

Отзыв официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук **Бровко Романа Викторовича** «Физико-химические характеристики трансформации спиртов в углеводороды на поверхности цеолита H-ZSM-5», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Вопрос замены нефти на другие виды углеводородного сырья в настоящее время является актуальным вопросом химической промышленности. В качестве альтернативы нефти рассматривают природный газ или уголь, однако они, так же, как и нефть, относятся к невозобновляемым источникам энергии. Наиболее привлекательным возобновляемым источником углеводородного сырья является биомасса, которую можно рассматривать как аккумулятор органических соединений, которые биомасса выстраивает из поглощенного из воздуха диоксида углерода. Хотя расщепление биомассы на отдельные органические фрагменты представляет собой отдельную сложную научную задачу, производство из нее биоэтанола хорошо известный процесс. В дальнейшем биоэтанол может быть использован в том числе как сырье для получения углеводородов. Такой путь «круговорота» углерода с привлечением биомассы отвечает всем критериям подходов устойчивого развития. В связи с этим, актуальность работы не вызывает сомнений. Полученные в работе результаты, несомненно, представляют практическую значимость для современной химической промышленности.

Перспективное направление в этой области представляют процессы переработки низших спиртов в углеводороды бензинового ряда. Для осуществления этого процесса наиболее эффективными являются гетерогенные катализаторы на основе цеолитов. Выбор цеолита H-ZSM-5 в качестве объекта исследования вполне обоснован, поскольку цеолиты, имеющие упорядоченную структуру, могут быть направленно модифицированы с получением заданных свойств поверхности. В работе поставлена задача комплексного подхода к исследованию трансформации спиртов в углеводороды, включающего определение термодинамических характеристик, комплексное физико-химическое исследование и каталитические эксперименты. Новизна работы определяется полученными в работе значимыми результатами:

1. проведен анализ термодинамических параметров реакции и определены температурные интервалы, характеризующиеся образованием легкой фракции ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы, диэтилбензол, этил, пропил, бутилзамещенные бензолы), либо олефинов, полизамещенных бензолов и полиароматических соединений;

2. установлено теоретическое обоснование процессов трансформации спиртов на поверхности цеолита H-ZSM-5 с точки зрения эффективности столкновений “молекула – молекула”, “молекула – стенка”, “молекула-активный центр”;

3. выявлены корреляции между составом кислотных центров поверхности цеолита и скоростью трансформации спиртов, а также селективностью образования продуктов различной природы.

Текст диссертационной работы выстроен традиционным способом и состоит из введения, литературного обзора, описания методов и методик экспериментов, результатов и обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 161 странице, содержит 93 рисунка, 30 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 150 наименований.

Глава «Литературный обзор» состоит из двух разделов. Первая часть посвящена цеолитам и цеотипам, которые используют для трансформации спиртов в углеводороды. Автором уделено внимание анализу имеющихся в литературных источниках сведениях о влиянии условий проведения процесса трансформации метанола, подходам к модификации промышленных катализаторов, описанию механизма образования углеводородов при трансформации метанола и дезактивации катализаторов, а также описанию технологической реализации процесса трансформации метанола в углеводороды. Вторая часть литературного обзора посвящена описанию реакции и кинетическим особенностям трансформации спиртов. Проведено сравнение предложенных в литературе кинетических моделей.

Глава «Методы, методики и материалы» содержит описание использованных в работе методик приготовления образцов, проведения каталитических испытаний и физико-химических исследований. Представленный в этом разделе материал дает полное представление о ходе выполнения работы. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Глава «Теоретические аспекты процесса трансформации спиртов в углеводороды» посвящена вопросам диффузии в каналах цеолитов. Из нескольких возможных типов диффузионных процессов, конфигурационная диффузия, диффузия Кнудсена и газовая диффузия, обосновано использование диффузия Кнудсена для построения модели на основании соотношения количества различных возможных типов столкновений. Рассмотрение различных объёмных молекулярных плотностей заполнения поры позволило автору выделить преимущественные типы столкновений. Установлено, что длины канала поры цеолита 30 - 80 нм хватит для образования

основных продуктов реакции: бензола, толуола, этилбензола, пропилбензола, бутилбензола, ксилола при коэффициенте объемного молекулярного заполнения каналов 5-10%.

В главе «Определение термодинамических характеристик трансформации спиртов в углеводороды» проведен расчет термодинамических параметров реакции и углеводородный состав равновесной реакционной массы. Согласно расчетам автора, температурный интервал 300 - 350°C является наиболее предпочтительным для получения наибольшего выхода продуктов.

Глава «Результаты и обсуждение» содержит результаты проведенных экспериментальных исследований. Для образцов охарактеризована пористая структура и определена кислотность поверхности, а также изменения после проведенной щелочной обработки. Сравнение каталитической активности проводили на основании зависимостей селективности, скорости трансформации и конверсии метанола от удельного количества конвертированного метанола. В работе также проведено исследование влияния технических параметров проведения реакции (скорость потока, добавки инертного газа и др) на эффективность протекания реакции. Рассмотрены превращения метанола, этанола, изопропанола, бутанола.

Основные результаты работы и выводы, перечисленные в главе «Заключение и выводы» в достаточной степени обоснованы.

Автореферат диссертации отражает основное содержание работы. Основные результаты прошли обсуждение на российских и международных научных конференциях. По материалам диссертационной работы опубликовано 16 печатных работ, в том числе 9 работ в изданиях, входящих в список ВАК и приравненных к ним, 3 тезисов доклада и 4 работы в прочих изданиях.

По рассматриваемой диссертационной работе Бровко Романа Викторовича можно сделать следующие замечания:

1. Проведение щелочной обработки приводит к изменению соотношения мезо- и микропор. Сохраняется ли при такой обработке структура исходного H-ZSM-5?
2. Из текста раздела неясно, как скажется изменение температуры на заключения, сделанные на основании рассмотрения процессов диффузии и различных типов столкновений?
3. Чем вызвано повышение скорости реакции от количества трансформированного спирта (например, для метанола, Рис. 28) в случае давлений 0,4 и 0,5 атм?
4. Наблюдаемые в работе температурные зависимости скорости образования углеводородов от удельного количества конвертированного метанола связаны ли

с переходом кинетическая -диффузионная область или во всем температурном интервале реакция контролируется диффузионными процессами?

5. Как рассчитывали значения скорости трансформации спиртов? Насколько обосновано сравнение эффективности катализаторов по величине скорости реакции, если протекание реакции определяется диффузией?
6. Неясны причины экстремальной зависимости скорости реакции от количества активных центров (Рис.90). Приведенное в тексте пояснение, что диффузия становится более ярко выраженной в случае высокой концентрации активных центров не совсем понятно. Какая связь диффузионных процессов, которые как правило, определяются текстурными характеристиками, с количеством активных центров?

Также есть несколько комментариев по литературному обзору:

- Раздел 1.1.4. литературного обзора начинается фразой «Дезактивация цеолитов и цеотипов является востребованной задачей современного катализа». Такая формулировка при первом прочтении вызывает недоумение, хотя далее становится понятным, что имеется в виду направленная дезактивация с целью регулирования свойств поверхности катализатора.
- Кинетические схемы в разделе 1.2.1. сложно сравнивать. Использование названий и формул соединений вместо А, В, ... сделало бы схемы более понятными.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общее хорошее впечатление о работе.

Диссертационная работа Бровко Р.В. представляет логическое и завершенное научное исследование. В диссертационной работе решена поставленная научная задача определения термодинамических параметров и выявления влияния щелочной модификации, текстуры цеолита и условий проведения реакции на эффективность катализаторов H-ZSM-5 в трансформации спиртов в углеводороды. Содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 1.4.4 - «Физическая химия», в частности:

- п. 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация.
- п. 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции

п. 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Можно заключить, что диссертационная работа Бровко Романа Викторовича «Физико-химические характеристики трансформации спиртов в углеводороды на поверхности цеолита H-ZSM-5», по содержанию, научной новизне, актуальности, объему и обоснованности результатов полностью соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации и авторефераты диссертаций на соискание ученых степеней («Положение о присуждении ученых степеней», утвержденное Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (ред. От 11.09.21)), а ее автор, Бровко Роман Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Доцент кафедры физической химии

Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,

Доцент по специальности «Кинетика и катализ»,

Доктор химических наук

Голубина Елена Владимировна

29.05.2025

119991, Москва, Ленинские горы д.1, стр.3,

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

Тел +7(495)9393337

golubina@kge.msu.ru

подпись д.х.н. Голубиной Е.В. заверяю:

и.о. декана Химического факультета

МГУ имени М.В.Ломоносова,

доктор химических наук, профессор



Карпов С.С.