

ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертационную работу Катария Яш Виджай
«Синтез основ полиолефиновых масел путем олигомеризации
олефинов», представленную на соискание ученой степени кандидата
технических наук по специальности

1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Актуальность темы. В настоящее время существует большая потребность в высококачественных полиолефиновых маслах для авиационной, автомобильной и других отраслей промышленности. Полиолефиновые масла получают каталитической олигомеризацией альфа-олефинов, таких как 1-децен, 1-додцен, которые, в свою очередь, либо импортируют, либо синтезируют по зарубежным технологиям из этилена.

Актуальность представленной диссертации определяется отсутствием российских технологий получения полиальфаолефиновых масел и мономеров для их синтеза. Новые научно-обоснованные технологические решения в области синтеза основ полиолефиновых масел с использованием соединений, полученных из доступного сырья, предопределяют успешную разработку эффективных экологически и экономически приемлемых отечественных технологий получения смазочных материалов.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в том, что автором разработаны научно-обоснованные технологические решения для получения основ синтетических полиолефиновых масел путем радикальной и окислительной олигомеризации внутренних и терминальных олефинов углеводородных фракций C_5 - C_{10} , C_{10} - C_{15} и C_{11} - C_{18} , полученных по методу Фишера-Тропша, которые позволяют превращать нецелевые продукты – смесь олефинов – в продукты с добавленной стоимостью.

Автором впервые осуществлена окислительная олигомеризация олефинов различного строения фракции углеводородов C_{10} - C_{15} , образующихся в процессе синтеза Фишера-Тропша, с использованием в качестве катализаторов коммерчески доступных сиккативов на основе октоатов металлов и предложен ее механизм. Показана эффективность радикальной олигомеризации олефинов различного строения, входящих в состав углеводородных фракций C_5 - C_{10} и C_{11} - C_{18} – продуктов реакции Фишера-Тропша, для получения основ синтетических полиолефиновых масел.

Теоретическая и практическая значимость работы. Автором установлены закономерности влияния состава фракции синтетических углеводородов и способа их олигомеризации на физико-химические характеристики (кинематическая вязкость, индекс вязкости, температура застывания, плотность) получаемых продуктов.

Разработаны:

технологии получения основ синтетических полиолефиновых масел радикально-инициированной и окислительной олигомеризацией олефинов

бензиновой и дизельной фракций, полученных синтезом Фишера-Тропша и даны технологические рекомендации проведения процессов;

принципиальная технологическая схема синтеза основ полиолефиновых масел путем окислительной олигомеризации олефинов фракции углеводородов «C₁₀-C₁₅», полученных по методу Фишера-Тропша.

Преимуществом разработанных технологий является:

- использование в качестве исходного сырья вместо индивидуальных альфа-олефинов (1-децен, 1-додецен и др.) неразделенных смесей олефинов и парафинов различного строения, полученных из CO и H₂ в результате синтеза Фишера-Тропша;

- проведение реакции олигомеризации олефинов без использования дорогих металлоценовых или опасных в обращении и токсичных катализаторов, таких как BF₃ и AlCl₃.

Способы олигомеризации олефинов синтетических углеводородных фракций, предложенные в диссертационной работе, прошли экспертизу в ООО «Северо-Кавказский экспертный центр». Подтверждено, что разработанные технологические рекомендации и принципиальная технологическая схема могут быть использованы на предприятиях нефтехимии для получения основ синтетических полиолефиновых масел, а полученные продукты удовлетворяют основным требованиям (кинематическая вязкость при температуре 100 °С, индекс вязкости, плотность, температура застывания), предъявляемым к синтетическим полиолефиновым маслам.

Структура и объем работы. Диссертационная работа Катария Я. В. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных автором результатов, описания методик, заключения и списка литературы, который насчитывает 166 ссылок, ряд из которых принадлежат автору работы. Диссертация изложена на 129 страницах, включает 31 рисунок, 1 схему, 26 таблиц и 2 приложения.

Первая глава – обзор литературы – представляет собой достаточно подробный анализ современной научной литературы, посвященной синтезу и исследованию свойств полиолефиновых масел. Рассмотрены важнейшие мономеры и способы их олигомеризации. Проанализированы с указанием достоинств и недостатков различные каталитические системы, используемые для получения полиолефиновых масел. Показаны области применения и перспективы развития рынка синтетических базовых масел.

Во второй главе приводятся методики проведения радикальной и окислительной олигомеризации олефинов различного строения, синтезированных реакцией Фишера-Тропша, а также методики экспериментальных исследований состава исходных синтетических углеводородных фракций и полученных продуктов. Здесь же описаны методы определения эксплуатационных характеристик (кинематическая вязкость при температуре 100 °С, индекс вязкости, температура застывания) синтезированных основ полиолефиновых масел.

Третья глава посвящена исследованию радикально-инициированной и окислительной олигомеризации 1-децена, взятого в качестве модельного соединения, и олефинов, содержащихся в синтетических углеводородных фракциях, полученных способом Фишера-Тропша. В этой же главе описаны выполненные кинетические исследования радикальной и окислительной олигомеризации синтезированных алкенов и 1-децена, на основании которых автором сделан вывод, что радикально-инициированная и окислительная олигомеризация синтезированных олефинов является реакцией второго порядка, а лимитирующей стадией – обрыв цепи путем рекомбинации, что объясняет практически полное отсутствие в продуктах ненасыщенных соединений.

Определены оптимальные условия радикально-инициированной олигомеризации как 1-децена, так и синтетических смесей олефинов: проведение реакции в среде полярного растворителя (ацетон), в присутствии 0,5 мас. % инициатора азобисизобутиронитрила АИБН, при температуре 200 °С в течение 12 часов, что приводит к 100 % конверсии в целевые олигомерные продукты с выходом в расчете на исходное сырье 42,5 % – для 1-децена, 39,5 % – для фракции DIS-1 и 36 % для фракции – GAS-1. При изучении окислительной олигомеризации 1-децена и смесей олефинов различного строения, содержащихся во фракции синтетических углеводородов C₁₀ – C₁₅, установлено, что наилучшим катализатором является октоат циркония (5 мас. %), а оптимальные условия проведения процесса, следующие: давление воздуха 2,5 МПа, температура реакции 160 °С, продолжительность 6 ч, что приводит к 100 % конверсии олефинов с выходом целевых продуктов олигомеризации в расчете на исходное сырье 52,7 %.

После ознакомления с результатами кинетических исследований возникает ряд вопросов и замечаний. Во-первых, при проведении радикальной полимеризации при «оптимальной» температуре 200 °С изученные инициаторы, которые применяют при более низких температурах (АИБН при 50—70 °С, перекись бензоила при 80—95 °С, а перекись трет-бутила при 120—140 °С) вероятно, разлагаются в самом начале реакции, а далее происходит их «выгорание». Далее, непонятно, как объяснить зависимость кинетических кривых при этой высокой температуре от типа инициатора. Трудно объяснить и второй порядок по мономеру. Судя по всем приведенным кинетическим кривым, 100% конверсия за указанные времена реакций также не достигается.

Четвертая глава посвящена разработке технологии получения основ полиолефиновых масел олигомеризацией синтетических смесей олефинов, полученных по Фишеру-Тропшу.

Технологические рекомендации, разработанные для синтеза основ полиолефиновых масел окислительной олигомеризацией синтетических смесей углеводородов, были использованы для получения основы полиолефинового масла, аналогичного по эксплуатационным свойствам коммерческому маслу ПАО-11. В этой же главе представлена принципиальная технологическая схема производства основ полиолефиновых масел из олефинов синтетических углеводородных фракций «C₁₀-C₁₅» путем

окислительной олигомеризации с использованием в качестве катализатора октоата циркония.

Следует отметить, что предложенные технологические приемы основаны на проведенных автором исследованиях, и некоторые разработки достаточно удачны.

Степень обоснованности и достоверности научных результатов, положений, выводов и заключений, представленных в диссертации.

Достоверность научных результатов, положений, выводов и заключений не вызывает сомнений, так как они основываются на большом объеме экспериментальных исследований в области синтеза полиолефиновых масел.

Обоснованность результатов, выводов и заключений диссертационной работы обусловлена согласованностью с современными научными представлениями и положениями, разработанными ведущими учеными, проводящими исследования в области синтеза и исследования свойств полимеров и олигомеров.

Апробация работы. Результаты диссертационного исследования отражены в 10 публикациях. Основные научные результаты опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах из Перечня Минобрнауки России, в том числе в отечественных изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science – 2, в зарубежных изданиях, включенных в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science – 2; материалов всероссийских и международных конференций – 5.

Результаты работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных научных форумах.

По работе можно сделать **несколько замечаний.**

1. В большинстве экспериментов использован непрямой метод определения выхода продуктов (по массе кубового остатка после отгонки сырья), при этом продукты, практически, не охарактеризованы как химические соединения (газовая хроматография, ЯМР). Эта информация была бы очень полезна для установления взаимосвязи условий процесса олигомеризации с потребительскими свойствами конечных продуктов.
2. На рис. 3.9. (стр. 75) и в описании к нему приведено молекулярно-массовое распределение продуктов олигомеризации, при этом отдельно выделены «алкены» и «разветвленные углеводороды», что непонятно, ведь все продукты олигомеризации должны быть алкенами (нормального или разветвленного строения).
3. Неясно, каким образом проводился анализ разветвленности - методом ГХ-МС? Без калибровки этого сделать нельзя, а методика калибровки в экспериментальной части не описана.
4. Зачем при выборе растворителей для олигомеризации олефинов использовали хлорсодержащий растворитель? В случае радикальной олигомеризации он может служить агентом передачи цепи, что будет влиять на кинетику процесса и молекулярную массу олигомеров, а

атомы хлора будут включаться в состав олигомеров, что крайне нежелательно. Можно было опробовать другой, кроме ацетона, нехлорсодержащий растворитель.

5. В разделе 3.4, посвященном исследованию кинетики олигомеризации, кроме приведенных в отзыве по этому разделу замечаний, можно отметить нарушенную логику изложения – сначала приводятся константы скорости реакций, а потом анаморфозы кинетических кривых. Обычно константы скорости определяют из анаморфоз кинетических кривых.
6. В целом, работа написана хорошим языком, достаточно грамотно. Но почему, вводя в экспериментальной части для инициатора азобисизобутиронитрила аббревиатуру АИБН, автор далее упорно называет его АБДН?

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку рассматриваемой работы, не снижают ее научную и практическую значимость и не влияют на сделанные основные выводы.

Заключение. Диссертация Катария Я. В. является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на хорошем научном уровне, базируется на большом объеме проведенных экспериментальных исследований. Полученные результаты достоверны, характеризуются новизной и практической значимостью. Диссертация написана доходчиво, грамотно и аккуратно оформлена. По работе, в целом, сделаны чёткие выводы. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации и оформлен согласно требованиям Положения о присуждении ученых степеней.

Материалы, приведенные в диссертации Катария Я. В., представляют интерес для исследователей, работающих в области синтеза олигомеров и полимеров, а также получения синтетических полиолефиновых масел и смазочных материалов на их основе.

Диссертационная работа Катария Яш Виджай характеризуется актуальностью и имеет необходимый уровень научной новизны, а полученные результаты имеют теоретическую и практическую значимость. Положения, выносимые автором на защиту, научно обоснованы, отражают суть проведенного исследования и находят достоверное подтверждение в изложенном материале.

Таким образом, диссертация Катария Яш Виджай «Синтез основ полиолефиновых масел путем олигомеризации олефинов, полученных по Фишеру-Тропшу» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены новые научно обоснованные технологические решения по получению основ синтетических смазочных материалов радикальной и окислительной олигомеризацией олефинов различного строения, внедрение которых вносит ощутимый вклад в развитие нефтехимической и химической отраслей промышленности страны.

По актуальности, новизне, практической значимости выполненная в соответствии п. 2 паспорта специальности 1.4.7. Высокомолекулярные

соединения по техническим наукам научно-квалификационная работа соответствует критериям, установленным пп. 9–11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в актуальной редакции), а ее автор Катария Яш Виджай заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Советник научного руководителя ФИЦ
ПХФ и МХ РАН, г.н.с., лаборатория
специальных полимеров

Бадамшина

Бадамшина Э.Р.

07 декабря 2025 г.

Даю согласие на обработку моих персональных данных, связанных с работой диссертационного совета.

Бадамшина

Бадамшина Эльмира Рашатовна

«*07*» *декабря* 2025 г.

Личную подпись доктора химических наук, профессора Бадамшиной Эльмиры Рашатовны подтверждаю.

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН
д.х.н.



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

Адрес: 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр-т Академика Семенова, 1; Тел. +7 (496) 522 44 74, office@icp.ac.ru
www.icp-ras.ru