

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора
ФГБУН Институт проблем
химической физики РАН
д.х.н., профессор



Э.Р. Бадамшина

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Институт проблем химической физики РАН на диссертационную работу Пугачевой Аси Александровны "Синтез и свойства новыхnanoструктурированных кислотных катализаторов превращения высших углеводородов", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Общая характеристика работы

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) в лаборатории химии углеводородов.

Диссертация изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 75 рисунков и 33 таблицы. Диссертация имеет классическую структуру и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, основных результатов и выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы, состоящего из 172 наименований и по формальным признакам соответствует требованиям, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

Актуальность темы диссертации

Получение олигомерных продуктов на основе высших олефинов остается одним из основных способов получения основ синтетических масел, обладающих уникальными характеристиками, позволяющими

эксплуатировать конечные продукты в экстремальных условиях. В то же время многие используемые в процессе олигомеризации олефинов катализитические системы обладают рядом существенных недостатков, включая высокую коррозионную активность, трудность отделения катализитического комплекса от продукта реакции, что осложняет технологию их использования. Подобных недостатков потенциально лишены гетерогенизированные катализаторы, к которым, с другой стороны, предъявляются существенные требования: высокая площадь поверхности для обеспечения высокой удельной активности, наличие определенных типов кислотных центров, долговременная устойчивость в процессе работы. Применение такого типа катализаторов не ограничивается процессами олигомеризации альфа-олефинов и может быть распространено на диеновые мономеры, способные олигомеризоваться под действием кислотных катализаторов - в частности циклопентадиен, олигомеры которого широко используются для создания высокоэнергетических топлив.

В последнее время все чаще в нефтехимии применяются высокоэффективные катализаторы на основе высокопористых синтетических алюмосиликатов, которые позволяют получать конечные высокоценные продукты с высоким выходом. С учетом повышения требований к продуктам переработки по условиям эксплуатации и экологическим аспектам, создание и изучение новых гетерогенных кислотных катализаторов являются актуальными.

Научная новизна работы

В настоящее время известны катализаторы олигомеризации децена-1 на основе пористых алюмосиликатов, однако их модификация кислотными сополимерами ранее не изучалась. Процесс олигомеризации циклопентадиена для получения высокоплотных энергоемких добавок достаточно широко описан в литературе, но отсутствуют данные по

полному циклу получения конечного продукта, катализаторы, подобные предложенным в работе ранее не использовались. В диссертационной работе Пугачевой А.А.:

1. Разработаны методы синтеза гетерогенных кислотных катализаторов на основе наноструктурированных мезопористых алюмосиликатов типа Al-HMS и Al-MCF, а также мезопористого SiO_2 , модифицированных перфторированным сополимером Ф-4СФ (сополимер 2-х мономеров – тетрафторэтилена и перфторо-3,6-диокса-4-метил-7-октен-сульфокислоты) для осуществления процесса олигомеризации децена-1

2. Систематически изучена активность и селективность новых полученных катализаторов в зависимости от содержания Ф-4СФ, температуры, времени контакта в процессе синтеза олигомеров децена-1 в реакторах периодического и непрерывного типов.

3. Выявлены кинетические закономерности и температурные зависимости степени превращения цикlopентадиена в тримеры и тетramerы на полученных катализаторах.

4. Оптимизирован состав катализаторов, позволяющий добиться оптимального состава олигомеризатов ЦПД и децена-1, для получения высокоплотной добавки к ВЭТ и полиолефиновых масел повышенной вязкости, соответственно.

Практическая значимость

Практическая значимость диссертационной работы Пугачевой А.А. состоит в следующем:

1. Показана возможность получения эффективных катализаторов олигомеризации децена-1 на основе мезопористых алюмосиликатов и оксида кремния при их обработке перфторированным сополимером Ф-4СФ.

2. Оптимизирован состав катализаторов для получения высокоэнергетических добавок к топливам на основе олигомеров цикlopентадиена с высокой теплотой сгорания.

Достоверность полученных результатов обеспечена квалифицированным использованием современных методов физико-химических исследований, в том числе: определение пористой структуры образцов методом низкотемпературной адсорбции азота с последующим расчетом удельной поверхности по модели BET (Брунауэр–Эммет–Тэллер), общего объем пор и распределения пор по радиусам по модели BJH (Баррет–Джойнер–Халенда); анализ состава на поверхности материала методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; термогравиметрический анализ катализаторов, и их исследование методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой; анализ пористой структуры алюмосиликатов методом дифракции рентгеновских лучей на малых углах; использование метода термопрограммируемой десорбции NH₃ для характеристизации активных центров полученных катализаторов; описание морфологии использованных катализаторов с применением метода просвечивающей электронной микроскопии; исследование молекулярной структуры катализаторов с помощью твердотельного ЯМР и ИК-спектрометрии. Качественный и количественный анализ жидких продуктов олигомеризации децена-1 и цикlopентадиена проводили методом газовой и жидкостной хроматографии, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. Энергетические характеристики гидрированных и негидрированных олигомеров цикlopентадиена были измерены калориметрическим методом.

Полученные автором результаты имеют **значимость для фундаментальных исследований и практических разработок** в области создания высокоэффективных гетерогенных катализаторов олигомеризации олефиновых и диеновых мономеров. Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских институтах и учебных заведениях, где проводятся работы, связанные с разработкой технологий получения синтетических масел и высокоэнергетических

компонентов авиационных топлив: Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Казанском национальном исследовательском технологическом университете, Всероссийском научно-исследовательском институте по переработке нефти, Институте нефтехимии и катализа РАН, Национальном исследовательском Томском Политехническом Университете.

В выводах сформулированы все основные результаты исследования. По материалам диссертации опубликовано 9 научных работ, из них 2 статьи в рецензируемых российских журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также 7 тезисов докладов на научных международных и российских конференциях. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Замечания и недостатки диссертационной работы

1. При анализе литературных данных по катализаторам гидрирования олигомеров децена-1 автором приведено очень краткое описание существующих разработок (раздел 2.1.2.3), что не позволяет говорить об оптимальном подборе катализатора гидрирования.

2. Из приведенного на стр. 41 кинетического уравнения (1) неочевидны выводы автора о влиянии концентрации мономерного и димерного циклопентадиена на процесс образования тримера. Возможно, стоило привести значения коэффициентов α и β из оригинальной работы.

3. На стр. 112 приведены противоречивые данные по вязкости полученных олигомеров – 3,4 мм²/с при 40°C и 16,2 мм²/с при 100°C, что, по-видимому, является опечаткой.

4. Автору следовало бы придерживаться принятой научной терминологии. Так, не совсем понятны употребленные фразы «кислота Льюиса с доступным протоном» (с. 23), «полимеры выступают в роли внутренней кристаллической решетки» (с. 39).

5. Имеются замечания по оформлению работы: далеко не полон список использованных сокращений, некоторые рисунки плохо читаемы (рис. 4.2 стр. 77, рис. 4.21 - 4.25).

Соответствие содержания автореферата содержанию и выводам диссертации

Автореферат по форме, содержанию и оформлению соответствует требованиям ВАК РФ. Содержание и выводы автореферата соответствуют материалам, изложенным в диссертации.

Заключение

Несмотря на сделанные замечания, общее содержание диссертации Пугачевой Аси Александровны, уровень ее выполнения и полученные результаты, научная новизна, связанная с получением новых катализических систем олигомеразации децена-1 и детальном изучении процесса олигомеризации цикlopентадиена, несомненная практическая значимость, заключающаяся в получении систематических данных по кинетическим, температурным характеристикам процессов, а также в получении катализаторов, обеспечивающих высокий выход олигомеров, позволяют считать, что она является завершенной научно-квалификационной работой и отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.03.2013 №842 в редакции Постановления Правительства РФ от 30.07.2014 №723).

Содержание диссертационной работы и автореферата соответствует паспорту специальности: 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ в части п.3 (Катализаторы и катализические процессы переработки углеводородного сырья), а ее автор **Пугачева Ася Александровна** заслуживает присвоения искомой **научной степени кандидата химических наук** по указанной специальности.

Диссертационная работа Пугачевой Аси Александровны «Синтез и свойства новых наноструктурированных кислотных катализаторов превращения высших углеводородов» обсуждена и отзыв одобрен на заседании Химико-технологического семинара ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, протокол № 95 от 07 апреля 2016 года.

Заведующий лабораторией
нефтехимических процессов,
к.х.н.



Седов Игорь
Владимирович

Главный научный сотрудник,
д.х.н., профессор



Савченко Валерий
Иванович

Подписи заверяю.
Ученый секретарь ИПХФ РАН,
д.х.н.



Психа Борис
Львович

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432, Московская область,
Ногинский район, г. Черноголовка,
проспект ак. Семенова, 1

Телефон: +7 (495) 993-57-07
Электронная почта: director@icp.ac.ru