

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию **Губина Сергея Александровича**
«Интенсификация углекислотной конверсии метана
в реакторе с мембранным катализатором»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 2.6.10 Технология органических веществ

Фундаментальные исследования в области создания принципиально новых материалов и процессов привлекают внимание огромного числа специалистов по всему миру. Одной из приоритетных задач в области нефтехимии и энергетики является разработка эффективных подходов к получению водорода и синтез-газа, как наиболее экологически чистых энергоносителей. Процессы риформинга углеводородного сырья в водород и синтез-газ относятся к стратегически важным промышленным производствам основных энергоносителей. В рамках этого направления активно развивается углекислотная конверсия метана (УКМ), имеющая ряд преимуществ с научной, экономической и экологической точек зрения, так как она дает возможность одновременного вовлечения двух парниковых газов CO_2 и CH_4 в производство ценных химических продуктов. Однако, практическое использование УКМ затрудняется эндотермичностью и термодинамическими ограничениями процесса. Кроме того, процесс значительно осложняется образованием углеродных отложений. Перспективы промышленной реализации УКМ возрастают с применением новых эффективных реакторов, позволяющих уменьшить диффузионное торможение процесса и оказать влияние на термодинамические ограничения. Реакторы, использующие мембранные катализаторы (МК), в полной мере соответствуют этой тенденции. МК объединяют возможности мембран в воздействии на массообменные стадии каталитического процесса с преимуществами гетерогенных катализаторов. Однако, интенсификация УКМ на мембранном катализаторе не может быть объяснена в рамках существующих представлений о роли мембраны в каталитических процессах. В настоящем исследовании разрабатывается новый, комплексный подход к мембранно-каталитическим реакторам и протекающим в них реакциям с целью определения механизмов массопереноса веществ и степени интенсификации углекислотной конверсии метана путем сравнения кинетических показателей этой реакции в реакторах с порошкообразным и мембранным катализаторами в контакторном режиме с «принудительным» и «диффузионным» переносом реагентов, с учетом явления теплового скольжения.

В связи с вышесказанным, тема диссертационного исследования **Губина Сергея Александровича**, является, безусловно, **актуальной**.

Научная новизна работы Губина С.А. не вызывает сомнений и заключается в следующем: автором впервые установлено, что причиной интенсификации УКМ на МК является активированный массоперенос в поровой структуре, основанный на явлении теплового скольжения, что позволило предложить кинетическую схему процесса УКМ дополнив традиционную для ПК, уравнением газификации углеродных отложений водяными парами, образующимися в обратной реакции сдвига «водяного газа». Экспериментально установлены эффективные коэффициенты диффузии по метану и диоксиду углерода на МК 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. Автором также установлено, что интенсификация УКМ при применении МК обусловлена возникновением кнудсеновской диффузии в порах, которая приводит к увеличению скорости и степени превращения исходных веществ. Проведен полный кинетический анализ углекислотной конверсии и показано, что гетерогенные реакции на промежуточных стадиях УКМ 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 УКМ 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.

Практическая значимость работы: автором показана возможность интенсификации гетерогенных газофазных реакций путем создания поровой структуры мембранных катализаторов, обеспечивающей возникновение в них массо- и теплопереноса, основанного на тепловом скольжении. Использование таких мембранных катализаторов позволит создавать высокопроизводительные и малогабаритные реакторы для различных гетерогенных и газовых реакций.

Применение метода кинетического моделирования в условиях кнудсеновского транспорта может быть распространено на другие реакции с принудительным транспортом через поры катализатора.

Диссертация Губина Сергея Александровича является законченной научной работой, изложена на 131 с., имеет традиционную структуру и содержит введение, обзор современной научной литературы по теме диссертации, методическую часть с описанием объектов исследования, методиками получения и определения каталитической активности катализаторов, оценки транспортных

характеристик мембранного катализатора и математического описания представленной кинетической схемы, а также разделы, посвященные изложению экспериментальных данных и обсуждению полученных результатов, главы с основными результатами и выводами и список использованной литературы из 180 наименований. Диссертация включает 29 рисунков и графиков, 12 таблиц.

Во **введении** отражена актуальность диссертационного исследования, сформулирована основная его цель, изложены задачи, которые необходимо было решить, дана характеристика научной новизны работы и ее практическая значимость. Представлена информация об апробации результатов исследований на всероссийских и международных конференциях, публикациях в научных журналах. Содержание введения позволяет понять цели и задачи работы.

В литературном обзоре (**глава 1**) рассмотрено современного состояния мембранного катализа. Представлен анализ различных механизмов транспорта газов в пористых мембранах. Обоснован выбор реакции УКМ в качестве исследуемой реакции в МКР. Дан термодинамический анализ реакции УКМ и описаны применяемые катализаторы. Проанализированы работы по изучению УКМ в МР.

В **главе 2** перечислены используемые материалы и их характеристики, приведены методики получения и определения каталитической активности катализаторов, методики оценки транспортных характеристик мембранного катализатора, а также методика математического описания представленной кинетической схемы.

Следует отметить, что использован достаточный набор инструментальных методов, предназначенных для решения задач подобного типа и позволяющий говорить о достоверности представленных в диссертационной работе результатов.

В **главе 3** приведены результаты исследований, кинетического эксперимента и обсуждение полученных результатов. Полученные в данной работе результаты демонстрируют влияние неизотермичности каталитической поверхности в мембранных катализаторах на массоперенос, объясняют интенсификацию каталитического процесса в присутствии мембранного катализатора на основе современной теории кнудсеновской диффузии в неизотермических условиях.

В области разработки и изучения физико-химических и каталитических свойств полученных мембранно-каталитических систем, а также математического описания представленной кинетической схемы проведена большая работа на высоком научном уровне.

Работа написана хорошим научным языком, присутствуют лишь незначительные опечатки и неточности. Использование современных физико-

химических методов исследований, согласованность полученных результатов между собой и квалифицированный анализ экспериментальных данных указывает на **достоверность** полученных результатов и позволяет считать **обоснованными** заключения и выводы, сделанные на их основе, а также показывают, что поставленная цель работы достигнута, научная новизна результатов неоспорима.

Несмотря на общее положительное впечатление от диссертационной работы Губина Сергея Александровича, можно отметить следующие замечания:

1. В Экспериментальной части (глава 2) описана методика каталитических испытаний. Приведены формулы для определения материального баланса и конверсий исходных реагентов. Однако, в разделе отсутствует информация об методах определения основных кинетических характеристик (экспериментальных констант скорости различных стадий, эффективных энергий активации), при этом в разделе, посвященном обсуждению результатов, автор приводит и сравнивает экспериментальные и расчетные константы скорости, эффективные энергии активации.
2. Несколько замечаний по методике хроматографического анализа реактантов. Используемый хроматограф оснащен двумя колонками с разными неподвижными фазами, в качестве газа носителя использовался гелий, и аргон. Режим детектирования приведен один. Автор не указывает какой компонент на какой колонке определялся, как детектировался водород. Также не понятно: выходящий из реактора поток реакционной смеси делился на два и поступал в параллельно соединенные (?) колонки или анализ проводился сначала на одной, а затем на другой колонке? С помощью какого детектора проводился качественный и количественный анализ компонентов?
3. При разработке кинетической модели порядок по диоксиду углерода был принят за единицу. Однако автор не дает обоснование данному допущению, что вызывает некоторые сомнения в правильности выбранной модели с учетом того, что диоксид углерода участвует как в обратной реакции сдвига «водяного газа», так и в реакция Белла.
4. В диссертации утверждается об идентичности фазового и химического состава мембранного и порошкообразного катализаторов. В экспериментальной части приведены методы характеристики катализаторов (рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, оценка поровых характеристик по низкотемпературной адсорбции азота). Однако в обсуждении результатов (раздел 3.1) показаны результаты только электронной микроскопии для мембранного катализатора и приведены текстурные характеристики катализаторов (таблице 6, стр. 79). Считаю, что для доказательства фазовой и химической идентичности необходимо было показать результаты рентгенофазового (дифрактограммы) и

элементного анализом, а также микрофотографии не только мембранного катализатора, но и порошкообразного.

5. Также для более полного исследования транспортных свойств мембранного катализатора необходимо было более детально изучить основные характеристики поровой структуры (средний диаметр, удельная поверхность пор, удельный объем пор и их распределение по размерам). В зависимости от этих характеристик и термодинамических условий определяется состояние газов и механизм транспорта.

6. Известно, что носитель (подложка) не всегда является инертной матрицей, может оказывать влияние на каталитические характеристики нанесенной активной фазы и проявлять каталитические свойства. Однако в работе не рассматривается вклад подложки и значительное увеличение скорости реакции на МК связывается только с активированным массопереносом в поровой структуре карбида молибдена.

Приведенные выше замечания не снижают общей положительной оценки работы. Автореферат и имеющиеся публикации в достаточной мере отражают содержание диссертации Губина С. А. По теме диссертации опубликовано 3 работы в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных Scopus и WoS. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 7 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Диссертация Губина Сергея Александровича «Интенсификация углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором», отвечает паспорту специальности 2.6.10. Технология органических веществ в части направления исследований по п. 1 «Разработка технологий производства 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» и 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».

Диссертация Губина Сергея Александровича 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», утвержденного приказом ректора № 103 ОД от 14 сентября 2023 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), доцент, доцент кафедры физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы» (РУДН)

Шешко Татьяна Федоровна



03.12.2024

Подпись Т. Ф. Шешко заверяю:

Ученый секретарь Ученого Совета РУДН



09.12.2024

Курылев Константин Петрович

Сведения об организации

Адрес: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Макляя, д. 6

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы"

<http://www.rudn.ru>

e-mail: sheshko-tf@rudn.ru; rudn@rudn.ru

телефон: +7 (495) 955-07-66; +7 (499) 936-87-87