

## О Т З Ы В

официального оппонента д.х.н., профессора Бажина Н.М. на диссертацию СИЗИКОВА А. А. “Двойные клатратные гидраты метана с бромидом тетрабутиламмония, трибутилфосфиноксидом и изопропанолом”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертация А.А.Сизикова посвящена изучению образования двойных гидратов метана с целью подбора условий для создания наиболее перспективных систем, позволяющих более эффективно использовать гидраты метана. Газовые гидраты являются одним из уникальных химических соединений, образование которых имеет место в природе. В настоящее время интерес к формированию газовых гидратов обусловлен возможностями их добычи как уникального энергетического сырья, запасы которого весьма велики. Гидраты метана способны аккумулировать большое количество газа, но хранение и транспортировка требуют применения низких температур (значительно ниже 0 °С) и высоких давлений (вплоть до 20 МПа). Поэтому актуальны поиски систем, которые могли бы изменить условия существования газовых гидратов. Перспективным направлением для достижения указанных целей служат двойные гидраты, которые благодаря присутствию второго компонента стабильны в более мягких условиях. Поэтому работу можно рассматривать в двух аспектах. С одной стороны – это фундаментальное исследование, направленное на изучение структуры и свойств сложных соединений – двойных гидратов, так и как работу, нацеленную в перспективе на использование фундаментальных результатов на практике.

Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

Во введении сформулированы основные задачи, которые были поставлены автором. Основными задачами исследования являлось разработка методов определения составов и структур двойных гидратов для систем метан–вода–тетрабутиламмоний бромид, трибутилфосфиноксид– метан – вода; 2-пропанол – метан – вода. Большое внимание уделялось анализу распределения гостевых молекул в полостях гидратного каркаса, данным по газосодержанию.

Первая глава диссертации посвящена литературному обзору, в которой дано детальное описание рассмотренных в литературе двойных газогидратных систем. Литературный обзор обширен и детален, он содержит 230 ссылок. Значительное количество статей по разнообразным газогидратам свидетельствует о важности

исследуемого вопроса. Такой обзор обеспечивает большое удобство при выборе новых систем благодаря обширной информации. Автор диссертации делает выводы о перспективности тех или иных систем по причине их стабильности, доступности и стоимости. Сделан вывод о перспективности использования низкомолекулярных спиртов, таких как метанол, этанол, изопропанол в качестве второго компонента.

Выбор в диссертации в качестве объектов исследования гидратов: метан – бромид тетрабутиламмония (ТБАБ) – вода, трибутилфосфиноксид (ТБФО) – метан – вода и изопропанол – метан – вода не случаен. Двойной гидрат ТБАБ и метана обладает высокой температурой разложения и способен включать большое число молекул метана благодаря малым полостям в своей структуре; система ТБФО – метан – вода содержит максимальное количество малых областей на одну молекулу ТБФО. Данных о составе этого гидрата нет. В то же время известно, что структурный тип гидрата чистого ТБФО содержит максимальное количество малых полостей на молекулу ТБФО. Нужно отметить, что данные о составах этих газогидратов, как правило, отсутствуют, а вопрос о газосодержании является принципиальным для их использования. Выбор системы изопропанол – метан – вода представляет интерес ввиду большего содержания метана по сравнению с другими двойными газогидратами.

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальной части. В работе большое внимание уделено чистоте используемых реактивов. В необходимых случаях (ТБАБ) применялась специальная очистка реагента. Автором использован целый ряд разнообразных методик для изучения двойных гидратов, а именно: использована высокоточная методика для измерения температур разложения гидратов методом дифференциального термического анализа. Разработана надежная методика для синтеза закаленных гидратов. Использовано наложение скачка давления для изучения образования и разложения двойных гидратов. Используются методы рентгеновской порошковой дифракции и комбинационного рассеяния для характеристики исследуемых образцов. Синтез закаленных газогидратов использует многоступенчатую схему и требует от автора большой тщательности в работе.

Третья глава диссертации посвящена экспериментальному исследованию двойных газогидратов метана с использованием бромида тетрабутиламмония, трибутилфосфиноксидом и изопропанолом. Нельзя сказать, что автор работы был первым, который изучал эти системы. Однако автор планировал получить информацию о структурах двойных гидратов и о газосодержании. Отметим, что вопрос о газосодержании в литературе практически не рассматривался.

Система ТБАБ – метан – вода носит довольно сложный характер. Растворы с достаточно большим содержанием воды (например система р1) демонстрируют два пика выделения метана. Первый связан с разложением гидрата метана со структурой КС-1, а второй с разложением двойного гидрата со структурой ГС-I. Это означает, что при синтезе образуется смесь гидратов метана – обычного и двойного. Эти результаты подтверждаются дифрактограммами. Обычный гидрат возникает во всех системах, когда синтез проводится при повышенном содержании воды.

Системы с большим содержанием ТБАБ (система р2) демонстрируют более сложное поведение. Их разложение также демонстрирует две области по температуре. Однако объяснение с помощью двух структур КС-1 и ГС-I не проходит, т.к. дифрактограммы не показывают существования структуры КС-1. Сделан вывод о существовании маловодного гидрата ТБАБ.

Система р3 демонстрирует одну ступень газовыделения, но на дифрактограммах наблюдается существование двух фаз – ГС-1 и неизвестной фазы.

Рассмотрим данные по системе ТБФО (трибутилфосфиноксид). В этом случае состав фаз зависит от соотношения ТБФО и воды. Если вода в избытке, то наряду с двойным гидратом образуется и гидрат метана. Найдены условия получения двойного гидрата трибутилфосфиноксид с метаном для растворов с концентрациями ТБФО в районе 26 – 30 мас % - 60 75 мл/г. Показано, что степень заполнения малых полостей достигает 80 %. Это получено при анализе спектров комбинационного рассеяния. Однако заполнения больших полостей молекулами метана не происходит. Это подтверждают данные по КР на рис. 24.

Система изопропанол – метан – вода.

Если содержание изопропанола в растворах невелико, то при разложении образцов газогидратов наблюдается три ступени газовыделения. Первая, низкотемпературная (-60 °С) соответствует разложению метангидрата, а следующие – двойным гидратам. Третья ступень наблюдается при -20 °С во всех образцах и она соответствует разложению двойного гидрата. Промежуточная область соответствует частичному разложению двойного гидрата, а третья область – разложению оставшегося законсервированного двойного гидрата.

Сделан вывод о перспективности использования изопропанола для образования двойных гидратов. Эти двойные гидраты позволяют заполнение больших полостей молекулами метана при частичном замещении молекул спирта на молекулы метана. Таким образом, получается газосодержание близким по объему к обычным метан гидратам, но

эти двойные гидраты имеют более высокую температуру разложения. Она меняется от -80 С до -20 С при 1 атм., т.е. вышррыш составляет около 60 С

Обнаружено явление самоконсервации двойного газогидрата с изопропанолом. В случае с изопропанолом количество метана в двойных гидратах (10,3 масс. %) близко к количеству метана в обычных газогидратах (12,9 мас. %), хотя и несколько ниже, но это компенсируется возможностью их хранения и использования при более высоких температурах.

К достоинствам работы следует отнести огромный объем исследованных систем разнообразного состава, т.к. при практической направленности необходимо было проанализировать большую сетку параметров. Необходимо отметить высокую грамотность автора в понимании диаграмм состояний и умение делать объективные выводы на основе имеющихся и не всегда понятных данных. Существенно, что двойные системы с изопропанолом могут быть использованы на практике для хранения и транспортировки метана.

Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается соответствием тестовых измерений и литературных данных.

#### ЗАМЕЧАНИЯ.

1. Отсутствует четкое объяснение причин увеличения стабильности газовых гидратов при использовании двойных гидратов. Это позволило бы организовать целенаправленный поиск двойных систем, используя сетку веществ с физико-химическими параметрами. Необходимо было бы сформулировать совокупность свойств добавочного компонента, которая могла бы служить указанием на выбор второго компонента двойного газогидрата метана. Это позволило бы просмотреть серии веществ и выбрать наиболее перспективные для проверки на эксперименте.
2. В качестве первого вывода указано, что «Разработан комплексный метод определения составов двойных гидратов с учетом распределения гостевых добавок разного сорта в различных полостях гидратного каркаса». Таким образом, разработанная методика является одним из результатов данной работы и должна обсуждаться в разделе «Результаты и обсуждение». В то же время эта методика описана только в «Экспериментальной части», да и то достаточно сжато.
3. Текст диссертации написан достаточно грамотным и понятным языком. Тем

не менее, в некоторых случаях использованы неудачные выражения. Так, например, на стр. 74 имеется такое предложение: «Плечо на 2900 см<sup>-1</sup> можно отнести к спектру молекулы ТБФО». Более корректно было бы сказать, что «Плечо на 2900 см<sup>-1</sup> можно отнести к одной из полос С-Н колебаний молекулы ТБФО». Это подтверждается и рисунком 24.

4. В случае двойных гидратов с изопропанолом и бромидом тетрабутиламмония автором помимо состава гидратов исследованы еще и равновесные кривые соответствующих соединений. В случае с двойным гидратом ТБФО этого не сделано.

Все высказанные замечания не могут поколебать общего, очень благоприятного впечатления от работы и не носят принципиального характера. Автор продемонстрировал способность обобщать огромную литературу, прекрасное владение сложной экспериментальной аппаратурой.

Работа в целом характеризуется грамотным использованием современных теорий, тщательностью, привлечением разнообразных подходов, что объективно говорит о большой широте и глубине интересов автора. Автор внес весомый и оригинальный вклад в науку о двойных газогидратах.

Автор диссертации провел фундаментальное исследование состава двойных газогидратов, определил метаносодержание и области стабильности, показав, что область стабильности может быть сдвинута вплоть до 60 °С в сторону высоких температур, что безусловно, является новым эффектом в области исследования двойных газогидратов. Детальное исследование двойного метангидрата с изо-пропанолом может служить основой для дальнейших исследований с практическим уклоном.

Автореферат и опубликованные статьи полностью отражают содержание диссертации.

Таким образом, резюмируя все сказанное, можно сказать, что представленная работа СИЗИКОВА А. А. «Двойные клатратные гидраты метана с бромидом тетрабутиламмония, трибутилфосфиноксидом и изопропанолом», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук несомненно удовлетворяет всем требованиям и требованиям ВАК России, предъявляемым к диссертациям, представляемым на соискание ученой

степени кандидата химических наук, а ее автор СИЗИКОВ А. А. несомненно заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Официальный оппонент д.х.н., профессор,  
г.н.с. Института химической кинетики и горения СО РАН,  
эл.адрес bazhin8999@kinetics.nsc.ru  
Бажин Николай Михайлович



Бажин Н.М.

06 марта 2018 г.

Подпись Бажина Н.М. удостоверяю

Ученый секретарь ИХКиГ СО РАН д.ф.-м.н.



Н.А. Какуткина