

Ученому секретарю диссертационного совета Д. 003.051.01
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Проспект Академика Лаврентьева, Новосибирск, 630090
Д.ф.-м.н. Надолинному Владимиру Акимовичу

Отзыв

официального оппонента на диссертацию

ГРЕНЕВА Ивана Васильевича

на тему: «Адсорбция молекулярного водорода на алюмофосфатных и
алюмосиликатных цеолитах: определение потенциала межмолекулярного
взаимодействия для расчета структурных параметров и адсорбционных
свойств»

по специальности 02.00.04 – физическая химия

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Актуальность появления данного исследования обусловлена разработкой теоретических представлений об адсорбционном взаимодействии сорбат – сорбент для алюмофосфатных и алюмосиликатных цеолитов, которые находят применение в различных адсорбционных, каталитических и ионообменных процессах, в том числе в нефтепереработке.

Объединение экспериментальных и модельных сорбционных методов исследования в данной работе для случая микропористых цеолитов позволило уточнить месторасположения катионов в структуре. А продолжение исследований в этой области позволит ответить на вопрос, какие свойства микроструктуры позволят оптимизировать адсорбционные и каталитические свойства цеолитов.

По существу, автором предложена новая методика расчета потенциала взаимодействия сорбат – сорбент и совмещение модельных и экспериментальных значений констант Генри для выводов о микроструктуре цеолитов.

Степень обоснованности научных выводов.

Для расчета константы Генри автор пользуется статистической механикой равновесных систем, рассматривая канонический ансамбль Гиббса. Гамильтониан выбирается в стандартном виде одинаковых частиц с центральным взаимодействием, как в виде Леннарда-Джонса, так и в виде Фейнмана-Гиббса.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подтверждены собственными экспериментальными исследованиями. Так, например, для проверки предложенной методики были приготовлены смеси алюмофосфатных цеолитов АІРО-31 и 36. Полученные расчетные значения весовых отношений этих цеолитов с приемлемой точностью соответствуют экспериментальным.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием современных методов экспериментального и теоретического анализа. В диссертации приводится сопоставление численных и экспериментальных результатов, используются статистические методы обработки экспериментальных данных.

Необходимо отметить, что основные положения диссертации опубликованы в известных журналах с высоким импакт-фактором.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов.

Научная новизна и наиболее существенные результаты работы состоят в следующем:

Разработана оригинальная методика определения двух констант (константы дисперсионного взаимодействия и константы отталкивания) в

адсорбционном потенциале Леннарда-Джонса парного межмолекулярного взаимодействия адсорбат-цеолит. Потенциал зависит от двух констант. Получена связь константы Генри с интегральным значением этого потенциала. Константа Генри измеряется экспериментально. Имея связь этой константы с двумя параметрами потенциала, методом наименьших квадратов вычисляются эти параметры. Определение потенциала позволяет автору получать сильные результаты: изучать зависимость адсорбции от диаметра канала, места локализации молекул сорбата в канале цеолита и т.д.

Разработанные автором теоретические положения следует рекомендовать к использованию в специальных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Московского Государственного технического университета им. Н.Э. Баумана, Санкт-Петербургского технологического института и т.д.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, общих выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 194 наименования. В конце каждой главы приведены выводы по текущему материалу. Диссертация изложена на 132 страницах, содержит 18 таблиц, 50 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы задачи исследования.

Работа в целом представляет собой серьезное фундаментальное исследование.

Замечания по работе.

1. Фраза на странице 72 «Исследуемые алюмофосфатные цеолиты обладают одномерными каналами, а их микропористая структура может быть представлена цилиндрическими каналами с круглым или эллипсообразным сечением» противоречит фразе на странице 86:

«Расчетная зависимость $K_H(d)$ и экспериментальные значения K_H , в целом, удовлетворительно совпадают (исключая данные для АІРО-8, причиной чего может являться присутствие в образце фазовых примесей»).

Насколько обосновано предположение об однородности микроструктуры цеолитов с одинаковыми бесконечными по оси z цилиндрическими каналами?

2. «Для определения оптимальных значений констант дисперсионного взаимодействия C и суммы ван-дер-ваальсовских радиусов атомов кислорода и водорода, использовался метод наименьших квадратов». Необходимо было более подробно описать применение этого метода.

3. Большой удачей следует отметить аналитическое интегрирование полного адсорбционного потенциала $\Phi(104)$. Однако получающееся выражение (107) столь громоздко, что необходимо было сделать проверку вычислений, или хотя бы рассмотреть частные случаи для r (радиальной координаты центра молекулы сорбата), например $r=0$. $K(k)$ и $E(k)$ в данном случае называются полными эллиптическими интегралами. $K(k)$ расходится при « k » стремящимся к единице. Как производился расчет этого интеграла?

В названии работы указывается слово «расчет», а сами расчеты описаны очень конспективно, что затрудняет их оценку.

4. В диссертации замечены опечатки и ряд неудачных выражений:

«адсорбционные свойства элементарной ячейки»

«Фазовый анализ проводился методом рентгенофазового анализа»

«был написан пакет прикладных программ»

«предельный объем сорбционного пространства»

«массовой доли компонент в смесях»

«величины абсолютной адсорбции»

«система одномерных каналов, двумерная система каналов»

Приведенные замечания не носят принципиального характера. В целом диссертация Гренева Ивана Васильевича написана грамотным стилем и аккуратно оформлена. Результаты работы опубликованы в авторитетных

реферируемых научных изданиях и адекватно отражают наряду с авторефератом суть работы.

В заключение хочу выразить неформальное мнение моих коллег по кафедре Химической технологии и новых материалов. В начале декабря 2017 г. мы несколько раз слушали подробный доклад Ивана Гренева на семинаре лаборатории Теоретических основ химической технологии нашей кафедры. У всех участников семинара сложилось благоприятное впечатление об Иване Греневе как о перспективном эрудированном молодом специалисте, прекрасно оснащенным математической техникой, хорошо ориентирующимся в проблемах теории адсорбционных явлений и моделирования структуры высокопористых адсорбентов. Ни у кого из участников семинара не было малейшего сомнения, что представляемая работа содержит весьма ценный материал.

Работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, области исследования, п. 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов; п. 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; п. 6.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную лично автором.

Таким образом, диссертация Гренева Ивана Васильевича на соискание ученой степени кандидата наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены научно-обоснованные решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие данного научного направления, что соответствует требованиям п. 7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 30.01.2002 г. № 74 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 20.06.2011 г. № 475).

На основании вышеизложенного считаю, что по объему и содержанию диссертационная работа Гренева Ивана Васильевича полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор, несомненно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук,
доцент МГУ имени М.В. Ломоносова
Окунев Б.Н.

Личную подпись
ЗАВЕРЯЮ:
Нач. отдела /
химического

