

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева

по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № 20/24

решение диссертационного совета

от 23 декабря 2024 года, протокол № 4

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Губину Сергею Александровичу, представившему диссертационную работу на тему «Интенсификация углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором» по научной специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Принята к защите «19» ноября 2024 г., протокол № 2 диссертационным советом РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 20 человек приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от «30» декабря 2021 года № 534А с изменениями, внесенными приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от «26» октября 2023 года № 307А.

Соискатель Губин Сергей Александрович, «03» июля 1993 года рождения, в 2017 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом магистра серия 107718 номер 0608954.

В 2021 году окончил обучение по программе подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом серия 107731 номер 0505300.

С 01 октября 2024 года по настоящее время является соискателем на кафедре химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Диссертация 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».

Научный руководитель: доцент, кандидат технических наук, профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева Скудин Валерий Всеволодович.

Официальные оппоненты:

профессор, доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии основного органического синтеза ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» Пешнев Борис Владимирович

доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы» Шешко Татьяна Федоровна

дали **положительные** отзывы.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический

институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ)

дала **положительный** отзыв.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 10 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 3 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных и в рецензируемых изданиях.

Все работы общим объемом 52 страниц опубликованы в соавторстве. Личный вклад соискателя составляет не менее 70 % и состоит в формулировании задач, анализе литературы, выборе методов и планировании исследования, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций.

Материалы диссертации апробированы в виде 7 докладов на всероссийских и международных конференциях. Монографий и депонированных рукописей не имеет. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Gavrilova, N.N. Transport reagents through the pore structure of a membrane catalyst under isothermal and non-isothermal conditions / N.N. Gavrilova, S.A. Gubin, M.A. Myachina, V.V. Skudin // Membranes. – 2021. – Vol. 11. – no. 7. – P. 497.
2. Gavrilova, N.N. Intensification of dry reforming of methane on membrane catalyst: confirmation and development of the hypothesis / N.N. Gavrilova, S.A. Gubin, M.A. Myachina, V.N. Sapunov, V.V. Skudin // Membranes. – 2022. – Vol. 12. – no. 2. – P. 136.
3. Гаврилова, Н.Н. Кинетический анализ углекислотной конверсии метана на традиционном и мембранном катализаторах / Н.Н. Гаврилова, С.А. Губин, М.А. Мячина, В.Н. Сапунов, В.В. Скудин // Мембраны и мембранные технологии. – 2023. – Т. 13. – № 6. – С. 505-520.

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва, **все положительные**. В отзывах указывается, что представленная работа выполнена с применением современных методов исследования, характеризуется высоким научным и техническим уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора № 103ОД от 14.09.2023 г. (с последующими редакциями), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук.

1. Отзыв доктора технических наук, доцента, доцента кафедры «Общей химической технологии» ФГБОУ ВО «КНИТУ» **Каралина Эрнеста Александровича**

Автор отзыва отмечает, что работа ориентирована на сравнительное экспериментальное исследование реакций, протекающих при углекислотной конверсии метана в присутствии дисперсного и мембранного катализаторов. Соискатель впервые обосновал, что причиной интенсификации углекислотной конверсии метана на мембранном катализаторе является активированный массоперенос в поровой структуре, основанный на явлении теплового скольжения; на основании эксперимента определил эффективные коэффициенты диффузии по метану и диоксиду углерода в структуре мембранного катализатора; выдвинул гипотезу о

различной локализации гомогенных и гетерогенных реакций на промежуточных стадиях углекислотной конверсии метана в рабочем пространстве реактора с мембранным катализатором.

Отзыв содержит **5 вопросов и замечаний**:

1) Раздел «Теоретическая и практическая значимость работы». Неудачная формулировка «...Показано, что для интенсификации гетерогенных газовых реакций...», поскольку речь идет все-таки в первую очередь об интенсификации гетерогенно-каталитических газофазных реакций.

2) С. 38 (и далее в тексте). Для стехиометрических уравнений реакций тепловые эффекты реакций приведены в размерности «кДж/моль», в то время как правильно «кДж».

3) Достаточно часто встречаются неудачные для русского языка словосочетания, а также ошибки в представлении материала. Например, тавтология С. 40 «деактивация катализатора происходит...за счет отложения углеродных отложений...». С. 44 в «... ряд активности: $Rh \approx Ni > Pd > Ni > Ce...$ » дважды включен никель. С.45-46 Словосочетание «... при довольно умеренных температурах» подразумевает, что существуют «неумеренные температуры». С. 47 из текста следует, что авторы работы [142] исследовали влияние соотношения Mo:C на каталитическую активность в интересующей реакции, а также «...влияние носителя на стабильность и активность каталитической системы... носители с низкой площадью поверхности (MgO , $\alpha-Al_2O_3$) снижают каталитическую активность, а ...с высокой площадью поверхности ($\gamma-Al_2O_3$, ZrO_2) – улучшают...». Работа под номером [142] «Simple and large-scale synthesis of β -phase molybdenum carbides as highly stable catalysts for dry reforming of methane» (DOI <https://doi.org/10.1039/C7QI00532F>) не содержит информации по данным носителям. С. 68 «...реакция диссоциации (крекинга) метана...».

4) Проводился ли эксперимент с использованием мембранного катализатора в режиме «полного» доступа исходного потока к обоим сторонам мембраны, другими словами, как в случае эксперимента на «обычном» катализаторе?

5) Формально, степень превращения реагента в «слое» катализатора определяется и временем контакта реакционного потока с каталитической поверхностью, насколько сравнимо время пребывания (время контакта) в эксперименте на «обычном» и мембранном катализаторах?

2. Отзыв доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой мембранной технологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» **Каграманова Георгия Гайковича**

Автор отзыва отмечает, что работа относится к области мембранного катализа и представляет собой макрокинетическое исследование углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором. Особо отмечается кинетический подход к сравнению традиционного и мембранного катализаторов, заключающийся в применении широкого диапазона температур и расходов смесей реагентов, а также одного и того же состава активного компонента в обоих катализаторах. Удельные константы скорости крекинга метана отличаются в 30 раз, что нельзя объяснить эффектом селективного транспорта водорода в режиме работы реактора как контактора. Соискателем доказывается, что интенсификация углекислотной конверсии метана обусловлено возникновением в поровых каналах мембранного катализатора активированного массопереноса, вызванного тепловым скольжением, и данное явление для интерпретации явлений гетерогенного катализа привлекается впервые.

Отзыв содержит **2 вопроса и замечания**:

1) В чем видит соискатель аналогию мембранного реактора и компрессора Кнудсена? Из комментария к рис. 5 – это не совсем понятно.

2. В автореферате не очень ясно изложено обоснование локализации промежуточных стадий. В чем суть понятия локализации и необходимость его применения в данной работе?

3. Отзыв доктора технических наук, ведущего научного сотрудника ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» **Загоруйко Андрея Николаевича**

Автор отзыва отмечает, что работа относится к области мембранного катализа и представляет собой макрокинетическое исследование углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором. Представленные соискателем экспериментальные данные не могут быть интерпретированы в рамках современной теории мембранного катализа. Соискателем доказывается, что повышение производительности процесса углекислотной конверсии метана обусловлено возникновением в поровых каналах мембранного катализатора активированного массопереноса, вызванного тепловым скольжением. Научные положения, выводы, представленные в диссертации, теоретически обоснованы и подтверждены экспериментальными данными.

Отзыв содержит **2 вопроса и замечания:**

1) На рис. 4 в реферате видно немонокотное изменение параметров процесса с температурой. В частности, конверсии метана на обоих типах катализаторов при 850°C оказываются ниже, чем при более низкой температуре 820°C, что нелогично. Разность температур на правых графиках также демонстрирует падение, рост и снова падение с ростом температуры. С чем может быть связана такая немонокотность?

2) На стр. 17 в реферате сказано «Все реакции, кроме обратной реакции сдвига водяного газа, являются необратимыми», что очевидным образом не соответствует действительности. Не думаю, что это фактическая ошибка, скорее дело в неудачной формулировке. Было бы корректнее говорить, что в этих условиях все равновесия в этих безусловно обратимых реакциях смещены с сторону образования продуктов.

4. Отзыв кандидата химических наук, главного специалиста ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» **Кислова Василия Романовича**

Автор отзыва отмечает, что работа посвящена изучению и определению причин, приводящих к интенсификации процесса углекислотной конверсии метана на мембранных катализаторах на основе карбида молибдена, определению особенностей механизма массопереноса веществ через поровую структуру мембранного катализатора в условиях углекислотной конверсии метана. Указываются причины актуальности работы, заключающиеся в том, что в результате процесса получается близкое к эквимолярному соотношению синтез-газа, и поэтому напрямую может быть использовано в синтезах Фишера-Тропша, получении этиленгликоля, диметилового эфира и др., что важно для развития процессов нефтехимического синтеза в России. Также актуальным автор отзыва видит изучение эффекта, связанного с интенсификацией углекислотной конверсии метана при использовании мембранного катализатора. Отмечается, что в работе впервые было доказано, что интенсификация процесса заключается в возникновении явления массопереноса (теплового скольжения) в поровом пространстве мембранного катализатора. Кинетический анализ процесса на мембранном катализаторе позволил установить и объяснить

«необратимость» гетерогенных стадий в режиме контактора изменением состояния реакционной среды. Полученные результаты позволяют приступить к масштабированию и проектированию аппаратов для получения синтез-газа и водорода из природного, сланцевого, попутного газа.

Отзыв содержит **2 вопроса и замечания:**

1) В своей работе автор приводит сравнение показателей процесса углекислотной конверсии метана при использовании мембранного порошкообразного катализаторов, имеющих одинаковый химический и фазовый состав, но полученных разными методами. Не вернее ли было сравнивать мембранный катализатор и такой же, но измельченный?

2) Реализация в порах мембранного катализатора кнудсеновского механизма массопереноса полностью обоснована, однако тогда возникает вопрос, в какой области (кинетической, внутри- или внешнедиффузионной) области протекает процесс? Были ли расчеты или предположения?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой компетентностью в области исследования физико-химических закономерностей органических реакций и математического моделирования химико-технологических процессов, которая подтверждена значительным количеством публикаций и патентов в области экспериментального исследования и практической реализации каталитических процессов промышленной органической химии и дает возможность квалифицированно оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

впервые установлено, что причиной интенсификации углекислотной конверсии на мембранном катализаторе является активированный массоперенос в поровой структуре, основанный на явлении теплового скольжения;

показано, что гетерогенные реакции на промежуточных стадиях углекислотной конверсии метана протекают в условиях разреженного потока теплового скольжения, а химическое равновесие в них «смещено» в сторону образования продуктов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

предложена кинетическая схема процесса углекислотной конверсии метана для условий разреженного потока теплового скольжения в мембранном катализаторе, включающая уравнение газификации углеродных отложений водяными парами, образующимися в обратной реакции сдвига «водяного газа»;

впервые экспериментально установлены эффективные коэффициенты диффузии по метану и диоксиду углерода на мембранном катализаторе в изотермических условиях; *установлено*, что эффективные коэффициенты диффузии по CH_4 и CO_2 относятся друг к другу как корень квадратный из отношения их обратных молекулярных масс.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

установлено, что в реакторе с мембранным катализатором удельная константа скорости крекинга метана более чем в 30 раз превосходит аналогичную для процесса с традиционным гетерогенным катализатором; 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.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- экспериментальные данные получены на сертифицированном оборудовании, с использованием современных физико-химических методов исследования, апробированных методик анализа, регистрации и обработки данных;
- для обработки экспериментальных данных обоснованно и грамотно использованы современные прикладные компьютерные программы;
- выводы диссертации обоснованы и согласуются с опубликованными экспериментальными данными и современными представлениями о мембранном катализе в процессе углекислотной конверсии метана.

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».

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке основных задач исследования; разработке основных экспериментальных методов, математических моделей; проведении экспериментов и обработке их результатов; систематизации и обобщении результатов исследования; их апробации; подготовке публикаций.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева «23» декабря 2024 года, протокол № 4, принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Губину Сергею Александровичу.

Присутствовало на заседании 16 членов диссертационного совета, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 5 человек, в том числе в режиме видеоконференции 5 человек.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

«за» – 16,

«против» – нет,

«воздержались» – нет.

Д.х.н. Сапунов В.Н., д.т.н. Конькова Т.В., д.х.н. Офицеров Е.Н., д.т.н. Писаренко Е.В. и д.х.н. Чередниченко А.Г. присутствовали в режиме видеоконференции.

Председатель диссертационного совета

д.х.н., профессор Р.А. Козловский

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н. М.С. Воронов

Дата «23» декабря 2024 г.

