

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации

Дейко Григория Сергеевича

Разработка новых адсорбентов на основе металл-органических каркасов для селективной адсорбции компонентов природного газа,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - физическая химия

Диссертационная работа Дейко Григория Сергеевича посвящена решению проблемы адсорбционного разделения компонентов природного газа, метана и этана, с применением в качестве адсорбентов металл-органических каркасов (МОК) и композитов на их основе.

Актуальность данного исследования обусловлена необходимостью переработки природного газа и выделения из него чистого метана в качестве альтернативного топлива и углеводородов C_2^+ в качестве источников для синтеза ряда ценных продуктов химической промышленности. В настоящее время в России перерабатывается не более 10% используемого природного газа и вследствие этого теряется около 20 млн. тонн легких углеводородов, которые могут быть конвертированы с ценные продукты. Переработка природного газа будет способствовать повышению как энергетической, так и экономической эффективности его использования. Поставленная задача решается в работе Дейко Г.С. с использованием новых адсорбентов – МОК, которые представляют особый интерес в качестве адсорбентов благодаря своим уникальным свойствам: рекордно высоким значениям удельной площади поверхности, пористости, огромному разнообразию структур и возможностью рационального дизайна материалов с требуемыми характеристиками пористой структуры и адсорбционными свойствами.

Научная новизна работы заключается в (а) разработке методов синтеза МОК с применением СВЧ-активации и ионных жидкостей в качестве растворителей, (б) выявлении влияния состава биметаллических МОК (ZIF-8/ZIF-67) МОК и МОК со смешанными органическими линкерами (MIL-53(Al)/NH₂-MIL-53(Al)) на адсорбцию метана и этана, (в) синтезе двух новых структур на основе Ca и карбоновых кислот (9-(карбоксиметил)карбазол-3,6-дикарбоновой и 4,4'-((2,2-бис((4-карбоксифеноксид)метил)пропан-1,3-диил)бис(окси)добензойной) и исследовании адсорбции метана и пропана на них, (г) исследовании адсорбции метана и этана на композитах на основе NH₂-MIL-101 и каликс[4]аренов, а также HKUST-1/MCM-41 и HKUST-1/бипористый силикат.

В работе получены изотермы адсорбции метана и этана на ряде как известных МОК (HKUST-1, ZIF-8, ZIF-67, NH₂-MIL-101(Al), NH₂-MIL-53(Al), MIL-53(Al), Ni-DABCO), так и синтезированных впервые (Ca(H₂cbzac)₂(DMF)₂, Ca(H₂cbzac)₂, Ca₂(tcm)(DMF)₂), а также на композиционных адсорбентах с использованием этих МОК, рассчитаны изотермические теплоты адсорбции, идеальная и IAST (теория идеального адсорбированного раствора) селективности в интервале давлений 0-30 атм для пары C₂H₆/CH₄, для исследуемых МОК. Полученные данные представляют интерес для широкого круга исследователей и специалистов в области адсорбции, материаловедения, химической и газовой промышленности. Особого внимания заслуживают обнаруженные S-образные, или ступенчатые изотермы адсорбции метана (IV и V типа по классификации IUPAC) на MIL-53(Al) со смешанными линкерами – 1,4-бензолдикарбоксилатом и 2-амино-1,4-бензолдикарбоксилатом, отличные от изотерм I типа, наблюдаемых для исходных MIL-53(Al) и NH₂-MIL-53(Al). Выявленный эффект позволил добиться рекордных значений

селективности адсорбции C_2H_6/CH_4 . Проведен тщательный анализ полученных адсорбционных данных, выявлены закономерности «структура – свойства» в отношении адсорбционных характеристик по метану и этану.

Достоверность полученных в работе Дейко Г.С. результатов обеспечена использованием стандартных физико-химических методов анализа и современного экспериментального оборудования, а также статистической проверкой результатов. Заслуживает внимания высокая публикационная активность Григория Сергеевича, с его участием опубликовано 7 научных статей в рецензируемых Российских и международных журналах, в том числе, входящих в 1-2 квартили. Результаты доложены на 2 Всероссийских и международных конференциях.

Замечания:

1. Было бы желательно провести более детальное исследование механизмов адсорбционного взаимодействия этана и МОК со смешанными линкерами, приводящих к изотермам адсорбции IV и V типа, получить экспериментальное подтверждение предполагаемого перехода между 2мя фазами в процессе адсорбции и выявить причины отсутствия такового для MIL-53(Al) и NH_2 -MIL-53(Al).
2. В работе выявлена корреляция между долей микропор (%) МОК и величиной адсорбции. Существует ли подобная корреляция между объемом микропор и величиной адсорбции?

В целом автореферат Г.С. Дейко дает наглядное представление о диссертации Дейко Григория Сергеевича «Разработка новых адсорбентов на основе металл-органических каркасов для селективной адсорбции компонентов природного газа» как о законченной квалификационной работе. Работа соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с «Положением о порядке присуждения ученых степеней», установленным пунктами 9-11, 13, 14, утвержденным постановлением правительства Российской Федерации №842 от 2013 г., и соответствует паспорту специальности 1.4.4. «Физическая химия (химические науки)», а ее автор Дейко Григорий Сергеевич, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4.

Ведущий научный сотрудник

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

«Федеральный исследовательский центр

«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Доктор химических наук,

Гордеева Л. Г.

Гордеева Лариса Геннадьевна,

630090, г. Новосибирск,

пр. ак. Лаврентьева, 5, ИК СО РАН

Тел. (383) 3269-454

e-mail: gordeeva@catalysis.ru

«Подпись Гордеевой Ларисы Геннадьевны заверяю»

Ученый секретарь ИК СО РАН

Кандидат химических наук



Юрий Владимирович Дубинин