

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Пугачевой Аси Александровны** "Синтез и свойства новых наноструктурированных кислотных катализаторов превращения высших углеводородов", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Тематика создания наноструктурированных кислотных катализаторов для превращения побочных продуктов нефтехимии в синтетические масла и высокоплотные добавки является интересной и актуальной с точки зрения решения как фундаментальных исследований в области каталитических превращений углеводородов, так и прикладных задач по создания основ новых экологически безопасных процессов переработки углеводородного сырья. Поэтому не случаен интерес к выявлению закономерностей гетерогенного катализа на новых наноструктурированных каталитических системах в процессах олигомеризации высших линейных а-олефинов, продукты которых являются сырьем для получения высококачественных синтетических масел. Модифицирование мезопористых кислотных катализаторов позволяет получать продукты с заданными свойствами. В связи с этим, тема диссертационного исследования Пугачевой Аси Александровны, посвященная синтезу и свойству новых наноструктурированных кислотных катализаторов превращения высших углеводородов, является, бесспорно, актуальной.

Представленная к защите диссертация изложена на 156 с. и состоит из введения, обзора современной научной литературы по теме диссертации, методической части с описанием объектов исследования, методов синтеза и модифицирования катализаторов, методик исследования их физико-

химических и катализитических свойств, анализа состава олигомеризатов, а также раздела, посвященного изложению экспериментальных данных и обсуждению полученных результатов, главы с основными результатами и выводами и списка использованной литературы из 172 наименований. Диссертация включает 75 рисунков и графиков, 33 таблицы.

Во **введении** сформулирована основная цель работы, связанная с разработкой новых катализитических систем превращения олефинов на основе мезопористых алюмосиликатов и оксида кремния и перфторированного сополимера для получения синтетических масел, отвечающих последним современным требованиям. Также отмечена ценность переработки циклопентадиена в высокоплотные энергоемкие добавки с использованием гетерогенных кислотных катализаторов. Обоснованы актуальность и новизна намеченной цели, а также сформулированы обусловленные данной целью конкретные задачи изучения катализаторов.

Литературный обзор (**вторая глава**) описывает современные известные катализаторы олигомеризации олефинов и диенов. Подчеркиваются преимущества и необходимость получения гетерогенных катализаторов, перед гомогенными в данных процессах. Особое внимание уделяется мезопористым алюмосиликатам, которые являлись частью новых катализитических систем, используемых в данной работе. Проведен анализ научно-технической информации о методах получения высокоплотных энергетических добавок исходя из разного типа сырья и разных типов используемых катализаторов. Данная глава хорошо иллюстрирована и содержит 17 таблиц и 18 рисунков. На основе анализа литературных данных поставлена основная цель научного исследования, решаемая в работе.

В **главе 3** описаны вещества, используемые в работе, методы синтеза, модификации и активации исследованных новых кислотных катализаторов. Описаны все используемые физико-химические методы

исследования каталитических систем и продуктов превращения децена-1 и циклопентадиена. Следует отметить, что использован широкий набор инструментальных методов, предназначенных для решения задач подобного типа. Данный раздел содержит 7 схем получения катализаторов, на которых четко показана последовательность прибавления всех компонентов для синтеза катализаторов и условия синтеза.

Глава 4 отражает результаты синтеза каталитических систем и их последующее использование в реакциях олигомеризации. В качестве кислотных катализаторов были исследованы системы на основе Al-HMS и Al-MCF, а также мезопористого оксида кремния, в структуру которых на стадии синтеза был внедрен перфторированный сополимер Ф-4СФ. С помощью различных методов исследования было найдено оптимальное соотношение количества нанесенного сополимера на мезопористую матрицу для максимальной конверсии децена-1 в олефины (димеры, тримеры). Для процесса олигомеризации были установлены параметры проведения эксперимента (температура, время, скорость подачи сырья). Была достигнута 90% конверсия исходного децена-1 в ценные олигомеры с индексом вязкости до 118 единиц. Также, в работе были изучены различные известные и специально приготовленные сульфатированные оксиды кремния и циркония для олигомеризации циклопентадиена. После изучения кислотных свойств данных катализаторов были отобраны лучшие для получения оптимального соотношения тримеров и тетрамеров циклопентадиена в продукте с высокой теплотой сгорания до 47,8 МДж/л. В области изучения физико-химических и каталитических свойств полученных кислотных систем проведена огромная работа на высоком научном уровне. Следует, также, отметить высокий научный потенциал полученных результатов, который можно оценить как научное поле для развития работы в области направленного получения перспективных материалов нефтехимии.

В главе **основные результаты и выводы** обобщаются самые важные полученные результаты исследований. Квалифицированный анализ большого объема экспериментальных данных указывает на достоверность полученных результатов и позволяет считать обоснованными заключения и выводы, сделанные на их основе, а также показывают, что поставленная цель работы достигнута, научная новизна результатов неоспорима.

Несмотря на общее положительное впечатление от диссертационной работы Пугачевой А.А., можно отметить следующие замечания:

1. В работе есть опечатки (стр. 5, 6, 19, 38, 91 и т.д.), некорректные подписи под рисунками (рис. 4.19, рис. 4.20, рис. 4.36 и т.д.), не всегда верно указаны размерности параметров (рис. 4.18, табл. 4.8 и т.д.), а также встречается неудачное расположение рисунков, таблиц и текста, их описывающего (разница в 2-3 страницы).
2. В Экспериментальной части (глава 3) полностью отсутствуют разделы, посвященные методам обработки экспериментальных как физико-химических, так и катализитических данных. Необходимо было привести базы данных, программы и расчетные формулы. В связи с чем, не понятно, что принимает автор за «катализическую активность»: конверсию децена-1, скорость олигомеризации, селективность по димерам, тримерам, TOF и т.д.? Под термином «активность катализатора» можно понимать все, что угодно. Поэтому, все рассуждения, касающиеся корреляций активность – физико-химические свойства катализаторов, не могут быть рассмотрены по существу без введения формул, по которым определялась эта активность.
3. В чем разница между встречающимися в тексте терминами «катализическая активность» и «удельная катализическая активность»?
4. При сравнении размеров частиц мезопористых модифицированных оксидов кремния, полученных гидролизом тетраэтоксисилана и силиката натрия (рисунок 4.5 б, г), автор утверждает, что больший размер частиц

материала на основе силиката натрия связан «с присутствием CO_2 , попадающего в реакционную смесь из окружающей среды, и быстрым автогидролизом, что ведет к существенному увеличению размера частиц SiO_2 , формирующих структуру композита». Данное утверждение, не подкрепленное сведениями из научной литературы, вызывает сомнения. Почему в случае гидролиза тетраэтоксисилана, диоксид углерода не оказывает такого же влияния?

5. При исследовании связи между объемной скоростью подачи реакционной смеси и конверсии децена-1, селективности по продуктам олигомеризации в опытах при различных температурах взяты не совпадающие диапазоны изменения объемных скоростей подачи сырья, что делает полученные результаты и заключения не совсем корректными. К тому же, на стр. 103 автор говорит, что «конверсия децена-1 несколько возрастает с ростом объемной скорости», а на рисунке 4.22, на который он ссылается, мы видим обратную зависимость.

6. При исследовании роли кислотных центров ряда катализаторов на их катализитические свойства не показано, как определялась сила центров, их соотношение. Автором показано, что для получения наилучшего соотношения между тримерами и тетрамерами ЦПД, предпочтительными являются кислотные центры средней силы. Однако автор ничего не говорит о природе этих центров, в чем их отличие от сильных и слабых.

Приведенные выше замечания не снижают общей положительной оценки работы. Автореферат и имеющиеся публикации в достаточной мере отражают содержание диссертации Пугачевой А.А. Результаты работы обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях, представлены в 2-х статьях из перечня ВАК и 7 тезисов докладов.

Диссертация Пугачевой Аси Александровны "Синтез и свойства новых наноструктурированных кислотных катализаторов превращения высших

"углеводородов" отвечает паспорту специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ по п. 3 "Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья". Научно-квалификационная работа удовлетворяет требованиям п.9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., №842, а ее автор, Пугачева Ася Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Доцент кафедры
физической и колloidной химии РУДН,
кандидат химических наук
e-mail: sheshko_tf@pfur.ru
телефон: +7-495-955-07-66

 — Т.Ф. Шешко

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Российский университет дружбы народов»
117198, ул. Миклухо-Маклая, д.6
Тел.: +7 (495) 434-53-00
Факс: +7(495) 433-95-88
Адрес сайта: <http://www.rudn.ru>

Подпись Т.Ф. Шешко заверяю:
Первый проректор-
Проректор по научной работе РУДН

