ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Шакуна Владимира Андреевича

«Исследование термолиза некоторых алкил- и адамантиларенов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия»

Актуальность темы диссертации.

Современные технологии в нефтегазохимической индустрии, связанные с переработкой тяжелого нефтяного сырья, стабильностью полимеров при повышенных температурах, способствуют поиску таких веществ и систем на их основе, которые благоприятно влияют на термическую стабильность нефтепродуктов как в условиях их производства, так и применения, эксплуатацию.

Рецензируемая диссертационная работа посвящена изучению термической стабильности трет-бутиларенов, ряда производных фенола, дифенила, дифенилоксида и ароматических углеводородов адамантанового ряда. Данные группы веществ широко применяются в качестве стабилизаторов и антиоксидантов. Информация о термической стабильности представленных классов важна не только с позиций их применения в экстремальных условиях, но и с точки зрения их селективного синтеза и выделения. Кроме того, сведения о термической стабильности органических соединений необходимы для достоверного определения их критических свойств.

Диссертационная работа выполнена в рамках ГЗ №2014/199 (код проекта 1708) «Разработка научных основ современных технологий алкилирования» с использованием научного оборудования ЦКП СамГТУ «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов», при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки Самарской области «Молодой ученый» 2016 и гранта ФГБОУ ВО «СамГТУ» для аспирантов 2016 года.

В целом, все вышесказанное подтверждает актуальность работы.

Научная новизна работы.

Результаты, полученные Владимиром Андреевичем Шакуном, несомненно, представляют научный интерес и имеют научную новизну, в частности:

- в диапазоне 673-763К исследованы продукты термического разложения 4-третбутилфенола, 4-третбутилбифенила, 4-третбутилдифенилоксида, 4-(1-

адамантил)фенола, 4-(1-адамантил)дифенилоксида, 4-(1-адамантил)резорцина; установлен ряд термической стабильности указанных веществ;

- установлено, что в условиях термолиза в исследуемом диапазоне температур основным превращением третбутиларенов является изомеризация с образованием изобутиларена. Предложен механизм данного превращения;

- установлено, что в диапазоне температур 703-753К распад адамантиларенов, наряду с разрывом связи C_{Ar}-C_{Ad}, сопровождается раскрытием адамантанового цикла. Кроме того, происходит позиционная изомеризация *пара/орто* и *узел/мостик* адамантильного заместителя в ядре.

Практическая значимость работы заключается в том, что сделан анализ термической стабильности структур, находящих применение в высокотемпературных процессах промышленности. Определены кинетические характеристики термического разложения исследуемых веществ. Полученные данные о термической стабильности производных ряда ароматических соединений могут быть применены при прогнозировании свойств термостабильных полимеров, стабилизаторов, смазывающих материалов, а также антиоксидантов.

Степень достоверности результатов обусловлена большим объемом экспериментальных и теоретических исследований, применением современных методов анализа, воспроизводимостью полученных результатов и их сходимостью с литературными данными.

Результаты диссертационной работы доложены на конференциях российского и международного уровня (3 тезиса докладов), опубликованы в 6 статьях в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру изложения материала. Состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка цитируемой литературы и приложений. В целом, диссертация изложена на 218 страницах, содержит 34 таблицы и 81 рисунок. Список цитируемой литературы включает 137 наименований.

Во введении сформулированы актуальность работы, цель и задачи исследования. Показана научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, а также информация о достоверности результатов и выводов, апробации работы.

В литературном обзоре (глава 1) проводится анализ состояния вопроса, делается выбор объектов и методов исследования.

В экспериментальной части (глава 2) описывается методика проведения исследования, методы выполнения анализов и идентификации, образующихся продуктов термолиза выбранных для изучения веществ. Основным методом анализа реакционных смесей автором выбрана газожидкостная хроматография, а идентификация образующихся при термолизе веществ проводилась методом хроматомассспектроспопии. Приводится подробная методика расчета погрешностей при определении кинетических параметров.

В главе 3 (Обсуждение результатов) в систематизированном виде приведены основные экспериментальные данные. Полный массив опытных данных, с подробными составами реакционных масс каждого опыта, приведен в Приложениях 1-6 на 60-ти страницах (со стр. 158 по 218 диссертационной работы). Динамику изменения концентраций исходного вещества и образующихся продуктов в ходе термолиза исследуемого объекта иллюстрируют графики с соответствующими кинетическими кривыми. Методом формальной кинетики выполнена обработка кинетических зависимостей. Для каждой изученной системы предложена кинетическая модель, математическим решением которой определены основные кинетические параметры, входящих в модель реакций: константы скорости, энергии активации. Обсуждаются возможные схемы механизма термолиза выбранных объектов исследования в зависимости от температуры процесса.

В главе «Заключение» автор диссертации делает выводы по работе.

Оформление и содержание работы удовлетворяют требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автореферат полностью соответствует тексту диссертации.

Оппонент не усмотрел в работе сколько-нибудь серьезных недостатков. Диссертация логично изложено, хорошо читается, теоретические построения убедительны.

Тем не менее необходимо сделать **замечания**, которые следует считать пожеланиями для дальнейшей работы и развития темы.

1. Термолиз изучаемых объектов проводили в реакторе закрытого типа – запаянный с двух сторон стеклянный капилляр – в изотермических условиях, «сочетающий в себе простоту аппаратурного оформления и надежность получаемых данных (стр. 42)» .Однако при таком исполнении реактора невозможно обеспечить изобарно-изотермическое условие проведение процесса, из-за возможного образования газообразных продуктов (легких углеводородных газов), и тем самым исключить влияние давления на протекание реакций термолиза как в части термодинамики, так и кинетики.

2. Не приводятся данные по количеству и составу газообразных продуктов термолиза. По всей видимости, доля таких продуктов низка, но в тексте диссертации это не отмечается.
3. К сожалению, в тексте диссертации ни для одной изучаемой системы не представлен общий материальный баланс (вход/выход). Едва ли все продукты реакции удалось идентифицировать хроматографическим методом анализа. Хотя составы реакционных масс автор достаточно подробно представил в таблицах в Приложениях.
4. При температуре 450°С в отсутствии катализатора нет никаких сомнений в том, что изучаемые процессы идут по радикальному механизму. При этом образование продуктов является скорее термодинамически контролируемым, чем кинетическим процессом. Об этом свидетельствует высокая энергия активации реакций. В связи с этим вопрос: "Был ли проведен термодинамический анализ возможных превращений исходных веществ. Если да, что такой анализ показал, например: выход продуктов?» В тексте диссертационной работе на стр. 79 приводится термодинамический анализ только для системы третбутилбензола.
5. В работе получен огромный массив кинетических параметров изученных радикальных реакций. В этой связи было бы интересно провести корреляцию, используя уравнения Поляни-Семёнова, между кинетическими характеристиками реакции и термодинамикой. Была ли попытка?
6. На стр. 81 в кинетической модели дифференциальное уравнение скорости по изобутилбензолу (ИББ) записано некорректно. В соответствии со схемой механизма вместо концентрации третбутилбензола (ТББ) при константе скорости k5, k6 и k7 следовало указать концентрацию ИББ. Видимо опечатка!
7. На стр. 77 в титуле таблице не указана размерность концентраций (%мас или %мол) компонентов реакционной смеси. Видимо, %мол?
8. Известно, что алкилфенолы являются эффективными ингибиторами радикальных реакций. При обсуждении результатов изучения термолиза кислородсодержащих объектов исследования, в частности 4-третбутилфенола (4-ТБФ), автор по каким-то причинам не учитывал эту особенность алкилфенолов. Есть ли какие-то аргументы, экспериментальные факты, свидетельствующие о том, что в условиях термолиза исследуемые алкилфенолы не проявляют указанное свойство и превращения по фенольной группе не происходят? В этой связи было бы

интересно провести термолиз алкилбензола в присутствии алкилфенола, с точки зрения состава и выхода продуктов алкилбензола.

9. Во многих таблицах с составами реакционных масс указана размерность концентрации компонентов «Молярная концентрация, % мол». На мой взгляд, в этом есть терминологическая ошибка: «молярная концентрация» имеет единицу измерения **М** (моль/л), а **%мол** – это мольное содержание вещества, выраженное в процентах. Корректнее было написать «мольная доля компонента в %-ах».
10. В списке литературных источников не приводятся ссылки на работы известных российских ученых, внесших существенный вклад в теорию и практику кинетики радикальных реакций. В их числе Е.Т.Денисов. Считаю, что работы Е.Т.Денисова помогли бы диссертанту при обсуждении полученных результатов, выдвижении гипотез и дискриминации механизмов наблюдаемых процессов.
11. Выводы (Заключение) по диссертационной работе корректнее было бы структурировать не в хронометрической последовательности, т.е. не по мере того, как автор получал научное знание по тому или иному вопросу исследования, а по степени важности. Например, вывод 2 из списка – это основной результат исследования, его следовало бы написать под номером 1, далее 3, 5, 1, 4, 6 и 7.

Последнее замечание является особым мнением оппонента, которое никак не влияет на хорошее впечатление от большой исследовательской работы, проделанной соискателем.

Диссертация В.А.Шакуна является законченной научно-квалификационной работой. Материалы диссертации содержат новые научные результаты как теоретического, так и прикладного значения для проведения высокотемпературных нефтехимических процессов. По своему содержанию диссертационная работа Шакуна В.А. соответствует паспорту научной специальности 02.00.13 – Нефтехимия, в части формулы специальности: «создание научных основ производства технически полезных продуктов (топлива и масла, присадки к топливам и маслам, растворители и др.); термические превращения углеводородов нефти; разработка научных основ процессов синтеза, изучение механизмов реакций».

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г, №842), предъявляемым

на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор Шакун Владимир Андреевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия.

Доктор химических наук по специальности
02.00.01 – неорганическая химия, доцент
Заведующий кафедрой технологии
нефте- и углехимических производств
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(технический университет)»

Вячеслав Вячеславович Потехин

Контактные данные:
Потехин Вячеслав Вячеславович
Почтовый адрес: 197022, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр. д. 26.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»
Телефон: (812) 494-92-71
e-mail: vv.potekhin@technolog.edu.ru

Подпись официального оппонента В.В.Потехина заверяю