

## **Отзыв официального оппонента**

**на диссертацию Нигматуллина Виля Ришатовича**

**«Разработка технологий производства смазочных материалов и нефтяных пластификаторов окислением сераорганических соединений масляных фракций», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ**

Рациональная переработка нефти в условиях ужесточающихся требований сопровождается решением проблем получения нефтепродуктов заданного качества, выделения и квалифицированного использования гетероатомных компонентов нефти, применением присадок разного функционального действия для улучшения эксплуатационных свойств получаемой продукции. Производство смазочных материалов и нефтяных пластификаторов характеризуется жесткими требованиями к содержанию серы в маслах и полициклических ароматических углеводородов в пластификаторах. Выше указанные проблемы решаются преимущественно применением гидрогенизационных процессов, связанных с разрушением сераорганических соединений, которые в свою очередь являются достаточно ценным компонентом для получения поверхностно-активных веществ, многофункциональных присадок, ингибиторов, применяются при извлечении редкоземельных металлов.

В связи с этим, тема диссертации, выбранная Нигматуллиным В.Р., направленная на разработку технологий переработки нефти с получением конкурентоспособной продукции в виде смазочных материалов и нефтяных пластификаторов, соответствующих действующим требованиям, сохранив и эффективно использовав при этом сераорганические соединения, является актуальной. Согласно теме, в диссертационной работе автором проведен анализ методов очистки, исследованы окислители и катализаторы в широком диапазоне, разработаны новые катализаторы, изучены закономерности и механизмы окисления, исследовано влияние окисления на критическую



температуру растворения (КТР), разработаны промышленные технологии получения базовых масел, смазочных материалов и пластификаторов.

**Научные положения**, изложенные в работе Нигматуллина В.Р. обоснованы и имеют теоретическую значимость: выявлено, что при попадании сульфоксидов во внутреннюю сферу пероксокомплекса молибдена, каталитическая активность бис-сульфоксидного пероксокомплекса в процессах окисления сульфидов в сульфоксиды существенно повышается, глубина превращения увеличивается до 98 %, что соответствует современным тенденциям и направлениям разработки катализаторных комплексов в технологиях окислительного обессеривания нефтяных фракций в части повышения их роли в качестве межфазного переносчика и липофильности. Установлено, что применение рапсового масла в качестве промотора окисления сераорганических соединений не уступает по своей эффективности муравьиной кислоте, что хорошо согласуется с признанными теориями жидкофазного окисления, где окисление сераорганических соединений масляного дистиллята пероксидом водорода сопряжено с окислением легкоокисляемого растительного масла. Получаемые при этом перекиси участвуют в реакциях окисления, альдегиды (кетоны), эфиры, жирные кислоты вступают в реакцию с пероксидом водорода с получением пероксосоединений, способствуя более быстрому преобразованию сульфидов в сульфоксиды. Выявлено влияние сульфоксидов на интенсивность межмолекулярного взаимодействия через КТР полярных растворителей в процессах экстракции масляных дистиллятов. При введении концентрата сульфоксидов, имеющих высокий дипольный момент и большую избирательность, на молекулы полярных компонентов сырья в полярном феноле накладывается дополнительное электростатическое поле, под влиянием которого нарушаются связи между молекулами сырья и часть компонентов, особенно сераорганические соединения и смолы переходят в экстрактную фазу растворителя. Зная влияние сульфоксидов на КТР масляных дистиллятов в полярных растворителях, можно регулировать фазовое равновесие в процессе очистки минеральных масел. Предложена термодинамическая интерпретация растворимости парафиновых



углеводородов в кетон-ароматических растворителях через тангенс угла наклона кривых растворимости, с применением которой можно подобрать оптимальные условия кристаллизации парафиновых углеводородов и с помощью селективной очистки предварительно депарафинированного средневязкого масляного дистиллята с использованием соккинг-секции уменьшить балансовое количество окисляемого масляного сырья, увеличить отбор с одновременным повышением качества продукта. Тангенс угла наклона кривых растворимости характеризует зависимость температуры помутнения раствора от содержания массовой доли парафина в смеси. При повышении содержания кетона в бинарном растворителе, тангенс угла наклона уменьшается, что позволяет прогнозировать условия проведения разных этапов кристаллизации.

В работе обобщены основные закономерности процессов селективного окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов, экстрактов, деасфальтизаторов; депарафинизации рафинатов; селективной очистки; и разработаны технологии получения экологически чистых нефтяных пластификаторов и современных смазочных материалов, включая базовые масла с низким содержанием серы. Разработано перспективное научное направление в производстве минеральных масел, заключающееся в селективном окислении сераорганических соединений масляных дистиллятов, деасфальтизаторов в сульфоксиды и их экстракции полярным растворителем.

**Выводы и рекомендации диссертации**, сформулированные автором обоснованы общепризнанными теориями: перекисной теорией академика А.Н. Баха и цепной теорией академика Н.Н. Семёнова, а также работами академика Е.Т. Денисова по радикальным реакциям жидкофазного окисления, коррелируют с правилом Семенченко и практическими данными применения кетонов в качестве растворителя-осадителя, а также согласуются с последними работами ученых в области окислительного обессеривания и селективной очистки.

**Практическая значимость** состоит в том, что применение разработанных технологий позволит производить конкурентоспособную



продукцию: базовые масла, нефтяные пластификаторы и смазочные материалы, отвечающие современным требованиям и при этом снизить затраты на производство, что подтверждается экономическими расчетами и актами внедрения. Новизна работы подтверждается наличием 34 патентов РФ.

**Достоверность результатов** диссертационной работы подтверждается применением современных методов исследований. Результаты диссертационных исследований опубликованы в профильных изданиях, в том числе из перечня журналов рецензируемых ВАК.

Замечания:

*к автореферату:*

1. Стр. 11. «Анализ сырья и реагентов осуществляли по методикам ГОСТ». В технических текстах после ГОСТ указывают номер и год.
2. Стр. 11. «Проведено исследование селективного окисления сульфидов масляных дистиллятов и деасфальтизата с использованием пероксида водорода в качестве окислителя и кислот в качестве катализатора.». Каких кислот?
3. Стр. 15. «-активный комплекс отдает субстрату кислород пероксогруппы, окисляя тем самым субстрат и превращаясь в неактивный комплекс; -неактивный комплекс под действием пероксида водорода превращается в активный и каталитический цикл повторяется.». Каким образом неактивный комплекс в виде радикала возвращается через границу раздела фаз в водную фазу?

*к диссертации:*

1. Стр. 30. Табл. 1.4. Четыре одинаковых строки с разными конверсиями сульфидов. Это эксперименты на воспроизводимость? Тогда об этом нужно сказать в тексте. Расхождение по конверсии составляет 7% абс.



2. Стр. 146. «Между водяными холодильниками и первыми кристаллизаторами следует установить емкость (сокинг-секция) по образцу холодного смесителя установки контактной очистки масел, в которой на протяжении 15-20 минут будет выдерживаться маловязкая суспензия. Это обеспечит равномерный рост кристаллов высокоплавких углеводородов в системах кристаллизационных блоков установок депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей.». Необходимо указать, не будет ли происходить нарастание парафиновой «шубы» в сокинг-секции?
3. Стр. 226. В «5.2 Технология получения смазки для холодной обработки металлов» указан фракционный состав оксидата вакуумного газойля 250-500 °С. Чем обусловлена нижняя граница предела выкипания: процессом окисления или сознательным недоотбором дизельной фракции?

Высказанные замечания не снижают научной новизны и практической значимости диссертационной работы.

### **Заключение**

Диссертационная работа Нигматуллина В.Р. «Разработка технологий производства смазочных материалов и нефтяных пластификаторов окислением сераорганических соединений масляных фракций» соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.13 г. (в редакции Постановления Правительства Р.Ф. от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к докторским диссертациям является завершенной научно квалификационной работой, в которой разработаны научно обоснованные технологические решения и представлены разработки, направленные на рациональное использование сераорганических соединений масляных фракций при производстве смазочных материалов, эффективную очистку нефтяного сырья от серосодержащих соединений, получение продукции,



отвечающей требованиям современных стандартов, а также изложены теоретические положения, которые соответствуют современным научным представлениям и вносят значительный вклад в развитие нефтеперерабатывающей отрасли.

Таким образом, автор диссертации, Нигматуллин Виль Ришатович, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.12 - «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

25 сентября 2024 г.

*Тыщенко*

Тыщенко Владимир Александрович

доктор технических наук (05.17.07 – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»), профессор  
Заведующий кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа»  
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

тел.: +7(846)278-44-82

эл. почта: [vladimir.al.tyshchenko@gmail.com](mailto:vladimir.al.tyshchenko@gmail.com)

Подпись заведующего кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа», профессора Тыщенко Владимира Александровича заверяю,  
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамГТУ»

*Ю.А.Малиновская*  
Ю.А.Малиновская

