

ОТЗЫВ

Пешнева Бориса Владимировича, официального оппонента по диссертационной работе Губина Сергея Александровича «Интенсификация углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.10 – Технология органических веществ

Актуальность проблемы. Вопросы рационального использования сырья, ресурсо- и энергосбережения являются основными при разработке новых или модернизации существующих технологических процессов. В полной степени это относится и к химической промышленности, особенно в части разработки катализаторов, т.к. основная масса процессов органического синтеза является каталитическими. Среди множества существующих катализаторов особое место занимают мембранные катализаторы. Среди приписываемых им достоинств отмечают более высокую селективность, по сравнению со всеми стальными, что полностью соответствует условиям ресурсо- и энергосбережения.

В этой связи актуальность работы Губина С. А., посвящённой исследованию особенностей протекания химических реакций в условиях мембранного катализа не вызывает сомнений.

Научная новизна работы. В работе установлено наличие «теплого скольжения» в порах мембранного катализатора, что приводит к более активному массопереносу и обеспечивает большую эффективность мембранных катализаторов по сравнению с порошковыми, дисперсными катализаторами.

Предложена новая кинетическая схема процесса углекислотной конверсии метана, предполагающая также протекание реакций газификации углеродных депозитов.

Определены эффективные коэффициенты диффузии по метану и диоксиду углерода на мембранных катализаторах. Установлено, что эффективные

коэффициенты диффузии этих компонентов соотносятся как соотношение квадратных корней их молекулярных масс.

Показано, что при мембранном катализе углекислотная конверсия метана протекает в условиях разреженного потока, что превращает реакции в необратимые и смещает их равновесие в сторону образования продуктов.

Практическая значимость работы. В работе показано, что при поровой структуре мембранных катализаторов, обеспечивающей возникновение в порах теплового скольжения, возникают условия создания высокопроизводительных малогабаритных реакторов для проведения различных химических процессов.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных физико-химических методов анализа (рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии), согласованностью полученных экспериментальных результатов.

Диссертация изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 29 рисунков, 12 таблиц и список литературы, включающий 180 наименований.

Во введении к диссертации автором обоснована актуальность работы, сформулированы её цель и задачи. Здесь же изложены представления автора о научной новизне и практической значимости полученных результатов, охарактеризована методология исследования, указаны положения, выносимые на защиту, приведена информация о личном вкладе автора, основных публикациях по теме работы и её апробации.

Надо отметить достаточно развёрнутое обоснование работы, свидетельствующее не только о знании автором существующих проблем, но и глубокое погружение в историю вопроса.

Первая глава диссертации посвящена обзору научно-технической литературы.

В обзоре литературы автором рассмотрены четыре вопроса, имеющих непосредственное отношение к теме диссертации. А именно: вопрос мембранного катализа, явления переноса в пористых мембранах, углекислотная конверсия метана и углекислотная конверсия метана в мембранном реакторе.

Выводы, сделанные автором по итогам анализа литературы, обоснованы и в последствии использованы при выборе условий проведения эксперимента.

Необходимо отметить художественный слог автора, поэтому обзор литературы читался легко и с удовольствием. Возможно, диссертанту стоит попробовать свои силы и на ниве популяризации науки.

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальной части. Здесь дана характеристика используемым в работе материалам; приведены методики синтеза катализаторов и определения их активности; математическое описание процесса углекислотной конверсии метана и методики определения коэффициентов диффузии и массовых потоков реагентов в условиях проведения эксперимента; методики исследования катализаторов и анализа образующихся продуктов. К сожалению, не вся информация приведена в желаемом объёме. Так, в ряде случаев, автор отсылает к литературе, где эти методики описаны, а в другом просто указывает «Порошкообразный катализатор получали золь–гель методом...катализатор был получен на кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева» (стр. 62). Нужно заметить, что в этом случае, тоже стоило-бы сослаться на методику, а если она не опубликована, привести её, и уж конечно, выразить благодарность тем сотрудникам кафедры коллоидной химии, которые получали катализатор.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов.

Автором представлены характеристики использованных катализаторов, результаты кинетического эксперимента; определены транспортные характеристики мембранного катализатора (в т.ч. результаты расчётов числа Кнудсена, определённые коэффициенты диффузии); рассмотрены вопросы теплового скольжения в порах мембранного катализатора. Отдельный раздел главы посвящён анализу процесса углекислотной конверсии метана с учётом

явления теплового скольжения. Для порошкообразного и мембранного катализаторов определены константы скоростей реакций. Среди представленных здесь материалов особо хочется отметить следующую фразу (стр. 100): «Всё это противоречит некоторым публикациям, в которых авторы считали, что реакция диспропорционирования возможна при температурах ниже 740 °С. В представленном эксперименте она проявляется вплоть до 900 °С». Дело в том, что эти 740 °С «всплывают» даже при расчётах (кажется, 727 °С), а оппоненту приходилось проводить эту реакцию при 800-850 °С (возможно и при 900 °С), те результаты никуда не вошли, и вот появилось подтверждение, что ошибки не было.

Выводы по работе обоснованы и отражают основные результаты и положения диссертационной работы.

Автореферат и публикации по теме диссертационной работы (статьи, тезисы докладов на конференциях различного уровня) в полной мере отражают основные положения и содержание диссертационной работы.

Замечания по диссертации

1. Приводя методику получения катализатора автор (стр. 62) указывает: «О завершении процесса (преобразования оксида молибдена в карбид) судили по анализу хроматографических данных». Какие именно хроматографические данные свидетельствовали о завершении процесса.
2. Там же (в методической части, стр. 65): «В ходе эксперимента при стехиометрическом соотношении реагентов или при избытке окислителя мы не наблюдали отложений углерода на катализаторе». По каким показателям судили об отсутствии образования отложений углерода? Что фиксировали: изменение массы мембраны, изменение её поверхности, объёма пор? Отсутствие отложений углерода фиксировалось при всех вариантах проведения процесса?

3. В тексте диссертации (стр. 79) и в заключении к третьей главе (положение 3, стр. 106) автор пишет: «Учитывая химическую и фазовую идентичность, а также структурные особенности порошкообразного и мембранного катализаторов, было выдвинуто предположение о том, что различия в показателях процесса углекислотной конверсии метана на них достигаются за счет различных по физической сущности механизмов массопереноса, величине и направлению движущих сил массообменных процессов на этих катализаторах». Но это положение дискуссионно. Дело в том, что Данные о характеристиках катализаторов, приведённые в табл.6 стр. 79, свидетельствуют об их различиях, при этом нет информации о соотношении фаз β -Mo₂C и η -MoC в катализаторах и о размерах кристаллитов этих фаз в разных катализаторах, а всё это может оказывать влияние. Поэтому, можно только предполагать, что катализаторы сопоставимы.
4. Вывод 5 «Полученные результаты позволяют приступить к масштабированию и проектированию аппаратов для получения синтез-газа и водорода из природного газа» звучит излишне смело - на стр. 80 автор указывает на проблемы, связанные с наличием промышленных запасов CO₂, необходимых для осуществления этого процесса.
5. Автором установлено что «...коэффициенты диффузии по CH₄ и CO₂ относятся друг к другу как корень квадратный из отношения обратных молекулярных масс этих реагентов» это, по его мнению, «...указывает на возникновение кнудсеновской диффузии в поровой структуре...» катализатора. В этой связи возникает вопрос – можно-ли, опираясь на данные о молекулярных массах газов, предполагать/предсказывать возникновение кнудсеновской диффузии в пористом теле?
6. Есть замечания по оформлению диссертации. Рисунки 22, 23, 24 и последующие, стоило бы сделать крупнее. Есть дублирование информации. Например, уравнения 54, 55, 56 и 57, приведённые на стр. 96,

отличаются от уравнений 13, 14, 15 и 17, приведённых на стр. 40 и 41, только данными о тепловых эффектах реакций. Из 180 цитируемых источников, только 25 на результаты отечественных исследователей. Что, у нас такие работы практически не проводятся.

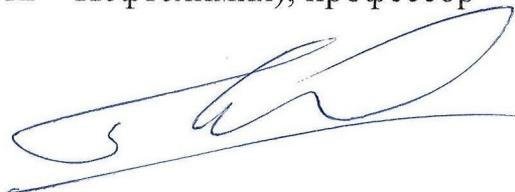
Заключение. Несмотря на сделанные замечания, общее содержание диссертации Губина Сергея Александровича «Интенсификация углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором», уровень выполнения её разделов и полученные результаты позволяют считать, что она является законченной научно-квалификационной работой и соответствует требованиям Положения о присуждении учёных степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утверждённого приказом №103ОД от 14.09.2023 (с последующими редакциями). В работе, на основании выполненных автором исследований установлена интенсификация углекислотной конверсии метана на мембранном катализаторе и установлены причины этой интенсификации, установлены эффективные коэффициенты диффузии по метану и диоксиду углерода на мембранном катализаторе, проведён полный кинетический анализ углекислотной конверсии метана в условиях мембранного катализа.

Содержание диссертационной работы и автореферата соответствует паспорту научной специальности 2.6.10 – Технология органических веществ в 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».

Считаю, что автор диссертации Губин Сергей Александрович заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.10 - Технология органических веществ.

Официальный оппонент

Профессор кафедры ХТООС РТУ МИРЭА,
д.т.н. (1.4.12 – Нефтехимия), профессор



Пешнев Борис Владимирович

Я, Пешнев Борис Владимирович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский Технологический Университет, институт
Тонких Химических Технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, ул. Малая
Пироговская, д.1

тел.: +7(499)600-8080 + 33479

e-mail: peshnev@mirea.ru; сайт <http://www.mirea.ru>

подпись Пешнева Б.В. заверяю

Первый проректор

ФГБОУ ВО РТУ МИРЭА



Н.И. Прокопов

Дата составления отзыва: 09 декабря 2024 г.