

ОТЗЫВ

официального оппонента Козловского Романа Анатольевича
на диссертационную работу Дмитриевой Анастасии Алексеевны «Термодинамические и
кинетические закономерности деоксигенации анизолла в сверхкритических условиях»
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 – Физическая химия

В связи с постоянно растущим энергопотреблением и исчерпаемостью традиционных источников энергии, внимание ученых направлено на разработку альтернативных способов получения энергии, в частности, процессов переработки растительной биомассы, которая представляет собой широкодоступное сырье для производства различных видов топлива и продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Методами быстрого пиролиза и ожижения биомассу преобразуют в бионефть – сложную смесь, включающую фенольные соединения – продукты деполимеризации лигнина. Однако качество полученной бионефти не соответствует установленным стандартам из-за высокой кислотности, вязкости, плотности и содержания воды. Кроме того, избыточное количество кислорода в бионефти ограничивает её непосредственное использование в энергетике.

Метоксисоединения, содержащиеся в бионефти, могут служить сырьем для производства ценных ароматических соединений – бензола, толуола и ксилола (БТК). Эти вещества находят применение как в качестве топливных присадок, так и в виде самостоятельных продуктов. Для получения углеводородов БТК из метоксисоединений применяются различные каталитические методы, среди которых выделяют деоксигенацию.

Современные исследования в области деоксигенации фенольных соединений сосредоточены на изучении механизмов реакций и создании новых катализаторов для повышения выхода ароматических и циклических углеводородов. Перспективным направлением становится использование сверхкритических флюидов (СКФ) в качестве растворителей. Хотя применение СКФ демонстрирует высокую эффективность, эта область исследований всё ещё находится на начальном этапе развития.

Вышеизложенное позволяет утверждать, что диссертационная работа Дмитриевой Анастасии Алексеевны, целью которой является изучение термодинамических и кинетических закономерностей деоксигенации анизолла в сверхкритических условиях в присутствии металлсодержащих композитов, нанесенных на полимерный носитель, выполнена на актуальную тематику. Цель и задачи, сформулированные автором

диссертационной работы, а также положения, выносимые на защиту, **соответствуют** паспорту специальности 1.4.4 Физическая химия в пунктах: 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов; 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация; 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Представленная диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованных источников (194 наименования). Объем работы составляет 161 страницу, включая 37 рисунков, 47 формул и 36 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определена степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены методология и методы исследования, обозначены основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна, степень достоверности, научная и практическая значимость полученных результатов, дана общая характеристика структуры работы.

В первой главе автором рассмотрены состав лигноцеллюлозной биомассы и основные способы ее переработки, приведено сравнение основных методов повышения качества бионефти. Проведен анализ существующих в настоящее время исследований по деоксигенации бионефти и ее модельных соединений, в том числе с использованием сверхкритических флюидов.

Во второй главе диссертации представлено описание методик исследования, методик изучения парожидкостного равновесия, синтеза каталитически активных систем для деоксигенации, проведения каталитических экспериментов и анализа реакционной смеси, физико-химических методов исследования катализаторов.

В третьей главе представлены результаты исследования парожидкостного равновесия в смесях н-гексан-пропанол-2 и н-гексан-пропанол-2-анизол. Выполнены расчеты термодинамических параметров этих смесей в температурном диапазоне от 30 до 300°C. Исследована эффективность катализаторов, синтезированных в субкритической воде, в деоксигенации анизола в сверхкритических условиях. Проанализированы термодинамические параметры реакций образования бензола и толуола. Представлены данные о текстурных характеристиках, морфологии и составе каталитических систем, показавших максимальную эффективность в деоксигенации анизола. Изучены

кинетические закономерности деоксигенации анизола. Определены оптимальные условия процесса, включая влияние растворителя, температуры, давления водорода и соотношения анизол-палладий. Вычислены частные порядки реакции и энергия активации. На основе экспериментальных данных разработана математическая модель кинетики деоксигенации анизола в сверхкритических условиях, адекватно описывающая экспериментальные данные.

Основные научные результаты представленной диссертационной работы, определяющие её **новизну**, состоят в следующем

1. Получены новые данные о парожидкостном равновесии в системе н-гексан-пропанол-2-анизол. Проведен расчет термодинамических характеристик системы в температурном диапазоне от 30 до 300°C.

2. Разработаны новые каталитические системы на основе палладия, нанесенного на пористый полимерный носитель в среде субкритической воды. Показана их эффективность в деоксигенации анизола в сверхкритических условиях.

3. Впервые исследовано влияние условий проведения деоксигенации анизола в смеси сверхкритических растворителей на конверсию субстрата и выход целевых продуктов. Определены ключевые кинетические характеристики процесса в присутствии палладий-содержащих катализаторов.

4. Предложена новая схема деоксигенации анизола в смеси сверхкритических растворителей и разработана новая формально-кинетическая модель процесса.

Все указанные результаты являются новыми и получены с использованием современных физических и физико-химических методов анализа и полностью обоснованы. Результаты диссертационной работы прошли апробацию на международных и всероссийских научных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК и приравненных к ним, 5 тезисов докладов на конференциях, 1 патент на изобретение.

Данные, представленные в диссертационной работе, вносят вклад в теоретические представления о каталитических процессах, протекающих в сверхкритических средах, и могут быть использованы для дальнейшего развития процессов каталитического обогащения бионефти.

По диссертационной работе имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. Одним из компонентов растворителя является изопропиловый спирт, который в присутствии металлических катализаторов в среде водорода обычно подвергается гидрогенолизу с образованием пропана. В работе не уделено внимание проверке возможности протекания этой реакции.

2. Стр. 79. В уравнении (1) для расчета коэффициента сжимаемости необходимо знать n – количество молей вещества в газовой фазе. В работе есть данные по количеству молей вещества, загружаемого в автоклав при н.у., но нет данных по определению (расчету) n в газовой фазе в условиях измерений.

3. Стр.95, схема 2. Реакция, приведенная на схеме 2, названа «трансметилизацией». Обычно, приставка «транс-» применяется для реакций обмена какими-нибудь группами или атомами между двумя молекулами, чего не наблюдается в приведенной реакции.

4. В работе явно не хватает результатов исследования просвечивающей электронной микроскопией и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии состава поверхности и состояния палладия на поверхности отработанного катализатора в сравнении с исходным.

5. Отсутствуют данные по сведению материального баланса экспериментов, воспроизводимости методики эксперимента, статистической обработке и определению точности измерений.

6. Не приведен вывод кинетических уравнений (40-47). Каким представлением о механизме объясняется перемножение концентраций субстрата, парциального давления водорода и концентрации изопропилового спирта в числителе кинетических уравнений?

7. В табл. 35 не указаны размерности констант.

8. На схеме (рис.36) и в уравнениях реакций (24-39) стадии хемосорбции обозначены как необратимые, что противоречит общепринятым представлениям о термодинамике хемосорбции в гетерогенном катализе.

Указанные недостатки **не влияют** на общую положительную оценку работы как законченного научного исследования, которое включает в себя обширные и подробные экспериментальные данные и их интерпретацию. Автореферат и публикации, полностью **отражают** содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы.

Исходя из вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Дмитриевой Анастасии Алексеевны на тему «Термодинамические и кинетические закономерности деоксигенации анизол в сверхкритических условиях» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную самостоятельно на высоком научном уровне на актуальную тему.

Диссертация **соответствует** требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней (п. 9-14), утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в текущей редакции, а ее автор Дмитриева

Анастасия Алексеевна **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (05.17.04-Технология органических веществ),
профессор, заведующий кафедрой технологии основного органического
и нефтехимического синтеза

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»

e-mail: kozlovskii.r.a@muctr.ru

тел.: +7 (499) 978-95-89

Козловский Роман Анатольевич

«26» 05 2025 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,

Контактные данные: тел.: +7 (499) 978-86-60, e-mail: pochta@muctr.ru

Достоверность сведений об оппоненте Козловском Романа Анатольевиче подтверждаю, подпись Козловского Романа Анатольевича подтверждаю:



В.С. Мирошников