

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор
федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»
доктор химических наук, профессор

С.Н. Филатов

2025 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева) 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

Актуальность темы исследования

Актуальность диссертационной работы Катария Я.В. обусловлена необходимостью разработки отечественных технологий получения очень важных продуктов — полиолефиновых масел — служащих основой современных смазочных материалов, применяемых в авиационной, автомобильной промышленности, при производстве от буровых растворов до косметических средств.

В настоящее время полиолефиновые масла и мономеры для них производят в России по зарубежным технологиям. Единственным производителем линейных алкенов C_{5+} и синтетических масел на их основе

является ПАО «Нижнекамскнефтехим» по технологии a-Sablin, приобретенной у совместного предприятия компаний Linde (Германия) и SABIC (Саудовская Аравия). При проведении процесса олигомеризации линейных олефинов в качестве катализаторов используют токсичные соединения, такие как BF_3 , или дорогие металлоценовые катализаторы.

Диссертация Катария Я.В. направлена на решение этой проблемы, а именно, на разработку технологии получения полиолефиновых масел, путем радикально-инициируемой и окислительной олигомеризации олефинов. В работе качестве сырья использована смесь олефинов различного строения, полученных по Фишеру-Тропшу из такого доступного сырья, как синтез-газа. В качестве альтернативы дорогим металлоценовым катализаторам и экологически небезопасному BF_3 для проведения олигомеризации олефинов в диссертации выбраны доступные и недорогие инициаторы полимеризации, такие как пероксид бензоила (ПБ) и динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК, АБДН), а также разработана технология окислительной олигомеризации олефинов с применением в качестве катализаторов октоатов металлов, входящих в состав промышленно выпускаемых сиккативов.

Диссертационная работа Катария Я.В. выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова» в соответствии со стратегией научно-технологического развития Российской Федерации утвержденной указом Президента РФ от 28 февраля 2024 г. № 145), пункт 21 (б) «переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников энергии способов ее передачи и хранения».

Работа поддержана различными фондами и государственными программами в рамках проектов, выполненных при непосредственном участии соискателя (гранты РНФ № 23-23-00466; проект FENN-2024-0002 №124040800037-1).

Общая характеристика работы

Диссертация исследование Катария Я.В. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных автором результатов, описания методик эксперимента, заключения и списка цитируемой литературы из 166 работ отечественных и зарубежных авторов. Диссертация изложена на 129 страницах, содержит 31 рисунок, 41 схему, 26 таблиц и 2 приложения.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен подробный анализ исследований, посвященных получению, исследованию свойств и применению синтетических полиальфаолефиновых (ПАО) масел. Показано, основным сырьем для ПАО масел служат линейные альфаолефины (ЛАО), основным способом получения которых является олигомеризация этилена. Отмечено, что мировыми лидерами в производстве ЛАО являются компании Chevron Phillips (процесс Chevron Phillips Chemical Company, LLC), INEOS (процесс INEOS), Shell (процесс Shell Higher Olefin Process (SHOP)). Отечественные технологии производства как линейных алкенов, так и ПАО на их основе отсутствуют, что предопределяет актуальность исследований, направленных на разработку технологии полиолефиновых масел на основе доступного отечественного сырья.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, содержащую методики получения основ синтетических полиолефиновых масел путем радикально-инициированной и окислительной олигомеризации 1-децена и олефинов, полученных по Фишеру-Тропшу, описаны приборы и методы экспериментальных исследований.

В третьей главе описаны исследования радикальной и окислительной олигомеризации модельного соединения 1-децена и алкенов различного

строения, содержащихся в синтетических углеводородных фракциях C_5 - C_{10} , C_{11} - C_{18} , C_{10} - C_{15} , а также проводится обсуждение результатов.

При проведении исследований радикально-инициированной олигомеризации 1-децена и олефинов бензиновой (GAS-1) или дизельной (DIS-1) фракций установлено, что оптимальными условиями проведения процесса, приводящими к максимальному выходу целевых олигомерных продуктов (42,5 % при использовании 1-децена, 39,5 % в случае DIS-1 и 36 % GAS-1), являются: инициатор АБДН (0,5 масс. %), растворитель – ацетон (66,7 об. %), температура 200 °С, продолжительность 12 часов.

В работе впервые проведены исследования окислительной олигомеризации 1-децена и олефинов синтетической углеводородной фракции C_{10} - C_{15} , с применением в качестве катализаторов октоатов металлов, входящих в состав промышленно производимых сиккативов. Установлено, наилучшим катализатором является октоат циркония (5,0 масс. %), а оптимальными условиями проведения процесса: давление воздуха 2,5 МПа, температура реакции 160 °С, продолжительность реакции 6 ч. В оптимизированных условиях выход целевых олигомерных продуктов составил 24,2 % и 52,7 % для 1-децена и олефинов синтетической углеводородной фракции C_{10} - C_{15} соответственно.

В работе были проведены кинетические исследования реакций радикально-инициируемой и окислительной олигомеризации как модельного соединения 1-децена, так и олефинов синтетических углеводородных фракций, в результате определены константы скорости и порядок реакции. Установлено, что реакции радикальной и окислительной олигомеризации являются реакциями второго порядка. Предположительно лимитирующей стадией является стадия обрыва цепи путем рекомбинации. Последний факт подтверждается отсутствием непредельных соединений в продуктах реакции. В работе предложен механизм реакции окислительной олигомеризации олефинов под действием октоатов металлов.

В этой же главе приведены результаты исследований эксплуатационных характеристик полученных олигомерных продуктов – основ синтетических полиолефиновых масел. Установлено, что по основным показателям (кинематическая вязкость при температуре 100 °С (ν_{100}), индекс вязкости и температура застывания) полученные продукты близки или не уступают промышленно выпускаемым полиальфаолефиновым маслам, таким как ПАО 11.

В 4-й главе рассмотрены технологические особенности и даны технологические рекомендации по производству основ полиолефиновых масел путем окислительной олигомеризации олефинов синтетической углеводородной фракции C_{10} - C_{15} , полученных по Фишеру-Тропшу, с использованием октоата циркония в качестве катализатора. Здесь же представлена принципиальная технологическая схема и проведен расчет реактора олигомеризации периодического действия, производительностью 1,86 м³/ч.

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями п. 30 Положения о совете и защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук и с ГОСТом Р7.0.11-2011, изложены ясным научным языком. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации

Диссертационная работа Катария Я.В. представляет собой логично выстроенное научное исследование, посвященное разработке технологий получения основ полиолефиновых масел, путем радикальной и окислительной олигомеризации олефинов синтетических углеводородных фракций, полученных по Фишеру-Тропшу. Важными преимуществами разработанных технологий является:

– использование в качестве исходного сырья вместо альфа-олефинов (1-децен, 1-додецен и др.) неразделенных смесей олефинов и парафинов различного строения, полученных из СО и Н₂;

– проведение реакции олигомеризации олефинов с применением коммерчески доступных и стабильных инициаторов/катализаторов – АБДН и октоата циркония – без использования более дорогих металлоценовых или опасных в обращении и токсичных катализаторов, таких как BF_3 и AlCl_3 .

Оценка новизны полученных результатов

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены научные результаты, наиболее значимые из которых следующие:

– впервые осуществлена окислительная олигомеризация смесей олефинов различного строения с использованием в качестве катализаторов коммерчески доступных сиккативов на основе октоатов металлов для получения основ синтетических полиолефиновых масел;

– доказана перспективность использования способа радикальной олигомеризации олефинов, содержащихся в синтетических углеводородных фракциях, с применением недорогих и доступных инициаторов, таких как пероксид бензоила и АБДН, с получением олигомерных продуктов;

– выявлены закономерности изменения состава фракции углеводородов, синтезированных по Фишеру-Тропшу, и способа их олигомеризации на физико-химические свойства (кинематическая вязкость, индекс вязкости, температура застывания, плотность) получаемых основ полиолефиновых масел;

– впервые проведены кинетические исследования процессов радикальной и окислительной олигомеризации олефинов различного строения, содержащихся в синтетических углеводородных фракциях. В результате проведенных исследований определены константы скорости, порядок и установлена лимитирующая стадия.

Достоверность и обоснованность результатов, выводов и заключений, представленных в диссертации

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

путем олигомеризации олефинов синтетических углеводородных фракций, полученных по Фишеру-Тропшу, с применением современных методов физико-химического анализа, представленных в экспериментальной части.

Обоснованность полученных соискателем результатов основывается на корректности использованных в работе экспериментальных методик, согласованности данных эксперимента и научных выводов с современными научными представлениями и положениями, разработанными ведущими учеными, проводящими исследования в области высокомолекулярных соединений.

Результаты диссертационного исследования опубликованы 10 научных работах, из них работ опубликованных в рецензируемых научных изданиях из перечня Минобрнауки России – 4, 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 доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях.

Практическая значимость диссертации и рекомендации по ее использованию

При анализе практической значимости результатов диссертационной работы необходимо отметить, что:

– разработана технология получения основ синтетических полиолефиновых масел радикально-инициированной олигомеризацией олефинов бензиновой и дизельной фракций, полученных синтезом Фишера-Тропша, и даны технологические рекомендации проведения процесса;

– разработана технология и предложена принципиальная технологическая схема получения основ синтетических полиолефиновых масел путём окислительной олигомеризации олефинов синтетической углеводородной фракции C₁₀-C₁₅ и определены оптимальные

технологические параметры проведения процесса. Следует отметить, что представленная схема легко может быть адаптирована для проведения процесса радикальной олигомеризации синтетических смесей олефинов;

– разработанные технологии прошли экспертизу и апробированы 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.

Результаты диссертации могут быть рекомендованы к использованию на предприятиях химической и нефтехимической отраслей промышленности, например, ПАО «Нижнекамскнефтехим», АО «УК «ТАИФ» TAIF lubricants ПАО «НК «РОСНЕФТЬ» и др.

По диссертации могут быть **сделаны следующие замечания и рекомендации:**

1. В тексте диссертации нет расшифровки аббревиатуры АБДН, но в двух местах встречается АИБН в списке сокращений на стр. 2 и на стр. 55.

2. На приведенных графиках хотелось бы видеть доверительные интервалы измерений.

3. Чем диссертант может объяснить лучшую работоспособность ДАК по сравнению с другими инициаторами?

4. На схеме 1 (стр. 19) автореферата не приведены расшифровки R, R' и R".

5. Как осуществлялся подбор мешалки при расчете технологической схемы процесса производства полиолефиновых масел из олефинов? Есть ли какие-либо специальные требования к мешалке?

Замечания и рекомендации не снижают научной и практической значимости исследования, а также не влияют на достоверность и обоснованность результатов и основных выводов диссертационной работы.

Заключение

В целом диссертационная работа Катария Я.В. на тему «Синтез основ полиолефиновых масел путем олигомеризации олефинов, полученных по Фишеру-Тропшу» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне и представляющую несомненный научный и практический интерес. Диссертация написана доходчиво и аккуратно оформлена. По результатам работы сделаны очень подробные выводы. Автореферат изложен грамотно и достаточно полно отражает основное содержание диссертации, оформлен согласно требованиям к научным текстовым документам.

Таким образом, диссертация Катария Я.В. на тему «Синтез основ полиолефиновых масел путем олигомеризации олефинов, полученных по Фишеру-Тропшу» соответствует п. 2 и п. 9 паспорта специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения по техническим наукам и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой изложены новые научно обоснованные технологические решения по синтезу основ полиолефиновых масел, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие химической и нефтехимической отраслей промышленности страны.

По актуальности, новизне, теоретической и практической значимости диссертационная 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 действующей редакции), а ее автор Катария Яш Виджай заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертация обсуждена, отзыв одобрен на расширенном заседании кафедры химической технологии пластических масс (ХТП) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего

образования «Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, протокол № 8 от «24» ноября 2025 года.

Отзыв составили:

профессор, исполняющий обязанности
заведующего кафедрой химической
технологии пластических масс
федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»,
доктор химических наук, доцент

Биличенко Юлия Викторовна

доцент кафедры технологии тонкого
органического синтеза и химии
красителей федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Российский химико-
технологический университет имени
Д.И. Менделеева»,
кандидат химических наук, доцент

Мирошников Владимир Сергеевич

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева). 125047, г. Москва,
Миусская площадь, д. 9. Телефон: +7 (499) 978-86-60. Электронная почта:
rector@muctr.ru

Подписи Биличенко Ю.В. и Мирошникова В.С. заверяю:

Директор департамента
Заместитель руководителя



Вакуленко В.Ф.