

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

Проблемы получения современных базовых масел, парафинов и нефтяных пластификаторов являются ключевыми в нефтепереработке. Это связано с рядом факторов, обусловленных свойствами серасодержащих соединений и полициклических ароматических углеводородов. Среди них важнейшими являются повышенная коррозионная активность высокосернистых масел к узлам трения техники и токсичность нефтяных пластификаторов с повышенным содержанием полициклических ароматических углеводородов в резинах. Эти и другие факторы обуславливают жесткие требования к современным базовым маслам по содержанию в них общей серы и экологически-чистым нефтяным пластификаторам по содержанию полициклических ароматических углеводородов. Так, в маслах II-III групп по классификации американского института нефти (API) содержание серы ограничено 0,03 % масс.

Наряду с маслами всё более жесткие экологические требования по содержанию ПАУ предъявляются к технологическим маслам (нефтяные пластификаторы, масла-мягчители, нефтяные ароматические масла) для каучука и резин, которые в соответствии с Директивой 76/769/ЕЕС, при содержании в них более 2,9 % масс. ПАУ не могут предлагаться на рынке и использоваться в шинной промышленности.

В последнее время большое внимание научной в литературе уделяется альтернативным безводородным методам обессеривания и деароматизации. Такие процессы в перспективе могут быть использованы на действующих производствах масел НПЗ. Наибольшее количество научных статей посвящены процессу окислительного обессеривания лёгких нефтяных фракций с получением продуктов с содержанием серы до 0,0005 %. В тоже время, на сегодня отсутствуют промышленные процессы окислительного обессеривания масляного сырья.

В связи с этим тема диссертации Нигматуллина В.Р. является **актуальной** и имеет **практическую значимость**.

Научная работа Нигматуллина В.Р. посвящена разработке новых технологий получения минеральных масел с низким содержанием серы, экологически чистых нефтяных пластификаторов и современных смазочных материалов с использованием селективного окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизаторов в масляном производстве НПЗ. В частности, приведены детальные исследования закономерностей масляных дистиллятов в зависимости от условий проведения процессов, типов окислителей, катализаторов. Показана возможность получения масел с содержанием серы 0,03 % и нефтяного пластификатора с содержанием полициклических ароматических углеводородов 2,9 %. Из полученных в ходе исследований концентратов сульфоксидов получен катализатор окисления сераорганических соединений бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена.

Научные положения, сформулированные автором в работе, являются новыми, в высокой степени обоснованными, экспериментально доказанными и вносят существенный вклад в производство современных смазочных материалов и нефтяных пластификаторов окислением сераорганических соединений масляных фракций. Автором работы проведены подробные исследования природы различных окислителей и катализаторов для окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов позволившие разработать эффективный катализатор бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена для получения современных базовых масел и нефтяных пластификаторов. Бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена, содержащий во внутренней сфере сульфоксиды в виде лигандов, обеспечивают передачу кислорода от окислителя атому серы посредством донорно-акцепторных связей. Относительно пероксокомплекса молибдена, используемого при окислении сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизатора пероксидом водорода, бис-сульфоксидный пероксокомплекс позволяет в 3 раза уменьшить расход катализатора, в 3-5 раз сократить продолжительность окисления, увеличить глубину превращения сульфидов до сульфоксидов на 5-8 %. При исследовании критической температуры растворения окисленных масляных дистиллятов Нигматуллин В.Р. установил уменьшение КТР оксидатов масляных дистиллятов и деасфальтизатора в феноле, ацетоне на 3-5 °С и увеличение в фурфуроле и N-метилпирролидоне на 4-7 °С, уменьшение времени раздела фаз рафинатного и экстрактного растворов на 25-30 %, повышение температурного градиента экстракции на 5 °С и выхода рафината на 6 % по сравнению с рафинатом из неокисленного неочищенного депарафинированного масла. По итогам многочисленных экспериментов обобщил основные закономерности процессов: селективного окисления

пероксидом водорода, с использованием катализаторов, сераорганических соединений масляных дистиллятов, экстрактов, деасфальтизаторов; депарафинизации рафинатов; селективной очистки; получены, экологически чистые нефтяные пластификаторы и современные смазочные материалы, включая базовые масла с низким содержанием серы.

Достоверность полученных результатов и сформулированных на их основе научных выводов, сомнений не вызывает, так как подтверждается многочисленными экспериментами с критическим анализом полученных результатов, подтвержденных применением современных физико-химических методов, стендовыми испытаниями и опытными пробегами на действующем промышленном оборудовании. Полученные автором результаты являются **новыми**, о чём свидетельствуют опубликованные в профильных отечественных и международных журналах, приведённых таблицах, графиках в сравнении свойств полученных катализаторов окисления, нефтяных пластификаторов, смазок с отечественными и зарубежными аналогами, описанными в литературе. Основные результаты работы доложены на 18-ти российских и международных конференциях различного уровня. По материалам исследований опубликовано 84 научные работы, в том числе 4 монографии, 3 учебных пособия, 18 статей в рецензируемых изданиях, включенных в перечень ВАК РФ (15 - категории К1 и К2) и 15 индексируемых в базе данных RSCI. Научно-технические разработки защищены 34 патентами РФ.

Автореферат и опубликованные работы в полной степени соответствуют содержанию диссертации. Диссертационная работа включает в себя введение, литературный обзор, пять глав, общие выводы, список использованных источников из 311 наименований, 16 приложений, содержит 310 страниц машинописного текста, 42 рисунка, 116 таблиц.

Литературный обзор соответствует теме диссертации и посвящен анализу литературы по дегидросульфуризации и окислительной десульфуризации, последующему селективному извлечению сераорганических соединений, анализу современного состояния производства масел и нефтяных пластификаторов. Основная часть рассмотренных работ опубликована в нашем веке (54% без учета самоцитирования). Вторая глава посвящена методам эксперимента и нареканий не вызывает. Отметим только, что автор ограничился приведением лишь общей методики окисления, хотя интересно было бы иметь представление о деталях. Методики проведения качественного и особенно количественного анализа приведены лишь в виде ссылок на свои работы, чего обычно избегают. Основные результаты, приведенные в третьей главе,

посвящены окислению сульфидов пероксидом водорода как в кислой среде, так и в присутствии металлокомплексных катализаторов. С экологической точки зрения интересны работы по использованию гипохлоритных сточных вод в качестве окислителя. Предложен новый эффективный металлокомплексный катализатор - бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена. Четвертая глава посвящена исследованию особенностей экстракции, депарафинизации и адсорбционной очистки масляного сырья после селективного окисления сераорганических соединений в разработанных автором условиях и его влияния на качество полученных базовых масел. Пятая глава посвящена разработке технологий получения базовых масел.

Замечания:

1. Не совсем понятно, за счет чего при использовании соккинг-секции в процессе депарафинизации повысилась скорость фильтрации, выход депарафинированного масла и снизилось содержание масла в парафине.
2. Проведен большой объём экспериментов по окислению сераорганических соединений, однако недостаточно внимания, на мой взгляд, уделено изучению путей практического использования полученных сульфоксидов и сульфонов. Это важное направление исследований, о чем, например, свидетельствует разработка автором нового катализатора окисления - бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена – с их использованием.
3. Разработан новый эффективный металлокомплексный катализатор окисления - бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена, предлагаемый для промышленного применения. При этом в материалах, представленных автором, нет сведений о длительности работы каталитической системы, путях её регенерации и утилизации.
4. Как и всякий большой труд, данная работа не лишена опечаток, описок и неудачных выражений. Например, на стр. 40 (1 абзац) диссертации вместо сульфона приводится сульфоксид; стр. 43 (1 абзац) там же – тиофены не могут быть окислены в сульфоны; ссылки 131 и 161 оформлены некорректно.

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» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны новые научно обоснованные и экспериментально доказанные технологические решения, которые можно квалифицировать как новое перспективное научное направление в развитии теоретических представлений и практического применения методов окислительного обессеривания масляных дистиллятов, рациональной переработки масляных дистиллятов и деасфальтизатов селективным окислением сераорганических соединений с выделением их в виде сернисто-ароматических экстрактов и получением базовых масел с низким содержанием серы, современных смазочных материалов и экологически чистых нефтяных пластификаторов. Результаты работы соответствуют научным и техническим требованиям и вносят значительный вклад в развитие процесса окислительного обессеривания масляных дистиллятов.

Таким образом, представленная диссертационная работа соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.13г. (редакция от 18.03.2023), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Нигматуллин Виль Ришатович, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.12 - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Заведующий кафедрой органической и
биоорганической химии УУНиТ,
д.х.н., проф.

Талипов

Талипов Р.Ф.

Талипов Рифкат Фаатович:

26.09.2024

Ученая степень: доктор химических наук (02.00.03-органическая химия)

Полное название организации:

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»

Почтовый адрес: 450074 Уфа, ул. З.Валиди, 32

Контактные данные: +7 (347) 229-97-29; e-mail: talipovrf@uust.ru

Подпись Талипова Р.Ф. заверяю

Ученый секретарь Ученого Совета

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»,

к.ф.н., доцент



Ефименко

Ефименко Н.В