

ОТЗЫВ

официального оппонента Паренаго Ольги Олеговны
о диссертационной работе Дмитриевой Анастасии Алексеевны «Термодинамические и кинетические закономерности деоксигенации анизола в сверхкритических условиях»
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 – Физическая химия

В современных условиях развития энергетики и промышленности все больше внимания уделяется разработке альтернативных источников углеводородов и методов их получения. Бионефть представляет собой перспективный возобновляемый источник ароматических соединений, получаемый из биомассы путем термохимической конверсии. Однако высокое содержание кислорода в составе бионефти существенно снижает ее энергетическую ценность и стабильность продукта.

Каталитическая деоксигенация является одним из наиболее эффективных методов облагораживания бионефти, позволяющим значительно улучшить её характеристики путем удаления кислорода с образованием более ценных углеводородных компонентов. Данный процесс открывает широкие возможности для получения жидких топлив и химических веществ.

Особо перспективным в области каталитической деоксигенации представляется использование сверхкритических флюидов. Их применение позволяет существенно снизить ограничения массообмена и увеличить скорость процесса, обеспечивая более высокую эффективность деоксигенации.

Разработка эффективных методов каталитической деоксигенации бионефти, в том числе с использованием сверхкритических флюидов, является актуальной задачей современной химической технологии. Решение этой проблемы позволит создать конкурентоспособные технологии получения биотоплива с улучшенными эксплуатационными характеристиками, что будет способствовать развитию экологически чистых источников энергии. Так как бионефть представляет собой сложную смесь, содержащую большое количество метоксифенольных соединений, важной задачей является изучение механизмов процесса деоксигенации с использованием модельных соединений. Вышеизложенное позволяет утверждать, что диссертационная работа Дмитриевой Анастасии Алексеевны, выполнена на **актуальную** тематику.

Целью диссертационного исследования является изучение термодинамических и кинетических закономерностей деоксигенации анизола в сверхкритических условиях в

присутствии металлсодержащих композитов, нанесенных на полимерный носитель.

Задачи, поставленные в работе:

1. Изучение парожидкостного равновесия в реакционной смеси в широком диапазоне температур, включая температуры выше критической точки растворителей;
2. Синтез и тестирование каталитических систем деоксигенации анизола, определение основных путей процесса и расчет термодинамических параметров основных стадий;
3. Физико-химическое исследование каталитически активных систем, полученных двумя методами: осаждения в субкритической воде и пропитки по влагоемкости;
4. Оптимизация процесса деоксигенации анизола в среде сверхкритического растворителя в присутствии палладийсодержащей каталитической системы и определение кинетических параметров реакции;
5. Вывод формально-кинетической модели на основании гипотезы о механизме деоксигенации анизола в среде сверхкритического растворителя в присутствии палладийсодержащей каталитической системы.

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 построена по классической схеме и состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованных источников, включающего 194 наименования. Объем работы составляет 161 страницу, содержит 37 рисунков, 47 формул и 36 таблиц. Работа выполнена в рамках исследований по проектам Российского научного фонда и Фонда содействия инновациям.

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 приведен обзор литературных источников, в которых рассмотрены процессы переработки биомассы, в том числе с целью получения бионефти. Описаны существующие исследования процесса деоксигенации бионефти и ее модельных соединений, включая процессы, осуществляющиеся с использованием сверхкритических технологий.

Во второй главе диссертации описаны методики исследования, в том числе методики изучения парожидкостного равновесия в реакционной смеси, синтеза каталитических систем деоксигенации, их тестирования и характеристики, анализа продуктов деоксигенации.

В третьей главе приведены результаты исследования парожидкостного равновесия в реакционной смеси и их анализ. Продемонстрированы расчеты термодинамических параметров фазового равновесия в системах гексан-изопропанол и гексан-изопропанол-анизол в температурном диапазоне от 30 до 300°C. Рассмотрена активность каталитических систем, содержащих металл, нанесенный на ароматический полимер, в деоксигенации анизола в сверхкритических условиях. Приведены расчеты термодинамических параметров основных реакций процесса. Описаны результаты сравнения текстурных характеристик, морфологии и состава палладий-содержащих каталитических систем деоксигенации анизола, полученных двумя методами. Приведены данные оптимизации условий процесса, включая варьирование растворителя, температуры, давления водорода и соотношения анизола-палладий, а также результаты расчета кинетических параметров деоксигенации анизола в сверхкритических условиях. Описана разработанная на основе экспериментальных данных схема процесса и математическая модель кинетики деоксигенации анизола в сверхкритических условиях.

Новизна работы определяется следующими полученными результатами:

1. Получены новые данные о парожидкостном равновесии в трехкомпонентной системе н-гексан-пропанол-2-анизол и рассчитаны термодинамические параметры фазового равновесия в температурном диапазоне от 30 до 300°C, включающего сверхкритическую область.
2. Разработаны новые каталитические системы, содержащие палладий, нанесенный на ароматический полимер в среде субкритической воды, и показана их эффективность в деоксигенации анизола в сверхкритических условиях.
3. Впервые изучено влияние условий деоксигенации анизола в смеси сверхкритических растворителей на конверсию субстрата и выход целевых продуктов.

Оценены кинетические параметры процесса в присутствии разработанных каталитических систем (частные порядки реакции, энергия активации).

4. На основании полученных экспериментальных данных предложены новая схема превращения анизола в смеси сверхкритических растворителей и новая формально-кинетическая модель процесса деоксигенации анизола в сверхкритических условиях в присутствии палладия, нанесенного на ароматический полимер.

Все указанные результаты являются новыми, а их **достоверность** подтверждается использованием современных физических и физико-химических методов анализа, применением поверенного оборудования, а также согласованностью. Результаты диссертационной работы прошли апробацию на международных и всероссийских научных конференциях, включая наиболее значимые мероприятия по катализу и исследованию сверхкритических флюидов. 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.

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в развитии знаний о каталитических процессах, протекающих с использованием сверхкритических флюидов. **Практическая значимость** работы состоит в создании научно-практического задела для развития технологий каталитической деоксигенации бионефти.

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

1. В литературном обзоре явно не хватает анализа приведенных из литературы данных, отсутствует оценка автора и обобщающие выводы об использовании в работе литературных данных.
2. П. 1.1.3.8. Сверхкритическая флюидная экстракция.
Почему экстракция, если описываются процессы деструкции сырья? Экстракция – физический процесс, без химических превращений.
3. Стр. 30, Рис.6 –Таблица «Способы улучшения качества нефти». Почему не указан процесс, в котором используются СКФ, как это сделано во всех других пунктах? Риформинг, Этерификация и пр.
4. Методическая часть: Нет обоснования выбора системы растворителей для проведения процесса гидродеоксигенации.
5. Почему выбран ССП – сверхсшитый полистирол (именно так приводил аббревиатуру полимера его автор – Вадим Александрович Даванков) в качестве носителя? По паспорту MN270 рекомендуемая температура его использования 150-200 градусов Цельсия.

Выбранный носитель гидрофобный, что затрудняет нанесение на него полярных соединений из водной фазы.

6. Для исследования фазовых равновесий и условий перехода комплексного растворителя в СК состояние уместно использовать несколько способов (оптических, акустических или иных). Измерений давления в замкнутом сосуде в зависимости от температуры и состава смеси недостаточно для доказательства перехода системы во флюидное состояние.
7. Обсуждение результатов. Интересно увидеть сравнение эффективности процесса ГДО анизола при проведении в СК растворителях и в других (не СК) условиях с точки зрения, например, селективности по выбранным целевым продуктам.
8. Рис. 22, стр. 107 – Форма изотерм десорбции азота для исходного полимера и нанесенных катализаторов позволяет усомниться в утверждении на стр. 106, что сорбент характеризуется порами с узким распределением по размерам, что подтверждается также рис. (22), где приведены соответствующие распределения. Кроме того, утверждение об «униmodalности» распределений также не согласуется с рис (22).
9. Из текста работы неясно, каким образом были определены размеры частиц палладия на поверхности сорбента. Из рисунка 23 неочевидны различия в размере частиц палладия для образцов, с палладием, нанесенным разными способами.
10. Стр. 111-112. Как установили оптимальные условия восстановления образцов катализаторов водородом (время, температура, давление?) Почему не довосстановили образец, полученный пропиткой? Как распределены частицы металла для двух сравниваемых образцов – преимущественно на поверхности или по объему образца?
11. В описании каталитических экспериментов не обсуждается кинетика процесса. Как ведет себя система в интервале времени до 60 минут?

Приведенные замечания **не влияют** на положительную оценку работы, а вопросы носят дискуссионный характер. Автореферат и публикации, полностью **отражают** содержание, основные результаты и выводы диссертационного исследования.

Считаю, что диссертация Дмитриевой Анастасии Алексеевны на тему «Термодинамические и кинетические закономерности деоксигенации анизола 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:

кандидат химических наук (02.00.15-Кинетика и катализ),

с.н.с, и.о. заведующего лабораторией

сверхкритических флюидных технологий

ФГБУН Институт общей и

неорганической химии им. НС. Курнакова

Паренаго Ольга Олеговна

«28» _мая_ 2025 г.

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 31

E-mail: oparenago@mail.ru

Тел.:

Подпись к.х.н., с.н.с. О.О. Паренаго заверяю.

