

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук Бондалетова Владимира Григорьевича на диссертационную работу Мельчакова Ильи Сергеевича «Разработка процесса получения алифатических нефтеполимерных смол», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10 Технология органических веществ

Рассматриваемая диссертационная работа Мельчакова Ильи Сергеевича посвящена обоснованию способа получения и разработке технологии синтеза твердых алифатических нефтеполимерных смол на основе одного из компонентов жидких продуктов пиролиза прямогонных бензинов – пиперилена, в настоящее время не производимых в Российской Федерации и используемых в качестве адгезивных и умягчающих компонентов в шинной, резинотехнической, лакокрасочной и других отраслях промышленности.

Ознакомление с диссертацией и авторефератом позволило оценить работу Мельчакова И.С. по следующим позициям:

1. Актуальность темы диссертации

Нефтеполимерные смолы – один из видов углеводородных смол, получаемые олигомеризацией фракций жидких продуктов пиролиза углеводородов, которые образуются побочно при получении низших олефинов – этилена и пропилена.

В настоящее время при постоянно возрастающем производстве полиэтилена, полипропилена и сополимеров проблема эффективного использования образующихся вторичных продуктов не теряет актуальности. Получение нефтеполимерных смол является одним из направлений квалифицированного использования жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов.

В зависимости от состава исходного сырья и условий синтеза нефтеполимерные смолы могут быть твердыми или жидкими веществами от бесцветных до черного цвета с температурой размягчения от 40 до 160 °С. Все типы нефтеполимерных смол не содержат полярных функциональных групп и обладают хорошей водо-, кислото-, щелоче- и солестойкостью. В зависимости от фракции жидких продуктов пиролиза, используемой в качестве сырья, могут быть получены ароматические, алифатические, сополимерные (образующиеся при сополимеризации фракции C₉ и C₅), стирольные, дициклопентадиеновые и так называемые темные нефтеполимерные смолы.

Благодаря своим уникальным свойствам нефтеполимерные смолы нашли применение в различных отраслях промышленности, прежде всего в качестве заменителей окисленных растительных масел и природных смол. Около 30 % алифатических нефтеполимерных смол

используются в строительстве, до 25 % нашли применение в шинной промышленности и РТИ, а до 15 % - в производстве лакокрасочных материалов. В настоящее время в России отсутствуют производства алифатических нефтеполимерных смол C_5 .

Сырьем для производства алифатических нефтеполимерных смол является фракция C_5 жидких продуктов пиролиза углеводородов (пипериленовая фракция), а также побочная фракция в производстве изопрена из изопентана и углеводородов C_5 . Сырьевые возможности для организации производств смол в России перекрывают потребности и вполне могут решить проблему импортозамещения. Таким образом, создание отечественного производства смол с целью обеспечения промышленности является актуальной задачей.

Ввиду отсутствия истории производств алифатических нефтеполимерных смол в СССР и России существует определенный вакуум в технологической и научно-производственной информации в этой области, поэтому востребованы научные разработки в этом направлении.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендации, сформулированных в диссертации

Достоверность выдвинутых в диссертации положений и сделанных выводов с целом не противоречат базовым теоретическим представлениям о механизмах реакций образования олигомерных углеводородов из смесевых систем непредельных углеводородов, протекающих при повышенных температурах, при использовании пероксидных инициаторов и катализаторов Фриделя-Крафтса. Основные выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, базируются на основательном анализе научно-технической литературы, на результатах собственных экспериментов, проведенных на лабораторных установках, подтверждены использованием в работе комплекса современных физико-химических методов исследования, являются аргументированными и раскрывают цель и задачи работы.

3. Научная и теоретическая значимость работы

Соискателем Мельчаковым И.С. рассмотрены индивидуально и в сравнении наиболее применяемые в производствах ароматических нефтеполимерных смол методы: термический, инициированный и каталитический. Автор показывает, что закономерности, раскрытые для синтеза ароматических смол, не могут быть тождественно использованы для алифатических смол. Особенности поведения мономеров диенового ряда с сопряженными связями значительно отличаются от мономеров стирольного и дициклопентадиенового типа, и должны быть детально исследованы для выбора базовой технологии. Автором было показано, что маршрут реакций образования полимера протекает через первичное образование димеров пиперилена, являющегося основным компонентом полимеризуемой фракции. Автором был обоснован выбор

катионной полимеризации на комплексе Густавсона, при этом была произведена коррекция его состава для получения максимального выхода и оптимальной селективности процесса. Измерены и рассчитаны кинетические и термодинамические характеристики реакций олигомеризации.

Также была произведена оценка влияния концентрации воды, мономера в реакционной массе и состава комплекса Густавсона на протекание процесса.

4. Практическая значимость работы

В работе обоснован и выбран оптимальный способ синтеза алифатических нефтеполимерных смол с высокой температурой размягчения на основе пипериленовой фракции жидких продуктов пиролиза - катионная полимеризация с использованием комплекса Густавсона с составом, отличающимся от ранее применяемых для полимеризации фракции 130-190 °С. Определены оптимальные условия процесса синтеза твердых и светлых алифатических нефтеполимерных смол с использованием каталитического комплекса Густавсона. Разработана принципиальная технологическая схема синтеза твердых алифатических нефтеполимерных смол методом каталитической полимеризации пипериленовой фракции C_5 .

5. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертационной работы Мельчакова И.С. могут быть использованы на предприятиях нефтехимической промышленности, имеющие в своем составе пиролизные производства, на предприятиях шинной, резинотехнической и лакокрасочной промышленности, а также в проектных учреждениях, занимающихся выбором схемы сопутствующих производств при крупных пиролизных установках.

6. Оценка содержания работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов и списка литературных источников. Диссертационная работа изложена на 123 страницах, включающих 19 рисунков, 47 таблиц и 127 ссылок на литературные источники.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и поставленные задачи исследования, научная новизна и практическая значимость. Даны основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературы, в котором приведена информация о свойствах и областях применения алифатических нефтеполимерных смол, объемах производства и сырьевой базе. Проанализирована информация о способах получения алифатических нефтеполимерных смол даны характеристики используемых катализаторов, приведены общие технологические схемы промышленных процессов.

нефтеполимерных смол даны характеристики используемых катализаторов, приведены общие технологические схемы промышленных процессов.

Во второй главе приведены методики проведения экспериментов, а также ГОСТ и ASTM, по которым определялись характеристики смолы, указаны методы анализа и приборы, которые были использованы при проведении исследований. Эксперименты по термической и инициированной полимеризации проводились в непрерывном режиме в автоклаве при скорости перемешивания реакционной массы более 800 оборотов в минуту. При исследовании каталитического процесса использовался стеклянный реактор с мешалкой.

В третьей главе приведены экспериментальные данные по влиянию температуры, времени контакта, давления, концентрации инициатора на конверсию компонентов пипериленовой фракции, выход алифатических нефтеполимерных смол, селективность смолы и побочных продуктов. Для процесса каталитической полимеризации фракции приводятся экспериментальные данные по влиянию природы растворителя, влажности сырья (пипериленовой фракции и растворителей), концентрации каталитического комплекса, температуры и времени контакта на процесс синтеза.

В четвертой главе приводится обсуждение полученных результатов.

По материалам диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе 1 статья - в издании, индексируемом в международных базах данных, 2 статьи - в рецензируемых изданиях. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 9 работ в материалах конференций и симпозиумов.

Замечания по работе:

1. Автор исследует процессы полимеризации так называемой «Фракции С5 (негидрированную)» по ТУ19.20.32-212-05766801-2019, содержащей порядка 74 % пиперилена, при этом называя ее «Пипериленовой фракцией С5». Это вносит определенную путаницу при сравнении результатов производств смолы нефтеполимерной алифатической другими производителями. Автор в литературном обзоре не упоминает о существовавшем производстве олигопипериленовой смолы с использованием катионных катализаторов на основе тетрахлорида титана в ПО «Синтезкаучук» под названием «Синтетический каучук олигопипериленовый (СКОП)».

2. В качестве одной из целей работы соискатель заявляет «и разработать принципиальную технологическую схему процесса получения алифатический

нефтеполимерных смол C₅....». Это может указывать на то, что, возможно, работу стоило защищать по техническим наукам?

3. Таблицы 5.2-5.6 диссертации автор представляет как таблицы постадийного и сводного материальных балансов, однако любой материальный баланс должен состоять из двух частей – приходной части (Приход) и расходной части (Расход). В данном случае это табличное выражение схемы и состава материальных потоков. Несомненно, что это полезная информация, но очень трудная для анализа и обсуждения.

4. При расчете кинетических и термодинамических параметров реакции инициированной полимеризации автор не учитывает обратимость реакции (совокупности реакций) Дильса-Альдера при образовании димеров пиперилена. Возможно, что ими можно пренебречь, но это нужно обосновать.

5. В разделе «Дезактивация катализатора» автор приводит примеры использования осн**О**вных реагентов либо при непосредственном их взаимодействии с катализатором, либо после предварительного разложения катализатора, но не приводит примеров использования эпоксидных соединений, приводящих к образованию органорастворимых продуктов, зачастую не требующих удаления из нефтеполимерных смол.

6. Стр. 60. Нет обоснования выбора интервала концентрации воды в реакционной массе при каталитической полимеризации.

7. Соискатель допускает ряд стилистических ошибок:

Стр.42. Синтез алифатических нефтеполимерных смол проводился на «**Фракции C₅**».
«Дополнительная **осушка сырья протекала**»...

Стр. 43. «...каждый из которых имеет различные **геометрические изомеры**...».

Стр. 47. Ароматическое соединение при этом **принимает на себя протон водорода**,

Стр.98. **Результаты по изменению времени контакта** при концентрации катализатора...

- с использованием комплекса Густавсона, **приготовленном на о-ксилоле**....

, а также грамматических:

- Стр. 23. **Нуклиофилы**;

- **%масс** пишутся отдельно, после сокращения «масс» надо ставить точку.

Заключение

На основании проведенного анализа представленного диссертационного материала считаю, что в работе рассмотрен, обобщен и проанализирован значительный объем известной научно-технической информации о состоянии дел в промышленности и науке олигомерных углеводородных смол, называемых нефтеполимерными смолами. В дополнении к

существующим данным непосредственно автором получен дополнительный объем экспериментальной информации. Тема диссертации, связанная с решением проблем производства твердых алифатических нефтеполимерных смол, в частности, пипериленовых, безусловно актуальна. Исследовательская работа выполнена на достаточно высоком научном уровне, полученные результаты являются новыми, они опубликованы в 3 рецензируемых статьях и представлены на конференциях международного и всероссийского уровней. Автор в достаточной мере достиг поставленной цели и решил задачи, сформулированные в начале исследования. Основным достижением соискателя является решение технологической задачи: выбор основных параметров, таких как температура процесса, давление, гидродинамический режим, компонентный состав каталитического комплекса и другие, которое позволит поставить на производство получение твердых алифатических нефтеполимерных смол, востребованных в промышленности.

Диссертационная работа Мельчакова Ильи Сергеевича «Разработка процесса получения алифатических нефтеполимерных смол» является завершенной научно-квалификационной работой на актуальную тему и соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.М. Менделеева, утвержденного приказом ректора №103ОД от 14.09.2023 г. (с последующими редакциями), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10 Технология органических веществ.

Официальный оппонент,
доктор технических наук
по специальности 02.00.13-Нефтехимия, доцент (звание),
профессор Инженерной школы природных ресурсов
Отделения химической инженерии
ФГАОУ ВО «Томский национальный исследовательский
политехнический университет»



Бондалетов Владимир Григорьевич
30.05.2025 г.

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет».
Тел. 382-2-(606-121), доп. 1409, e-mail: bondaletovVG@mail.ru

Подпись Бондалетова Владимира Григорьевича заверяю:
Ученый секретарь ФГАОУ ВО «Томский национальный
исследовательский политехнический университет»



Новикова Валерия Дмитриевна