны**, а предложенная постановка работы представляет несомненный научный интерес и является **актуальной**.

Теоретическая значимость работы обусловлена кинетическим анализом закономерностей радикальной и окислительной олигомеризации смеси олефинов разного строения и установления взаимосвязи между составом исходной смеси и свойствами конечного продукта олигомеризации. **Практическая значимость** работы заключается в определении оптимальных технологических параметров проведения радикальной и окислительной олигомеризации смеси альфа-олефинов разного строения и выработке технологических рекомендаций реализации процесса.

Работа Катария Яш Виджай построена классическим образом и состоит из списка сокращений, введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения с выводами, списка литературы и двух приложений в виде актов о внедрении результатов. Диссертация изложена на 129 страницах, содержит 31 рисунок, 26 таблиц, 1 схему, 2 приложения и библиографический список из 166 наименований.

Литературный обзор посвящен как мономерам, используемым для синтеза ПАО, так и процессам получения ПАО. Начало литературного обзора, на мой взгляд, затянуто и частично повторяет актуальность и степень разработанности темы. Переходя к мономерам, автор анализирует свойства масел, получаемых из пропилена, 1-гексена, 1-октена, ун-, до-, тетра- и 1-децена и обосновывает выбор последнего как наиболее практически значимого, поскольку именно его олигомеры характеризуются самыми низкими температурами замерзания. В этом разделе автор обсуждает принципы олигомеризации этилена с использованием Ni-, Al- и Zr-катализаторов и металлоценов (цирконоценов) и получения альфа-олефинов по Фишеру-Тропшу с использованием Co, Fe, Cu/K, Fe-Zn/Na катализаторов и др., сравнивает селективность катализаторов, однако не приводит информации о производительности катализаторов. В этой части работы, как и далее не хватает химических реакций/схем, иллюстрирующих образование альфа-олефинов (для олигомеризации этилена) или обсуждения приведенных схем (для Фишера-Тропша, рис. 1.3).

Анализ катионной олигомеризации альфа-олефинов под действием кислот Льюиса (BF_3 , AlCl_3) с сокатализаторами позволил автору сформулировать недостатки этого подхода, которые заключаются в токсичности реагентов, необходимости очистки сточных вод, что приводит к повышению стоимости продуктов. Более успешным является применение хромовых и титановых катализаторов. В качестве новых подходов автор также рассмотрел применение металлоценовых катализаторов (цирконоценов) и ионных жидкостей в сочетании с Al-кислотами Льюиса. Во всех научных исследованиях использовали или отдельные мономеры и проводили их гомоолигомеризацию, либо смесь из двух компонентов. Однако в последние годы возник интерес к использованию сырья нефтеперерабатывающих заводов (потока НПЗ) для производства базовых масел. В этом случае в качестве катализатора также использовали Al-кислоты Льюиса.

Подводя итоги литературного обзора, автор формулирует основную задачу, которую планирует решить в работе, связанную с разработкой технологии олигомеризации альфа-олефинов в условиях радикального инициирования. Эта задача не была решена ранее, и она является новой.

Глава 2 представляет собой экспериментальную часть, в которой автор описывает исходные вещества, методы получения бензиновой и дизельной фракции альфа-олефинов и проведения олигомеризации, выделения и характеристики продуктов, методы исследования.

Глава 3 содержит основные результаты диссертации и их обсуждение. В этом разделе автор подробно рассматривает закономерности радикальной олигомеризации 1-децена и синтетической углеводородной фракции, а также окислительной олигомеризации 1-децена и синтетической углеводородной фракции. Для олигомеризации 1-децена автор выбрал три инициатора – динитрилазобисизомасляной кислоты (ДАК или АИБН, в тексте работы неожиданно изменилась аббревиатура на АБДН), перекись бензоила (ПБ) и перекись дикумила (ПК). Причины выбора этих инициаторов в тексте работы не обсуждаются. Олигомеризацию вначале проводили при 90 °С. В этих условиях период полураспада инициаторов убывает в ряду ДАК (~20 мин) – ПБ (~70 мин) – ПК (~150 мин). Естественно, что и выход продуктов олигомеризации понижается в том же ряду инициаторов. Время, соответствующее 10 периодам полураспада инициатора, для этих соединений также различается (~3, ~12, и ~25 ч, соответственно), однако во всех случаях после 12 ч реакции выход продуктов олигомеризации выходит на постоянное значение. Это удивительный факт, требующий объяснения. Увеличение температуры на 10 °С приводит к естественному росту константы скорости распада инициатора в 3-4 раза. Как следствие, ДАК полностью расходуется уже менее, чем за 1 ч. Дальнейшее повышение температуры до 200 °С делает эксперименты с ДАК и ПБ практически бессмысленными, т.к. в этих условиях инициатор разлагается в течение времени нагрева образца до нужной температуры.

Кинетика олигомеризации (3.4), к сожалению, обсуждается в отрыве от данного раздела (3.1). Мне видятся некоторые противоречия между результатами и их интерпретацией. Это связано, главным образом с тем, что автор, обсуждая кинетическую схему процесса, забыл о передачи цепи на мономер. Для альфа-олефинов эта реакция характерна, протекает с высокой скоростью и приводит к появлению аллильных радикалов, неспособных инициировать полимеризацию. Следствием этого будет иная кинетическая схема, отличная от классической радикальной полимеризации (рис. 3.22), и другие порядки по мономеру и инициатору. Второй порядок скорости по мономеру не согласуется ни с теорией классической радикальной полимеризации, ни с закономерностями деградационной передачи цепи. Однако в свете высоких температур, используемых авторами, можно предположить, что в исследуемых процессах реализуется самоинициирование мономером, что и приводит к завышенному значению порядка по мономеру.

Разделы 3.2 и 3.4, связанные с олигомеризацией синтетической углеводородной фракцией, вызывают большой интерес, поскольку, регулируя состав олефинов фракции, можно получать целый спектр продуктов с различными свойствами. В этом случае речь фактически идет о сополимеризации многокомпонентной смеси. В дополнение к вышеперечисленным вопросам здесь добавляются новые, связанные с определением выхода продукта олигомеризации и состава этого продукта. Каким образом автор определял расход мономеров? Из описания экспериментов мне осталось непонятным. Также неясно, как из данных ГХ-МС были сделаны выводы о происхождении продуктов олигомеризации. На мой взгляд, здесь было бы полезно использовать дополнительные методы исследования, например, гель-проникающую хроматографию, МАЛДИ и др. Также стоило бы использовать метод ЯМР спектроскопии для того, чтобы определить расхождование двойных связей в смеси. Это позволило бы точнее определить выход продуктов олигомеризации. Описание кинетики соолигомеризации мне остается непонятным. Какой константе скорости отвечают полученные величины?

При разработке окислительной олигомеризации автор использовал сиккативы – органические соли металлов, которые выступают в качестве компонента окислительно-восстановительной системы и обеспечивают образование радикалов, вызывающих олигомеризацию. Традиционно, сиккативы способствуют сшивке, например, алкидных смол. Мне не очень понятно, почему в данном случае идет именно олигомеризация. Тем не менее, проведена большая работа по поиску подходящего катализатора, обеспечивающего наибольший выход олигомеров.

Разработав способы олигомеризации, автор оценил свойства полученных продуктов, включая кинематическую вязкость, индекс вязкости и температуру замерзания. Полученные результаты весьма убедительны и показывают, что можно получать продукты (масла) с необходимым набором свойств. Таким образом, автор успешно добился поставленной цели.

Это позволило перейти к финальной части работы, связанной с разработкой технологических основ получения полиолефиновых масел (глава 4). Разработанная технологическая схема должна обеспечивать высокий выход целевых продуктов, соответствие их свойств техническим требованиям и эффективное использование сырьевых и энергетических ресурсов. Автор сконцентрировал свои усилия на окислительной олигомеризации, поскольку именно она позволила получить требуемые продукты с максимальным выходом. Автором была предложена технологическая схема, проведен расчет параметров реактора и им были получены положительные заключения экспертизы о том, что результаты работы могут быть использованы при разработке проектной документации на технической перевооружение объектов нефтехимии, а разработанные технологические основы могут быть использованы при получении основ синтетических полиолефиновых масел на основе смесей олефинов, синтезированных по Фишеру-Тропшу.

Работа выполнена с применением современных методов исследования, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертационного исследования.

Часть пожеланий и комментариев были уже перечислены. Ниже сформулированы некоторые дополнительные замечания и вопросы, которые возникли при прочтении диссертации и автореферата.

1. В работе не удачно приведены данные о точном составе бензиновой и дизельной фракции альфа-олефинов. Сначала (стр. 68, табл. 3.1) автор ограничивается их делением на *n*- и *изо*-алканы, алкены и разветвленные алкены. Затем на стр. 69 (рис. 3.5) автор приводит гистограммы массового распределения молекул по числу атомов углерода в цепи. К сожалению, понять из этих данных мольный состав олефиновой фракции в продуктах реакции Фишера-Тропша, обозначенных как DIS-1 и GAS-1, весьма затруднительно. Без этой информации весьма сложно интерпретировать результаты олигомеризации.

2. На чем основан выбор инициаторов, температур и растворителей (температура кипения которых существенно ниже температуры эксперимента) для проведения эксперимента? Что вызывает олигомеризацию после полного расхода инициатора?

3. На рис. 3.16, 3.17, 3.19 и 3.23 приведены зависимости расхода 1-децена от времени. Мне кажется, что под расходом автор имел ввиду концентрацию 1-децена (3.16, 3.17 и 3.19). Если это так, то размерность расхода неверная. Тем более, что на рис. 3.23 она другая. Хотелось бы понять также, на основании каких данных были получены эти зависимости.

4. Приведенные на рис. 3.5, 3.9 и 3.10 гистограммы некорректно называть молекулярно-массовым распределением.

5. Из текста непонятно, какие из алkenов и с какой скоростью подвергаются олигомеризации при использовании смесей, полученных по реакции Фишера-Тропша.

6. В работе не хватает описания кинетической схемы процесса радикальной олигомеризации, из которой можно было бы понять, чему соответствуют полученные кинетические величины (энергия активации, константа скорости). Схемы, приведенные на рис. 3.22 и 3.25 частично отражают механизм олигомеризации и не объясняют полученные кинетические закономерности.

Несмотря на высказанные замечания, работа оставляет положительное впечатление. Нет сомнений в актуальности и практической значимости тематики диссертационного исследования и ее безусловно стоит развивать, а автором были получены новые и практически важные результаты.

Диссертационная работа Катария Яш Виджай «Синтез основ полиолефиновых масел путем олигомеризации олефинов, полученных по Фишеру-Тропшу», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, является законченным научно-квалификационным

исследованием, которое по актуальности, объему материала, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям ВАК Минобрнауки РФ (п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Правительством Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции). Работа полностью соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (технические науки) в части п. 2 (Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм). Автор диссертационной работы Катария Яш Виджай заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Доктор химических наук
(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения),
профессор кафедры высокомолекулярных соединений
химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»

Черникова Елена Вячеславовна

Подпись д.х.н., проф. Е.В. Черниковой удостоверяю:

И.о. декана химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»,
доктор химических наук, профессор

Карлов Сергей Сергеевич

Адрес места работы:
119991, г. Москва, Ленинские горы,
дом 1, строение 3,
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»,
Тел.: +7 (495) 9395406
Эл. адрес: chernikova_elena@mail.ru

