

Отзыв ведущей организации на диссертацию

УТВЕРЖДАЮ

Ректор федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-
Петербургский государственный
технологический институт (технический
университет)» им. Г.И. Ломоносова
Шевченко
«30» 2024
М.П.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Царевой Анны Андреевны на тему: «Физико-химические особенности пористых углеродных материалов, получаемых из остатков нефтепереработки», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

1. Актуальность темы диссертации

В диссертационной работе описывается метод утилизации низкокачественного нефтяного кокса с получением пористого углеродного материала, который может быть использован в качестве сорбента. Предложенный метод получения пористых углеродных материалов позволит не только решить проблему с утилизацией низкокачественного сернистого нефтяного кокса, но также и обеспечить потребность российской промышленности в углеродных сорбентах.

2. Научная новизна диссертации

В диссертационной работе было показано, что для получения высокопористого углеродного материала из нефтяного кокса необходимо использовать сырье замедленного коксования с меньшим количеством ароматических соединений, а сам процесс вести при низком давлении 2.5 атм. Также в качестве активирующего агента следует использовать соединения, состоящие из «мягкой» кислоты и «жесткого» основания по Пирсону.

3. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность полученных данных подтверждается сходимостью результатов, полученных комплексом независимых аналитических методов, таких как рентгенофлуоресцентный анализ, ИК-Фурье спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгено-структурный анализ и др.

4. Научные результаты, их ценность

Проанализировано влияние состава сырья замедленного коксования на физико-химические свойства активированного нефтяного кокса. Показано, что сырье с высоким содержанием ароматических соединений приводит к меньшему развитию пористости и удельной площади поверхности материалов в процессе активации КОН. С повышением давления замедленного коксования от 2.5 до 4.5 атм пористость и удельная площадь поверхности образцов также уменьшается.

Установлено, что удельная площадь поверхности и пористость активированного нефтяного кокса зависят от природы активирующего агента. Они уменьшаются при переходе от «жесткого» основания Пирсона OH^- к более «мягкому» HCO_3^- и от «мягкой» кислоты K^+ к более «жесткой» Na^+ .

Во время активации нефтяного кокса также значительно понижается содержание серы в углеродном материале, что улучшает его качество.

Показано, что сорбция CO_2 и этанола на активированном нефтяном коксе является

физической и протекает во внутридиффузионной области.

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 9 печатных работах, в том числе в 1 статье - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 3 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и систему цитирования Scopus; получен 1 патент

5. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Установлено, что в процессе активации нефтяного кокса уменьшается содержание серы в углеродном материале, что, в свою очередь, повышает его качество.

Показано, что активированный нефтяной кокс может быть использован в качестве сорбента. Таким образом, нефтяной кокс может расширить сырьевую базу для получения углеродных сорбентов в РФ.

6. Рекомендации по использованию результатов работы

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы для подбора оптимальных условий процесса замедленного коксования с последующим получением пористого углеродного материала из нефтяного кокса. Результаты диссертации Царевой А.А. могут быть внедрены на следующих предприятиях: ООО «Газпромнефть-Омский НПЗ», ПАО «ТАНЕКО», ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», ОАО «Уфанефтехим» и др.

7. Замечания и вопросы по работе

1. Экспериментально определенная авторами удельная поверхность некоторых нефтяных коксов после активации (Табл.1 автореферата) составляла весьма и весьма значительную величину $S_{уд} \approx 1000$ и даже ≥ 1200 м²/г. Последнее значение составляет около 60% от максимально возможной удельной поверхности однослойного гексагонального графена при односторонней адсорбции. В связи с этим возникает ряд вопросов (часть из них): Каким методом проводилась оценка удельной поверхности (сорбтометрия, варианты порометрии), какой использовался газ-адсорбат (вероятно N_2), был ли последний достаточно инертен и не поляризуем в условиях эксперимента (чтобы считать площадь поверхности молекулы адсорбата константой); не изменятся ли результаты расчета при замене адсорбата на неполяризуемый газ, например He ; по какой модели производился расчет (вероятно БЭТ); предполагалась ли пористая адсорбция строго мономолекулярной? Такие большие значения удельной поверхности, даже при очень высокой пористости, также определенной в эксперименте ($\approx 70 \div 80\%$), характерные, например, для терморасширенных графитов, возможно нуждаются в дополнительном пояснении. Дополнительно, заявленная ошибка в определении $S_{уд}$ составляет ≈ 10 отн.%, а в определении пористости на порядок меньше ≈ 1.2 отн.%, поясните, пожалуйста.

2. Возможно уместным было бы поместить порограмму используемого сорбента – распределение пор по диаметру, объему пор, их удельной поверхности?

3. На стр. 13 автореферата автор делает вывод о незначительном вкладе микропор в процесс адсорбции этанола, что связывает с недоступностью «узких микропор» в активированном нефтяном коксе для сорбции молекул этилового спирта. Подобный вывод автор делает на основании того факта, что сорбционные емкости, рассчитанные, в частности, по уравнениям Лэнгмюра и Дубинина-Радушкевича, не соответствуют экспериментальным данным. Возникает вопрос, что автор понимает под термином узкие микропоры, каков их диаметр, такой что они недоступны для неассоциированных молекул этанола? Эффективный (рефрактометрический) диаметр молекулы C_2H_5OH составляет $\delta(C_2H_5OH) \sim 0.40$ нм и, таким образом, любые открытые мезопоры или микропоры (первые со средним диаметром $\delta \sim 2 \div 50$ нм, вторые со средним диаметром $\delta \sim 0.7 \div 2$ нм) для адсорбции должны быть вполне доступны. Возможно имеются в виду так называемые ультрамикропоры, диаметр которых может быть еще меньше $\delta \leq 0.7$ нм. Между тем, при адсорбции CO_2 автор такого явления не наблюдает, несмотря на то, что эффективный диаметр молекулы адсорбата в этом случае вполне сопоставим с молекулой этанола $\delta(CO_2) \sim 0.32$ нм. Правда, если поры адсорбента полуоткрыты или обладают существенной кривизной, предположение автора конечно возможно. Просьба пояснить.

4. На Рис.6 автореферата представлены данные по кинетике адсорбции C_2H_5OH и CO_2 на активированном нефтяном коксе по кинетическим уравнениям реакций псевдо-первого и псевдо-второго порядка. При объяснении полученных данных по кинетике сорбции CO_2 автор

утверждает, что модель псевдо-второго порядка хорошо описывает эксперимент при скорости перемешивания $\omega \geq 100 \text{ с}^{-1}$ (что соответствует внутренней диффузии как лимитирующей стадии процесса), а при меньших скоростях перемешивания эксперимент лучше описывается по модели псевдо-первого порядка (что соответствует внешней диффузии как лимитирующей стадии процесса). Между тем, далее при обсуждении Рис.7 автореферата автор утверждает, что при приближении к сорбционному равновесию скорость лимитируется обоими факторами (внешней и внутренней диффузией одновременно). Что понимается под скоростью перемешивания в проводимом эксперименте, как последний был организован? Оставался ли адсорбент при перемешивании неподвижным? Не уместнее ли было представить эксперимент в координатах: Константа скорости гетерогенного процесса-адсорбции как функция $\sqrt{\omega}$? Действительно ли переход при изменении скорости перемешивания от одной лимитирующей стадии процесса к другой совершается одновременно во времени, как это показано, в частности на Рис.7 а) или имеется область смешанного контроля процесса адсорбции?

Вопросы и замечания по работе Царевой А.А. не носят принципиального характера и не снижают общего весьма благоприятного впечатления от представленной работы.

8. Заключение по диссертации

Диссертация «Физико-химические особенности пористых углеродных материалов, получаемых из остатков нефтепереработки», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия полностью отвечает требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», утвержденного приказом ректора Санкт-Петербургского горного университета Екатерины II от 20.05.2021 № 953 адм, а ее автор **Царева Анна Андреевна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат диссертации Царевой Анны Андреевны обсужден и утвержден на заседании кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», протокол №1 от 30.08.2024 года.

Председатель заседания
Заведующий кафедрой
физической химии,
СПбГТИ(ТУ),
к.х.н., доцент

Изотова Светлана Георгиевна

Секретарь заседания
к.х.н., доцент

Проскурина Ольга Венедиктовна

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Почтовый адрес: 190013, г. Санкт-Петербург, проспект Московский, дом 24-26/49, литер А

Официальный сайт в сети Интернет: <https://technolog.edu.ru/>

эл. почта: office@technolog.edu.ru телефон: +7 (812) 710-13-16

Подпись *Изотовой С.Г.*
Проскуриной О.В. удостоверяю
Начальник отдела кадров

