

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Гренева Ивана Васильевича **«Адсорбция молекулярного водорода на алюмофосфатных и алюмосиликатных цеолитах: определения потенциала межмолекулярного взаимодействия для расчета структурных параметров и адсорбционных свойств»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность темы диссертационного исследования

Цеолиты являются одним из наиболее важных классов веществ, используемых в химической промышленности. Их адсорбционные, каталитические, ионообменные свойства во многом определяются микропористой структурой. Экспериментальное определение этой структуры является достаточно трудоемкой задачей, и существует настоятельная потребность уменьшения объема необходимых измерений. В связи с бурным развитием вычислительной техники и соответствующих численных алгоритмов наблюдается четкая тенденция замены (по возможности) натурального эксперимента экспериментом вычислительным. Полностью избавиться от измерений обычно не удастся, но изучение математических моделей позволяет резко уменьшить их количество и трудоемкость. Таким образом, общая задача по уменьшению объема экспериментальной работы при определении микроструктуры цеолитов весьма актуальна. В данной работе для ее решения используется подход, основанный на определении межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбент с последующим их использованием при моделировании микропористой структуры цеолитов. Синтетические алюмофосфатные и алюмосиликатные цеолиты, благодаря своей регулярной пористой структуре, представляют собой удобные объекты для исследования межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбент. Совместное использование численных и экспериментальных адсорбционных методов в случае микропористых цеолитов позволяет уточнить структуру пористого пространства цеолита, в том числе форму микроканалов, уточнить месторасположения катионов, определить места преимущественной локализации сорбента и локализацию адсорбционных центров в структуре. Использование математических моделей в данном случае позволяет уменьшить количество необходимых измерений.

В связи с изложенным определение потенциалов межмолекулярных взаимодействий и разработка методов их использования для расчета структурных параметров и адсорбционных свойств цеолитов является актуальной задачей, которая успешно решена в диссертационной работе И.В. Гренева.

Структура диссертации

Текст диссертационной работы изложен на 132 страницах. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы из 196 наименований, содержит 50 рисунков и 18 таблиц, список сокращений.

Во введении приведено обоснование актуальности выбора темы исследования, сформулированы цель, задачи.

В первой главе проведен обзор литературных данных по теме диссертации. Описаны известные теоретические подходы к моделированию сложных адсорбционных систем. Рассмотрены методики расчета константы Генри. В конце обзора рассмотрены строение и физико-химические свойства цеолитов, в том числе структура цеолитов изучаемых в диссертационной работе. На основании проведенного обзора формулируются основные задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описана методика синтеза алюмофосфатных силикатов, данные рентгенофазового анализа и адсорбционные данные, полученные с использованием адсорбции азота при температуре 77К для всех исследуемых автором цеолитов.

В третьей главе изложены основные результаты, полученные при выполнении диссертационной работы. Описываются адсорбционные данные для водорода при 77К и делается вывод о преимуществах водорода по сравнению с традиционно используемыми азотом и аргоном при измерении константы Генри. Рассматриваются два подхода к моделированию изучаемых систем: интегральный и дискретный. Делается важный вывод о необходимости применения квантовомеханического эффективного потенциала Фейнмана – Гиббса, а не классических потенциалов типа потенциала Ленарда - Джонса. Дискретный подход с учетом квантовомеханических свойств водорода используется для моделирования цеолитов семейства MFI. Показано, что результаты моделирования удовлетворительно воспроизводят экспериментальные данные.

В заключении приведены основные результаты диссертационной работы.

Научная новизна основных результатов работы

Основные научные результаты представленной диссертационной работы являются новыми, в частности, это относится к экспериментально найденным константам Генри для молекулярного водорода при 77К. Среди теоретических результатов одним из наиболее интересных является доказательство необходимости учета квантовомеханических свойств молекулярного водорода при моделировании адсорбции водорода в цеолитах и, соответственно, использование межмолекулярного потенциала в виде потенциала Фейнмана – Гиббса, а не классических потенциалов типа потенциала Ленарда – Джонса.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы связана в первую очередь с разработкой общих подходов по определению межмолекулярных потенциалов и дальнейшего их использования для определения адсорбционных и структурных характеристик цеолитов различной природы. Эти результаты могут быть использованы в процессе создания новых катализаторов и сорбентов с целью уменьшения объема экспериментальной работы.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Положения, выдвигаемые на защиту, в достаточной степени аргументированы, раскрыты в тексте диссертации и автореферата. По теме диссертационного исследования опубликовано в открытой печати 6 статей в научных изданиях, входящих в базы цитирования Web of Science, в том числе 3 – в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ; 6 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Результаты и выводы работы прошли апробацию на международных и всероссийских конференциях.

Выводы являются логически выверенными, математические постановки отражают суть решаемых задач. Корректность разработанных алгоритмов следует из удовлетворительной точности совпадения полученных с их помощью численных результатов с результатами адсорбционных экспериментов.

Все защищаемые положения диссертации аргументированы.

Достоверность результатов и обоснованность выводов обеспечивается хорошим соответствием результатов численного анализа с имеющими экспериментальными данными, а также использованием различных методов физико-химического анализа и совпадением ряда результатов с ранее известными из литературы.

Замечания по диссертации

Тексты диссертации и автореферата не лишены определенных недостатков. В частности:

1) Отсутствуют систематические данные о точности полученных теоретических и экспериментальных результатов.

2) Не дано хотя бы краткого описания разработанного программного обеспечения.

3) Не описана область применимости интегрального подхода по сравнению с областью применимости дискретного подхода.

4) Из текста диссертации не совсем понятно, чем определялся выбор конкретных цеолитов.

5) Стр. 18, уравнение (16): «Изотерму можно представить в виде уравнения Фредгольма». Вместо «уравнения Фредгольма» нужно писать «интеграла Фредгольма».

6) В тексте диссертации имеются стилистические и орфографические погрешности (например, стр. 56, 1 абзац, «Особенностью алюмофосфатных цеолитов АРО является то, что во внутри каркасных пустотах не содержатся катионы»).

Указанные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертационной работы.

*Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным
«Положением о порядке присуждения ученых степеней»*

Диссертационная работа И.В. Гренева «Адсорбция молекулярного водорода на алюмофосфатных и алюмосиликатных цеолитах: определения потенциала межмолекулярного взаимодействия для расчета структурных параметров и адсорбционных свойств» является научно-квалификационной работой, в которой автором решена важная задача определения потенциалов межмолекулярных взаимодействий и разработки методов их использования для расчета структурных параметров и адсорбционных свойств цеолитов.

Диссертационная работа имеет внутреннее единство, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для защиты. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Работа И.В. Гренева «Адсорбция молекулярного водорода на алюмофосфатных и алюмосиликатных цеолитах: определения потенциала межмолекулярного взаимодействия для расчета структурных параметров и адсорбционных свойств» соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (№ 842 от 24 сентября 2013г.), предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор Гренев Иван Васильевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 02.00.04 – Физическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
Проректор по учебной работе ФГБОУ ВО
«Омский государственный технический университет»

Александр Владимирович Мышлявцев

« 13 » сентября 2018г.

644050, г. Омск, пр. Мира, д.11;
Тел.: +7(3812)65-34-23;
E-mail: myshlav@mail.ru

Подпись д.х.н., профессора А.В. Мышлявцева, заверяю:
Ученый секретарь Ученого Совета ФГБОУ ВО
«Омский государственный технический университет»

  Анна Фёдоровна Немцова