ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Тарасенко Михаила Александровича
на тему «Научно-технологические основы формирования мембранных катализаторов для процессов конверсии метана,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Одной из тенденций развития гетерогенного катализа является разработка новых каталитических систем и создание реакционных устройств для их эффективного применения. Мембранные катализаторы, объединяющие возможности мембран в воздействии на массообменные стадии каталитического акта с преимуществами гетерогенных катализаторов, а также реактора их использующие в полной мере соответствуют этой тенденции. Применение мембранного катализатора в процессе углекислотной конверсии метана позволяет решить не только экологическую проблему, связанную с утилизацией парниковых газов, но и разработать подходы к созданию компактных, производительных установок получения синтез-газа. Исходя из выше изложенного считаю выбранную диссертантом тему *актуальной*.

Целью исследования являлось выявление закономерностей протекания конверсии метана путем сопряжения углекислотной конверсии и окисления метана молекулярным кислородом в реакторе с пористым мембранным катализатором. Для достижения поставленной цели были сформулированы и последовательно решены *следующие задачи*:

1. Кинетический анализ углекислотной конверсии метана в режимах контактора, экстрактора и дистрибьютора в реакторе с пористым мембранным катализатором и выбор режима реактора для комбинированного процесса кислородно-углекислотной конверсии.

2. Получение пористого мембранного катализатора, устойчивого в условиях кислородно-углекислотной конверсии метана на основе соединений молибдена и вольфрама методом химического осаждения из парогазовых смесей карбонилов молибдена и вольфрама.

3. Исследование пористых мембранных катализаторов в процессах углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана.

4. Анализ полученных результатов и обоснование кинетической схемы кислородно-углекислотной конверсии метана.

Объектами исследования являлись синтезированные мембранные катализаторы на основе окислов молибдена и вольфрама.

Предметом исследования является процесс конверсии метана.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в том, что проведенные экспериментальные исследования конверсии метана на мембранном катализаторе позволили получить объективные энергетические оценки потерь тепла в окружающую среду, потерь тепла в сухом риформинге метана и компенсацию тепловых потерь тепла в комбинированном процессе. Так же было обнаружено явление температурной инверсии в реакторе с мембранным катализатором при переходе от процесса углекислотной конверсии метана к комбинированному процессу. Интерпретация этого явления, как следствия массопереноса и массообмена в каталитическом процессе на мембранном катализаторе может рассматриваться как развитие гипотезы об активном массопереносе тепловым скольжением в гетерогенной реакции в узких поровых каналах катализатора. Предложена кинетическая схема, основанная на окислении углеродных отложений в процессе кислородно-углекислотной конверсии, в которую вместо реакции окисления углеродных отложений на поверхности катализатора диоксидом углерода, включена реакция полного окисления углерода кислородом.

Теоретическая значимость состоит в развитии гипотезы о массопереносе в поровых каналах субмикронных размеров тепловым скольжением и применении кинетического эксперимента к каталитическому процессу в мембранном

реакторе, в котором ПМК обеспечивает активный массоперенос в поровых каналах и, таким образом, обеспечивает сопряжение эндо- и экзотермических процессов. Показано, что гипотеза об активном массопереносе хорошо объясняет особенности сопряжения таких процессов и температурную инверсию. Такое сопряжение можно рассматривать как «механизм», обеспечивающий переход из одного термодинамического состояния в другое. Управление таким переходом может стать основой для создания автотермических процессов конверсии метана и в будущем для других углеводородов.

Практическая значимость заключается в том, что установление механизма процесса и его кинетическое моделирование позволяют приступить к масштабированию процесса и конструированию реактора с мембранным катализатором.

В проведенном исследовании автор использует подход, основанный на прямом экспериментальном сопоставлении сопряжения углекислотной конверсии метана и его комбинированного вариант, что в сочетании с комплексом современных аналитических методов позволяет говорить о *высокой степени обоснованности* сделанных выводов и рекомендаций.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Конверсия метана на пористом мембранном катализаторе – это сложный гетерогенно-гомогенный процесс превращения метана в синтез-газ, в котором гетерогенные стадии (крекинг метана, газификация углеродных отложений водяным паром, диоксидом углеродом и кислородом) происходят на стенках поровых каналов, а состав синтез-газа формируется из продуктов этих стадий в гомогенной обратной реакции сдвига водяного газа. При этом массоперенос в поровых каналах определяется явлением теплового скольжения, которое возникает в пристеночном газовом слое порового канала каталитического слоя мембранного катализатора.

2. Разработана методика приготовления пористых мембранных катализаторов совместным осаждением из парогазовой смеси аргона и карбонилов молибдена и вольфрама на пористую керамическую подложку с

последующей активацией образовавшихся оксидов металлов в температурно-программируемом процессе восстановления в смеси аргона и водорода.

3. Предложена методика исследования сопряженных каталитических газохимических процессов получения синтез-газа в реакторе с пористым мембранным катализатором путем перехода от углекислотной конверсии метана к кислородно-углекислотной конверсии метана.

4. Интерпретация явлений (температурной инверсии, компенсации потерь в окружающую среду в реакции окисления углеродных отложений), установленных в процессе кислородно-углекислотной конверсии метана, основанная на гипотезе о массопереносе тепловым скольжением и массообмене через поровые каналы мембранного катализатора между смежными с ним частями реакционного пространства.

5. Обоснование кинетической схемы промежуточных стадий кислородно-углекислотной конверсии метана.

Общая характеристика диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературных источников и приложения. Материал изложен на 167 страницах печатного текста. Список литературных источников содержит 95 позиций.

Анализ содержания работы:

Во введении обосновывается актуальность исследуемой тематики, определяются цели и задачи работы, указана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также приведены сведения о степени достоверности результатов их апробации и публикации.

В первой главе автором представлен обзор научной-технической литературы. В нем, проведен анализ результатов исследований, проводимых в области разработки мембран и катализа, использующего мембранные катализаторы. Рассматривая материалы, автор отмечает, что катализ с использованием мембранных катализаторов является более эффективным по сравнению с традиционным катализом, существующие технологии позволяют

получать мембранные катализаторы. Обзор литературы написан с соблюдением общепринятой научной терминологии в достаточном объеме для формулировки обоснованных выводов.

Во второй главе приводится описание основных методик проведения исследований и анализа продуктов. Автор в достаточной степени подробности изложил методики приготовления мембранных катализаторов осаждением из газовой фазы (CDV), а также кислородо-углекислотной конверсии метана. Для последнего метода приведены математические формулы расчеты времени контакта и степени превращения исходных компонентов в процессе конверсии метана. Используемые для анализа продуктов методы хроматографического анализа с использованием хроматографа марки Кристаллюкс-4000М, рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра марки Tongda TDM-3700, электронной микроскопии с использованием микроскопа марки Quatto C и адсорбционных измерений относятся к традиционным методам исследования соответствующих объектов, проведены на современном оборудовании, что позволяет говорить в достоверности получаемых результатов анализа.

В третьей главе приведены результаты экспериментов и их обсуждение. Автором был проведен кинетический анализ режимов работы мембранного реактора в процессе конверсии метана. Это позволило получить константы прямых и обратных реакций процесса в основных режимах мембранного реактора. Показать, что, изменяя способ подачи реагентов и соотношения между ними, на мембранном катализаторе можно изменять равновесие и интенсивность в гетерогенных реакциях, протекающих в поровых каналах. На основании этих результатов был выбран режим работы реактора. Также, автором сделан анализ промежуточных стадий процесса кислородно-углекислотной конверсии метана и предложена его кинетическая схема. Проведены исследования процесса приготовления мембранных катализаторов. На их основе были получены образцы мембранных катализаторов. Их применение позволило автору установить, что в процессе кислородно-углекислотной конверсии метана получается синтез-газ с соотношением концентраций основных компонентов, близким к единице, но с

повышенным содержанием водяных паров по сравнению с его содержанием в продуктах углекислотной конверсии метана.

Результаты проведенных исследований в полном объеме нашли отражений в сделанных автором выводах.

Автореферат и приведенные публикации автора полностью отражают содержание диссертации.

Несмотря на общее положительное впечатление о работе, по ее содержанию имеются вопросы и замечания:

1. В литературном обзоре автор в минимально необходимом объеме рассмотрел материалы, относящиеся к конверсии метана с использованием мембранных катализаторов. Исходя из этого хотелось бы знать насколько широко проводились исследования процесса конверсии метана с использованием оксидов молибдена и вольфрама, а также чем обусловлен выбор этих материалов для применения в данном процессе (только ли их термической устойчивостью).

2. В методике проведения исследования конверсии метана отмечается, что ввод потоков инертного газа и кислорода осуществлялся в пермеатный поток. Не совсем понятна причина такого решения.

3. На странице 88 автор отмечает «… среди которых наиболее эффективным оказался состав с большим избытком молибдена». Не совсем понятно на основании чего был сделан такой вывод.

4. При проведении исследований, направленных на формирование барьерного слоя мембранного катализатора, автором было установлено влияние температуры процесса на динамику осаждения оксида вольфрама. Однако, хотелось бы понять каких характеристик мембранного катализатора он стремился достичь, ведь, например, увеличение массы осажденного оксида будет влиять на характеристики пористой структуры подложки.

5. В таблицах 10 и 11 автор приводит характеристики мембранного катализатора – соотношение оксидов молибдена и вольфрама, доля активного компонента, толщина каталитического слоя. Однако это характеристики,

определяющие его каталитическую составляющую, а каковы характеристики, определяющие его способность выступать в качестве мембраны.

6. На странице 123 автор пишет «Сравнение трех катализаторов показывает, что даже при одинаковом содержании кислорода в исходной смеси, равном 14,3 об.% их поведение заметно отличается». Хотелось бы понять, что является основным вкладом определяющим различия в полученных результатах. Это могут быть различия в характеристика пористого пространства (таблица 15) или, например, разная толщина каталитического слоя (таблица 14).

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают в целом положительную оценку диссертационной работы.

Соответствие диссертации научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ, в частности:

1. Общие научные основы и закономерности физико-химической технологии нефти и газа. Молекулярное строение нефти и нефтяных систем, физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем, их коллоидно-химические свойства и методы исследования.

3. Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья.

4. Подготовка продуктов переработки нефти и газа для нефтехимического синтеза.

13. Экологические аспекты переработки топлив. Разработка технических и технологических средств и способов защиты окружающей среды от вредных выбросов производств по переработке топлив, товарных нефтепродуктов и высокоэнергетических веществ.

Представленная диссертация полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, предусмотренным 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 РХТУ им. Д.И. Менделеева № 103 ОД от 14 сентября 2023 г., а ее автор, Тарасенко Михаил Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет»
институт ТХИ им. М.В. Ломоносова
кафедра ХТООС
доктор технических наук, профес Николаев А.И.

Подпись руки
УДОСТОВЕРЯ
Начальник отдела
Управления кадров

УПРАВЛЕНИЕ КАДРОВ