

## Отзыв

официального оппонента

о диссертации 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

В современном катализе остро стоит задача эффективной переработки кислородсодержащих соединений (спиртов, эфиров, синтетических промежуточных продуктов) в углеводородное сырьё и топлива. В контексте перехода к возобновляемым источникам сырья и химической переработке биомассы особое внимание уделяется процессам конверсии метанола и низших спиртов в углеводороды. Одним из ключевых катализаторов для таких процессов является цеолит H-ZSM-5 – высокоэффективный кислотный микропористый материал, широко применяемый в реакциях типа «метанол-в-углеводороды», «метанол-в-олефины», а также в процессах превращения этанола и других спиртов в ценные углеводородные продукты.

Несмотря на длительную историю исследований (начиная с процесса “methanol to gasoline (MTG)”, разработанного компанией Mobil еще в 1970 г.), многие аспекты механизма и оптимизации этих процессов остаются предметом активных исследований в части повышения выхода целевых продуктов (например, ароматических углеводородов или олефинов) и преодоления диффузионных ограничений и дезактивации катализатора за счет модификации структуры цеолита.

Диссертация Бровко Р.В. посвящена комплексному исследованию превращения спиртов (C1-C4) на кислотном цеолите H-ZSM-5, включая изучение влияния условий процесса и структуры пор катализатора на состав продуктов. Такой подход с акцентом на связь между структурой пористого материала и его каталитическими свойствами отвечает современным направлениям развития физической химии и катализа. Работы по созданию и исследованию иерархических цеолитных катализаторов (с сочетанием микро- и мезопор) позволяют увеличить диффузию реагентов и продуктов, повышая эффективность катализа. Таким образом, тема диссертации является актуальной как с фундаментальной точки зрения (углубление понимания физико-химических процессов в пористых каталитических системах), так и с прикладной (разработка более эффективных катализаторов и процессов для получения углеводородов из альтернативного сырья, такого как синтетический метанол или биоэтанол).

Научная новизна. Автором получены новые данные о превращении ряда спиртов (метанол, этанол, изопропанол, n-бутанол) в углеводороды на цеолите H-ZSM-5 и о влиянии параметров процесса на состав образующихся продуктов. Получены новые данные о равновесном составе продуктов трансформации изопропанола и бутанола, что расширяет понимание механизмов реакций. Впервые показано, что в температурном диапазоне ~300–350 °С достигается максимальный выход ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы, алкилбензолы) при конверсии спиртов на данном катализаторе. При более низких температурах преобладают неполно превращенные продукты, а при более высоких – усиливается образование лёгких газообразных углеводородов и возможно коксообразование, что ограничивает выход жидких ароматических соединений. Это новое знание о оптимальных условиях процесса имеет важное значение для катализа.

Кроме того, автором проведён оригинальный анализ динамики процесса в микропорах цеолита. Рассчитаны и проанализированы соотношения между столкновениями молекул реагентов друг с другом, столкновениями молекул со стенками пор и столкновениями молекул с активными центрами внутри каналов цеолита. Установлено, что при низкой степени заполнения пор (менее ~5% объёма) преобладают столкновения молекул со стенками, тогда как при увеличении плотности заполнения (выше ~15%) возрастает доля столкновений молекула–молекула. Впервые показано, что существует пороговое значение заполнения, при котором

механизм взаимодействия реагентов изменяется: переход от диффузионно ограниченного режима к режиму, где взаимодействия между молекулами реагентов становятся значимыми, происходит в пристеночном слое пор. Впервые установлена зависимость селективности от длины микропор и числа активных центров. Эти выводы углубляют фундаментальное понимание механизма превращения спиртов в ограниченном объёме микропор.

Отдельно следует отметить новизну, связанную с модификацией цеолита. В работе впервые представлены данные о физико-химических последствиях щелочной обработки цеолита H-ZSM-5 (NaOH-разрушение части микропоровой структуры с формированием мезопор). Показано, что умеренная щелочная обработка (при определённой концентрации NaOH) приводит к увеличению эффективной длины пор и доступности активных центров, что существенно ускоряет преобразование спиртов. В частности, для этанола автором зафиксировано повышение степени конверсии с ~30% до ~75% при оптимальной обработке цеолита (по сравнению с исходным HZSM-5) и рост скорости превращения этанола почти вдвое. Это объясняется образованием дополнительных мезопор в структуре катализатора, о чём свидетельствуют данные адсорбции азота и изменение отношения Si/Al и количества кислотных центров Брэнстеда. Таким образом, диссертантом получены новые знания о влиянии структуры пор (эффективной длины каналов, доли мезопор) на протекание реакций превращения спиртов в углеводороды.

Научная новизна подтверждается также обширной экспериментальной базой и публикациями автора по теме. Совокупность новых результатов, полученных в диссертации, существенно дополняет существующие представления о механизмах и оптимизации процессов преобразования кислородсодержащих соединений на цеолитных катализаторах. Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием поверенного лабораторного и технологического оборудования с установленными значениями погрешностей определения, воспроизводимостью результатов экспериментов, их соответствием известным теориям. По теме диссертационного исследования 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. Содержание опубликованных работ и автореферата полностью отражает сущность проведенных исследований.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные результаты обладают как теоретической, так и практической значимостью. С теоретической точки зрения, работа углубляет фундаментальное понимание каталитических процессов в микропористых системах. Анализ взаимодействий реагентов в ограниченном объёме (в порах цеолита) и влияния структурных факторов (длины и размера пор, распределения кислотных центров) на кинетику и селективность реакций – ценный вклад в физическую химию гетерогенного катализа. Результаты о пороговых явлениях (смена преобладающего механизма взаимодействия молекул при изменении заполнения пор, влияния мезопор на диффузию и активность) могут служить основой для развития теории диффузионно-кинетических ограничений в каталитических реакторах.

Практическая значимость работы заключается в том, что выводы автора могут быть использованы при разработке цеолитных катализаторов и оптимизации технологических режимов. Установленные в работе закономерности между контролируемым размером мезопор в H-ZSM-5 и ростом конверсии, а также изменением селективности в сторону целевых продуктов, обосновывают использование методов модификации цеолитов (например, щелочным травлением) для повышения их эффективности. Эти данные важны для промышленно значимых процессов, таких как получение бензин подобных углеводородов из метанола или биоэтанола. Таким образом, результаты диссертации могут найти применение в каталитических процессах переработки альтернативного сырья, способствуя развитию технологий получения топлива и химической продукции из возобновляемых или нетрадиционных источников.

Диссертация изложена на русском языке, включает в себя введение, четыре главы основного содержания, заключительные выводы и список литературы. Объём основного текста составляет 161 страницу. Работа иллюстрирована 93 рисунками и содержит 30 таблиц. Список использованных литературных источников включает 134 наименования.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель исследования и конкретные задачи, а также отражены элементы научной новизны, практической ценности и

личный вклад автора. В частности, соискатель ставит перед собой комплексную задачу исследовать превращение ряда низших спиртов в углеводороды на цеолите, выявить влияние структурных и режимных факторов, и найти пути повышения эффективности катализа.

Глава 1 представляет обзор литературы по теме. В ней рассмотрены современные представления о механизмах превращения спиртов (прежде всего метанола) в углеводороды на цеолитах типа ZSM-5. Приведены данные о стадии образования промежуточных соединений (например, диметилового эфира из метанола, этилена из этанола), о последующем развитии углеводородного пула через олефинный и ароматический циклы, а также о факторах, влияющих на селективность (природа и распределение кислотных центров, геометрия поровых каналов и т.д.). Отдельное внимание уделено методам модификации цеолитов для улучшения диффузии (создание мезопор, декрементация кремнезёма и др.) и влиянию таких модификаций на каталитические свойства.

Глава 2 посвящена описанию экспериментальных методик и материалов. Приводится характеристика исходного цеолита H-ZSM-5 (его состав, структура, кислотность) и методики его щелочной обработки для получения образцов с мезопорами. Описаны применяемые физико-химические методы характеристики катализаторов: низкотемпературная адсорбция азота, термопрограммируемая десорбция аммиака ( $\text{NH}_3$ -ТПД), рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия и др. Приведена схема экспериментальной установки для исследования каталитической трансформации спиртов с описанием условий проведения экспериментов (диапазоны температур, объемные скорости подачи, давление, соотношения реагентов). Описаны расчётные подходы, использованные автором для анализа столкновений молекул в порах.

Глава 3 содержит результаты теоретических исследований равновесного состава реакционной среды, произведен расчет вероятности соударений типа “молекула-молекула”, “молекула-стенка”, “молекула-активный центр”, а также величин свободного пробега и эффективная длина поры цеолита H-ZSM-5 для преимущественного образования легких ароматических углеводородов. Полученные данные демонстрируют значения объемной молекулярной плотности  $0 - 0.05$ , при которых преобладают соударения исходных реагентов со стенкой и с активными центрами катализатора, находящиеся на поверхности цеолита.

Глава 4 посвящена термодинамическим исследованиям равновесной каталитической трансформации спиртов. Автор систематически рассматривает влияние температуры реакции на выход основных групп продуктов (газообразные углеводороды C1–C4, олефины, ароматические углеводороды, коксовые отложения). На основе полученных данных сделаны выводы об оптимальных условиях, обеспечивающих максимальный выход жидких углеводородов, и о характерных различиях в превращении различных спиртов. В частности, показано, что метанол и низшие спирты проходят через схожие стадийные механизмы, однако с увеличением длины углеродной цепи спирта (от C1 к C4) меняется соотношение олефинового и ароматического направлений, а также увеличивается склонность к образованию более тяжёлых углеводородов.

Глава 5 посвящена обсуждению экспериментальных результатов о влиянии структурной модификации цеолита на его каталитические свойства. Представлены результаты испытаний щелочно-модифицированных образцов H-ZSM-5 в реакции превращения спиртов, приведены данные о текстурных и кислотных характеристиках модифицированных образцов. Эти данные сопоставлены с показателями каталитической активности и селективности. Выявлена оптимальная степень щелочной обработки, при которой достигается наилучшее сочетание активности и селективности: достаточное развитие мезопористой структуры при минимальной потере кислотных активных центров. Показано, что при оптимальной модификации существенно возрастает степень превращения этанола и изменяется распределение продуктов в сторону повышения доли ароматических углеводородов, что свидетельствует о более глубоком протекании реакций конверсии. В главе обсуждаются причины улучшения активности модифицированных катализаторов (улучшенная диффузия реагентов к активным центрам, снижение скорости пассивации центров коксовыми отложениями и др.). Также рассмотрены отрицательные эффекты чрезмерной модификации (деструкция микропористой структуры, приводящая к снижению числа активных центров и, как следствие, к падению активности).

В заключительной части диссертации сформулированы основные выводы работы, отражающие результаты по каждой из поставленных задач. Выводы коррелируют с содержанием глав и подтверждают достижение цели исследования.

Хотя диссертация выполнена на высоком уровне, имеется ряд замечаний:

- Литературный обзор (стр. 9–27) носит общий, описательный характер. Не хватает критического сравнения методов модификации цеолитов (напр., паровую обработку vs. щелочную) и их эффективности. Кроме этого, ограниченное сравнение с современными исследованиями за последние 3 года (автор не рассматривает работы после 2021 г.) снижает новизну работы в контексте быстро развивающейся области.
- В разделе 3 автор использует модель Кнудсена для описания диффузии в порах, но не обсуждает ее применимость для микропор цеолита. В работе введено понятие эффективной длины пор и рассчитаны соотношения различных типов столкновений (молекула-молекула, молекула-стенка, молекула-активный центр). В работе нет пояснений, на основании какого подхода проводилась эта оценка? Использовалась ли аналитическая модель (например, модель кинетической теории газов в пористом объеме) или компьютерное моделирование (молекулярная динамика, Монте-Карло) для определения долей столкновений? Расчетные длины пробега молекул не подтверждены экспериментально. Как проводился учет активных центров, их локализация, концентрация? Возможна ли практическое применение полученных в разделе выводов в реальных каталитических процессах, протекающих в кинетической области (с/без учета внешней/внутренней диффузией)? Как влияют примеси в биоспиртах на соотношения долей столкновений?
- В работе показано, что диапазон 300–350 °С оптимален для получения ароматических углеводов. С чем, по мнению автора, связано снижение ароматической селективности при температурах выше 350 °С? Из представленных данных непонятно, является ли это следствием термодинамических ограничений (сдвиг равновесия в сторону лёгких газообразных продуктов) или кинетических причин (усиление крекинга, ускоренное коксообразование, деактивация катализатора)? Наблюдался ли рост отложений кокса при более высоких температурах и как это влияло на активность цеолита?
- Диссертация охватывает спирты C1-C4. В работе нет данных о различиях в механизме превращения, например, между первичными (н-бутанол) и вторичными спиртами (изопропанол)? Влияет ли строение исходного спирта на набор промежуточных соединений и продуктов (например, образование эфирных промежуточных продуктов, олефинов) или на склонность к образованию ароматических углеводов? Какие отличительные особенности наблюдались в продуктах реакции для разных спиртов и как они объясняются с точки зрения механизма?
- Как известно, одной из основных проблем применения цеолитов в катализе, является их дезактивация (сам автор пишет об этом Литературном обзоре). Однако, в работе не проводится систематическое изучение коксования. Насколько долго предложенный катализатор сохраняет активность в реальных условиях?
- В работе изучается только H-ZSM-5, хотя в литературе активно обсуждаются другие цеолиты (SAPO-34, Beta, MOR) и гибридные системы (цеолит + металлы). Из представленных в работе данных невозможно оценить, является ли H-ZSM-5 оптимальным катализатором или уступает (и в чем) другим системам.
- Графическая обработка экспериментальных данных и их представление оставляет желать лучшего. На рисунках не показаны доверительные интервалы, часть данных линеаризована (например, рисунки 20-22, 24-26, 29, 32..), часть – представлена только точками (например, рис.23), часть данных описана кривыми без указания достоверности аппроксимации (рис. 27, 59, 75..). Это делает обсуждение ненадежным.
- Работа оформлена небрежно, содержит опечатки и некорректные формулировки (например, «Температурный диапазон 300 - 350°С дает наибольший выход...»)

(стр.65)), графики, построенные и оформленные в разных стилях, нарушают целостное восприятие работы и не часто позволяют оценить полученные данные (например, на рис.16 представленные данные нечитаемы; рис. 27, 42, 44 – легенда перекрывает экспериментальные данные) и тд.

- В диссертации приведены сведения о кислотности, удельной поверхности (рис.18, 19), но при этом, автор не приводит исходных данных (изотерм, профилей ТПД), что снижает ценность представленных результатов.
  - Количество ссылок в диссертации (134 источника) не соответствует значению, указанному в автореферате (150).

Перечисленные замечания не затрагивают сути и основных выводов работы и являются в некоторой степени рекомендациями к дальнейшей работе.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия», в частности:

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

П.7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация;

П.8. Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц.

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 №842 (Ред. от 11.09.2021)), а ее автор Бровко Роман Викторович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доцент кафедры физической и коллоидной химии  
Федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего  
образования «Российский университет дружбы  
народов имени Патриса Лумумбы»  
Доцент, к.х.н.

Жукова Анна Ивановна

ФГАОУВО «Российский университет дружбы  
народов имени Патриса Лумумбы»  
Адрес: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6  
Телефон: +7 495 955-07-40  
E-mail: pylinina-ai@rudn.ru

Подпись А.И. Жуковой заверяю:  
Ученый секретарь Ученого совета,  
Профессор

 Константин Петрович Курьлев

29.05.2025