ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации 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

В последние годы особое внимание уделяется чистоте и качеству топлив и масел. Однако в целом ряде случаев очистка нефтепродуктов, доведение их до требуемых норм и стандартов представляет собой трудный и дорогостоящий процесс. Использование синтетических продуктов, полученных по нетрадиционным методикам, позволяет в значительной степени решить эту проблему.

В этой связи получение современных высококачественных полиальфаолефиновых масел путем олигомеризации циклопентадиена и децена-1 является весьма актуальной задачей. Однако применяемые для осуществления этих реакций гомогенные катализаторы, такие как $AlCl_3$ и BF_3, хотя и позволяют получать продукты требуемого качества, имеют ряд существенных недостатков, в частности, невозможность повторного использования, сложность отделения от продуктов реакции, коксообразование, высокая токсичность и коррозионная активность. Использование гетерогенных катализаторов позволяет устранить эти проблемы.

Таким образом, тема диссертационной работы А.А.Пугачевой, посвященной созданию эффективных гетерогенных катализаторов на основе модифицированных мезопористых кислотных материалов, представляется весьма актуальной и перспективной.

Диссертация А.А.Пугачевой оформлена в традиционной манере и включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты, их обсуждение и выводы, а также список сокращений и условных обозначений и список цитируемой литературы, состоящий из 172 наименований. Диссертация изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 75 рисунков и 33 таблицы.

Во введении обоснована актуальность работы, показана научная новизна и практическая значимость ее результатов, указана апробация, сформулированы цели и задачи исследования.

Литературный обзор содержит два раздела. В первом приведены основные сведения об олигомеризации децена-1, описаны современные процессы получения полиальфаолефиновых масел с использованием гомогенных и гетерогенных катализаторов.

Во втором разделе приведены сведения об олигомеризации циклопентадиена (ЦПД). Проведен анализ литературы, посвященной методам получения высокоплотных энергетических добавок, исходя из разного типа сырья и разных типов используемых катализаторов.

На основании анализа литературных данных диссертантом обосновано сформулированы задачи и цели диссертационной работы.

Литературный обзор написан хорошим языком, охватывает обширный материал и свидетельствует о хорошей теоретической подготовке диссертанта.

В Экспериментальная части диссертации довольно подробно описаны методики синтеза мезопористых алюмосиликатов и оксида кремния, приведены методики проведения каталитических экспериментов, описаны физико-химические методы исследования катализаторов и продуктов превращения децена-1 и циклопентадиена. Использование комплекса современных физико-химических методов исследования (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, термогравиметрический анализ, метод

дифракции рентгеновских лучей на малых углах, кислотно-основное титрование, метод ТПД NH_3, просвечивающая электронная микроскопия, ^1H и ^{13}C ЯМР спектрометрия, твердотельный ЯМР, ИК-спектроскопия, газо-жидкостная хроматография) позволило диссертанту получить надежные и достоверные результаты и подтвердить свойства разработанных катализаторов. Хотя, на мой взгляд, этот раздел можно было бы сократить, учитывая специализацию диссертации.

Четвертая глава диссертации (Результаты и их обсуждение) состоит из двух разделов. В первом разделе приведены экспериментальные данные по получению катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов и оксида кремния и изучению их активности в реакции олигомеризации децена-1. Для осуществления реакции диссертантом предложены оригинальные катализаторы на основе силикагеля, модифицированного перфторированным полимером Ф-4СФ. Реакцию проводили в периодическом и проточном режимах. Полученные при этом экспериментальные данные дополняют и подтверждают друг друга. Было показано, что на протекание реакции в реакторе периодического действия оказывает влияние содержание в катализаторе полимера Ф-4СФ, температура и длительность проведения процесса.

Для катализаторов, показавших набольшую конверсию в реакторе периодического действия, были проведены испытания в проточном реакторе. В процессе работы диссертантом были установлены оптимальные параметры проведения этой реакции в проточном режиме (температура, время, скорость подачи сырья). В результате была достигнута 90% конверсия исходного децена-1 в ценные олигомеры. Полученный продукт характеризовался индексом вязкости до 118 единиц.

Второй раздел диссертации посвящен изучению активности полученных сульфатированных оксидов кремния и циркония в процессе олигомеризации циклопентадиена. Было установлено, что реакция протекает на средних и

сильных кислотных центрах. Однако для получения целевых продуктов предпочтительными являются центры средней силы. Для олигомеризации циклопентадиена было установлено влияние температуры и длительности осуществления реакции.

Обсуждение полученных результатов проведено диссертантом на хорошем уровне, выводы работы логично вытекают из полученных экспериментальных данных и соответствуют содержанию работы. Обоснованность сделанных заключений и выводов не вызывает сомнений.

Тем не менее, по диссертации имеются некоторые вопросы и замечания:

1. Что означает термин «наноструктурированные»? Для чего он используется в диссертации и, тем более, введен в заглавие?
2. Желательно было бы более четко разделить литературный обзор, экспериментальную часть и обсуждения результатов. В представленной работе в экспериментальную часть включены некоторые литературные данные и их анализ, а в обсуждение результатов – схемы установок.
3. В работе не указано, как рассчитывался выход продуктов реакции. Обычно выход – это произведение конверсии на селективность. Значение этого показателя не может превосходить значение конверсии. Однако в таблицах результатов неоднократно встречается такое несоответствие. По-видимому, в работе селективность ошибочно названа выходом. В любом случае следовало бы пояснить расчет использованных величин.
4. В рис.4.18 (с.95) и табл. 4.10 (с.101) приведены данные о проведении «кинетических экспериментов». Однако кинетические параметры (скорость реакции, константа скорости, энергия активации) при этом не были определены, как и не было доказано, что реакция протекает в кинетической области. Диссертанту следует более внимательно относится к использованию терминов. Изучение влияния

длительности проведения реакции и кинетический эксперимент – разные понятия и разные эксперименты.

5. Чем объясняется влияние объемной скорости на конверсию сырья и селективность образования продуктов (с.97)?
6. Из пояснения к табл.4.9 (с. 99) следует, что «удельная каталитическая активность указанных катализаторов постепенно снижается с ростом количества полимера». Однако никакой удельной активности в таблице нет. Что имеется в виду?
7. К сожалению, в работе не использованы традиционные характеристики катализаторов, такие как частота оборотов реакции и/или число оборотов реакции, удельная активность и производительность. Отсутствие этих показателей затрудняет оценку эффективности работы созданных диссертантом катализаторов.

Диссертация Пугачевой А.А. является завершенной научно-квалификационной работой. Результаты работы обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях, представлены в 2-х статьях из перечня ВАК и 7 тезисов докладов. Автореферат и имеющиеся публикации в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертация Пугачевой Аси Александровны "Синтез и свойства новых наноструктурированных кислотных катализаторов превращения высших углеводородов" выполнена на высоком уровне, удовлетворяет паспорту специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ по п. 3 "Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья". Научно-квалификационная работа соответствует критериям к кандидатским диссертациям, установленным п.9 "Положения о присуждени ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г, №842, а ее автор, Пугачева Ася Александровна, заслуживает присуждения

№842, а ее автор, Пугачева Ася Александровна, заслуживает присуждения ученой степени канидидата химических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Заместитель генерального директора
по инновациям ООО «Энергия синтеза»
доктор химических наук, профессор
e-mail: aykrylova@yandex.ru
телефон: +7 (495) 607-85-39

А.Ю. Крылова

Подпись д.х.н., проф. А.Ю. Крыловой заверяю:

Генеральный директор
ООО «Энергия синтеза»

А.П. Пименов
20.04.16

Общество с ограниченной ответственностью «Энергия Синтеза»
119991, г. Москва, Большой Знаменский переулок, дом 2, строение 7
Тел.: +7 (495) 364-57-33;
E-mail: inbox@synenergy.ru
Адрес сайта: http://synenergy.ru