

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева

В.Х.Н., профессор Е.В. Румянцев



» _____ 20 24 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Интенсификация углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором» по научной специальности 2.6.10. Технология органических веществ (химические науки) выполнена на кафедре химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

В процессе подготовки диссертации Губин Сергей Александрович, «03» июля 1993 года рождения, был аспирантом кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов с 01.09.2017 г. по 31.08.2021 г. С 01.10.2024 г. по настоящее время является соискателем на кафедре химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в 2024 году.

Научный руководитель - кандидат технических наук по специальности 05.17.01. Технология неорганических веществ, доцент, профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Скудин Валерий Всеволодович.

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Интенсификация углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором» принято следующее заключение.

Диссертационная работа Губина Сергея Александровича посвящена определению механизмов массопереноса веществ и степени интенсификации углекислотной конверсии метана путем сравнения кинетических показателей этой реакции в реакторах с порошкообразным и мембранным катализаторами.

Актуальность данной работы заключается в том, что существующие промышленные процессы исчерпали потенциал усовершенствования, как в результате улучшения химического состава катализаторов, так и усовершенствования реакторов для их применения. После открытия академиком В.М. Грязновым мембранного выделения водорода на селективных палладиевых пленках казалось, что появилась возможность изменять термодинамическое равновесие в каталитических процессах, и таким образом интенсифицировать их. Однако низкая проницаемость мембран на основе палладия и его сплавов, сделала их применения экономически нецелесообразным. Попытки достичь аналогичного эффекта на пористых мембранах тоже оказались безуспешными из-за низкой селективной проницаемости мембран и мембранных катализаторов. К тому же в условиях диффузии Кнудсена селективное удаление компонентов (продуктов реакции) недостижимо, а уменьшение размеров пор для достижения ситового эффекта и селективной проницаемости пока результатов не дало.

Вместе со сказанным выше необходимо отметить, что на протяжении нескольких десятилетий оставались без объяснения, наблюдавшиеся рядом исследователей факты, указывающие на возможность интенсификации газофазных реакций на мембранных катализаторах (МК). В частности, в

некоторых работах авторы отмечали, что реакции, имеющие кинетические ограничения, на мембранных катализаторах происходили без диффузионного торможения. Скорость таких реакций на МК оказалась намного выше, чем на традиционном катализаторе такого же состава. Для того чтобы дать объяснение этим фактам необходимо было провести систематическое кинетическое исследование. Разрозненные попытки сравнения традиционного каталитического реактора и мембранного встречаются, но не во всех таких публикациях эффект интенсификации наблюдали авторы. Возможно, это связано с выбором определённого типа мембранного реактора (МР), который был выбран для сравнения.

В МР катализатор может располагаться на самой мембране (или мембрана выполнять функции катализатора) или располагаться в виде самостоятельного слоя, локализоваться в разных с мембраной частях реактора (например, размещаясь в виде стационарного слоя катализатора (порошкообразного катализатора (ПК)) внутри или снаружи селективной мембраны). В каждом из этих реакторов можно осуществить несколько режимов (концепций), которые будут отличаться способом подачи в реактор реагентов и удаления из них реакционной смеси.

Режим контактора может быть реализован только в реакторе с мембранным катализатором, такой реактор называется мембранным каталитическим реактором (МКР). Различают несколько разновидностей контактора: межфазный контактор (interfacial contactor) и проточный контактор (forced flow-through contactor). В первом случае реагенты вводятся отдельно с каждой стороны МК и встречаются в каталитической зоне. При этом подразумевается, что процесс легко управляется изменением давления одного из реагентов. Достоинством этого подхода считается предотвращение проскока реагента через реакционную зону внутри МК без участия в целевой реакции. Межфазный контактор находит применение в случаях несовместимости реагентов, например, каталитических реакциях газ-жидкость. В случае проточного контактора происходит принудительный

перенос реагентов через МК. Такой режим особенно перспективен для быстрых реакций, в которых часто проявляются кинетические ограничения, обусловленные внутридиффузионным торможением. Именно, в этом режиме МКР была обнаружена интенсификация реакции углекислотной конверсии.

Реакция углекислотной конверсии метана (УКМ) в качестве получения синтез-газа наряду с преимуществами имеет и ряд существенных недостатков. К основным из них можно отнести кинетические ограничения (внутридиффузионное торможение) и термодинамические ограничения (проблема, связанная с отложением углерода на катализаторах УКМ).

Научная новизна заключается в следующем:

1. Впервые установлено, что причиной интенсификации углекислотной конверсии метана на мембранном катализаторе на порядок является активированный массоперенос в поровой структуре, основанный на явлении теплового скольжения.

2. На основе представлений о тепловом скольжении предложена кинетическая схема процесса углекислотной конверсии метана, которая, являясь основной схемой для процесса на порошкообразном катализаторе, дополнена уравнением газификации углеродных отложений водяными парами, образующимися в обратной реакции сдвига «водяного газа».

3. Подтверждено, что в реакторе с мембранным катализатором удельная константа скорости крекинга метана на порядок превосходит эту же константу в традиционном реакторе с порошкообразным слоем катализатора (более чем в 30 раз).

4. Экспериментально установлены эффективные коэффициенты диффузии по метану и диоксиду углерода на мембранном катализаторе в изотермических условиях. Показано, что эффективные коэффициенты диффузии по метану, определенные в смесях с разными инертными газами, близки друг к другу. Кроме этого, эффективные коэффициенты диффузии по CH_4 и CO_2 относятся друг к другу как корень квадратный из отношения обратных молекулярных масс этих реагентов. Всё это указывает на

возникновение кнудсеновской диффузии в поровой структуре мембранного катализатора. В этих условиях и при возникновении тангенциального градиента температуры в открытых поровых каналах мембранного катализатора индуцируется явление теплового скольжения, которое составляет основу активированного массопереноса.

5. Проведен полный кинетический анализ углекислотной конверсии и показано, что гетерогенные реакции на промежуточных стадиях углекислотной конверсии метана протекают в условиях разреженного потока теплового скольжения, как необратимые, а химическое равновесие в них «смещено» в сторону образования продуктов. При этом наибольшую вероятность имеют реакции, в которых участвуют вещества с меньшей молекулярной массой, а гомогенные реакции реагентов и продуктов реакции углекислотной конверсии метана в этих условиях невозможны из-за отсутствия межмолекулярных столкновений. В реакциях газификации углеродных отложений, образующихся в реакции крекинга, возникает конкуренция между реагентами – диоксидом углерода и водяным паром.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что для интенсификации гетерогенных газофазных реакций и для обратимых реакций, протекающих с увеличением объема продуктов, для смещения химического равновесия вплоть до полной необратимости, целесообразно создавать поровую структуру мембранных катализаторов, обеспечивающую возникновение в них массо- и теплопереноса, основанного на тепловом скольжении.

Использование мембранных катализаторов с поровой структурой, обеспечивающей возникновение и существование тепло- и массопереноса, основанного на тепловом скольжении, позволит создавать высокопроизводительные и малогабаритные реакторы для различных гетерогенных и газовых реакций.

Полученные результаты позволяют приступить к масштабированию и проектированию аппаратов для получения синтез-газа и водорода из

природного газа.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 3 работах, индексируемых в международных базах данных *Web of Science* и *Scopus*.

Результаты исследования были представлены на следующих научных конференциях: Всероссийская конференция (Симпозиум) «XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике» (Московская область, пос. Поведники, 2019 г.), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019 г.), XXVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (г. Москва, 2020 г.), International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World» (г. Москва, 2020 г.), IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (г. Казань, 2021 г.), XXV Международная конференция по химическим реакторам «ХимРеактор-25» (г. Тюмень, 2023 г.).

Публикации, в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Gavrilova N.N., Gubin S.A., Myachina M.A., Skudin V.V. Transport reagents through the pore structure of a membrane catalyst under isothermal and non-isothermal conditions // *Membranes*. 2021. Vol. 11. № 7. P. 497. (**Web of Science и Scopus**)

2. Gavrilova N.N., Gubin S.A., Myachina M.A., Sapunov V.N., Skudin V.V. Intensification of dry reforming of methane on membrane catalyst: confirmation and development of the hypothesis // *Membranes*. 2022. Vol. 12. № 2. P. 136. (**Web of Science и Scopus**)

3. Гаврилова Н.Н., Губин С.А., Мячина М.А., Сапунов В.Н., Скудин В.В. Кинетический анализ углекислотной конверсии метана на

традиционном и мембранном катализаторах // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Том 13. № 6. С. 505-520. (Web of Science, Scopus, ВАК)

Публичные доклады на международных научных мероприятиях:

1. Скудин В.В., Губин С.А., Макаревич М.Ю., Сластилов А.А. «Эффект кнудсеновского компрессора» в мембранном катализаторе // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург. 2019. Том 2. С. 576.

2. Макаревич М.Ю., Скудин В.В., Губин С.А., Кислов В.Р. Влияние массопереноса в мембранном катализаторе на показатели процесса углекислотной конверсии метана // Тез. докл. Всероссийской Конференции (Симпозиума) : XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. Московская область, пос. Поведники. 2019. С. 65-66.

3. Сластилов А.А., Губин С.А., Макаревич М.Ю. Определение показателей циркуляции газовой среды в порах мембранного катализатора // Тез. докл. Материалов Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020». Москва. 2020. С. 1474.

4. Gavrilova N.N., Gubin S.A., Myachina M.A., Skudin V.V., Slastilov A.A. Membrane catalyst or catalytic membrane? // The International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World». Moscow. 2020. pp. 19-20.

5. Slastilov A.A., Skudin V.V., Gubin S.A. Physical modeling of thermal transpiration in the porous structure of a membrane catalyst // The International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World». Moscow. 2020. pp. 58-60.

6. Гаврилова Н.Н., Губин С.А., Мячина М.А., Сапунов В.Н., Скудин В.В. Причины интенсификации углекислотной конверсии в мембранном реакторе // Тез. докл. IV Российского конгресса по катализу «Роскатализ». Казань. 2021. С. 286-287.

7. Губин С.А., Скудин В.В. Режим контактора в реакторе с мембранным катализатором // Тез. докл. XXV Международной конференции по химическим реакторам «ХимРеактор-25». Тюмень. 2023. С. 81-82.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.10. Технология органических веществ в части направления исследований: п.1. «Разработка технологий производств всей номенклатуры органических веществ и продуктовых фракций из различных, в том числе возобновляемых природных сырьевых источников», п.2. «Разработка физико-химических и технологических основ, а также аппаратного оформления химических технологий производства органических веществ, позволяющих решать проблемы энерго- и ресурсосбережения, экологической безопасности», п.5. «Разработка, исследование и создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их основе. Исследование механизмов, кинетики и термодинамики химических процессов для разработки новых технологий. Разработка сопряженных химических технологий получения органических веществ».

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Губина Сергея Александровича является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Губину Сергею Александровичу; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему:

«Интенсификация углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Диссертация рассмотрена на расширенном заседании кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», состоявшемся «18» октября 2024 года, протокол № 03. В обсуждении приняли участие: доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Козловский Р.А., доктор химических наук, профессор, профессор Сапунов В.Н., доктор химических наук, профессор, профессор Бухаркина Т.В., кандидат технических наук, доцент, профессор Скудин В.В., кандидат химических наук, доцент, доцент Староверов Д.В., кандидат химических наук, доцент Воронов М.С.

Принимало участие в голосовании 6 человек. Результаты голосования: «За» - 6 человек, «Против» - 0 человек, воздержались - 0 человек, протокол № 03 от «18» октября 2024 г.

Председатель заседания,
заведующий кафедрой, д.х.н., проф.



Р. А. Козловский

Секретарь заседания



Д. В. Староверов

ПРОТОКОЛ

расширенного заседания кафедры химической технологии
основного органического и нефтехимического синтеза
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева» от «18» октября 2024 г. № 03

Присутствовали:

д.х.н., проф., заведующий кафедрой Козловский Р.А.

д.х.н., проф., профессор кафедры Сапунов В.Н.

к.х.н., доц., доцент кафедры Староверов Д.В.

к.х.н., доцент кафедры Воронов М.С.

д.х.н., проф., профессор кафедры химической технологии природных
энергонасителей и углеродных материалов Бухаркина Т.В.

к.т.н., доц., профессор кафедры химической технологии природных
энергонасителей и углеродных материалов Скудин В.В.

Всего присутствовало: 11 человек.

ПОВЕСТКА ДНЯ

Предварительное рассмотрение диссертационной работы Губина Сергея Александровича, соискателя кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на тему: «Интенсификация углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором». Работа выполнена на кафедре химической технологии природных энергонасителей и углеродных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Тема диссертационной работы Губина Сергея Александровича и научный руководитель кандидат технических наук, доцент Скудин Валерий Всеволодович утверждены на заседании Ученого совета факультета нефтегазохимии и полимерных материалов Российского химико-

технологического университета имени Д.И. Менделеева 16.10.2024 г., протокол № 2.

СЛУШАЛИ:

Сообщение Губина С.А., изложившего основное содержание своей диссертационной работы.

Губину С.А. были заданы следующие вопросы:

Козловский Р.А.: Почему выбрали такой катализатор?

Сапунов В.Н.: 1. Обоснуйте допущение, что обратная реакция сдвига «водяного газа» протекает в газовой фазе?

2. Если измерения температуры проводили в двух точках реакционного пространства реактора, то какую принимали за температуру процесса?

Староверов Д.В.: Какой градиент температур наблюдали на мембранном катализаторе?

Воронов М.С.: 1. Каким способом измеряли концентрацию воды в реакционной массе?

2. Каков состав смеси на входе в реактор?

Сапунов В.Н.: Ваши методы анализа позволяли обнаружить этилен в реакционной массе?

Бухаркина Т.В.: Каковы размерности констант скоростей?

Козловский Р.А.: Какова масса катализатора в мембранном и традиционном реакторах?

Воронов М.С.: Сравнивали ли удельную производительность катализаторов?

Козловский Р.А.: 1. Пробовали ли провести эксперимент с раздробленным мембранным катализатором?

2. Как получали мембранный катализатор?

3. Какова практическая значимость работы?

Сапунов В.Н.: 1. Чем отличаются режимы контактора с «принудительным» и с «диффузионным» транспортом?

2. Каков средний размер пор мембранного катализатора и можно ли контролировать этот параметр?

3. Что будет если изменить диаметр пор?

4. О чем говорят полученные значения чисел Кнудсена?

5. За счет чего возникает тепловое скольжение в условиях реакции УКМ?

Бухаркина Т.В.: Почему на мембранном катализаторе константа скорости реакции паровой газификации углеродных отложений не растет с ростом температуры?

Ответы соискателя соответствовали современным представлениям о предмете исследования и в достаточном объеме раскрывали информацию по существу заданных вопросов.

В обсуждении приняли участие: доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Козловский Р.А., доктор химических наук, профессор, профессор Сапунов В.Н., доктор химических наук, профессор, профессор Бухаркина Т.В., кандидат технических наук, доцент, профессор Скудин В.В., кандидат химических наук, доцент, доцент Староверов Д.В., кандидат химических наук, доцент Воронов М.С.

ПОСТАНОВИЛИ:

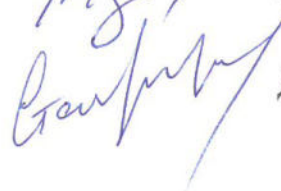
Заслушав и обсудив диссертационную работу Губина Сергея Александровича, принять следующее заключение по диссертации на тему «Интенсификация углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором».

Председатель заседания,
заведующий кафедрой, д.х.н., проф.



Р. А. Козловский

Секретарь заседания, к.х.н., доц.



Д. В. Староверов