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 (химические науки)

Необходимость разработки компактных и энергоэффективных установок конверсии углеводородного сырья определяет значимость исследований мембранных каталитических процессов. Существенную роль при этом играют кинетические исследования, позволяющие описать процессы, протекающие в пористом мембранном катализаторе, выбрать рациональные режимы работы и обосновать масштабирование реакторов. Перспективным направлением является применение пористых мембранных катализаторов в процессах углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана с возможностью реализации автотермических режимов. Поэтому **тема диссертационной работы, направленная на установление закономерностей при сочетании эндотермической реакции углекислотной конверсии метана с экзотермическими стадиями с участием кислорода на пористом мембранном катализаторе для производства синтез-газа в маломасштабных и экологически привлекательных установках, является весьма актуальной.**

Целью исследования является экспериментальное выявление закономерностей кислородно-углекислотной 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. Проведен кинетический анализ углекислотной

конверсии метана в режимах контактора, экстрактора и дистрибьютора в реакторе с пористым мембранным катализатором для выбора наиболее подходящего режима реактора для комбинированного процесса кислородно-углекислотной конверсии. 2. Получены пористые мембранные катализаторы, устойчивый в условиях кислородно-углекислотной конверсии метана на основе соединений молибдена и вольфрама методом химического осаждения из парогазовых смесей карбонилов молибдена и вольфрама. 3. Выполнены исследования пористых мембранных катализаторов в процессах углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана. 4. Произведен анализ полученных результатов и обоснование кинетической схемы кислородно-углекислотной конверсии метана.

Научная новизна диссертационного исследования состоит в сопряжении процессов окисления метана диоксидом углерода и молекулярным кислородом на пористых мембранных катализаторах и интерпретации полученных результатов в рамках гипотезы о массопереносе тепловым скольжением в поровых каналах мембранного катализатора. Впервые эксперимент в реакторе с пористым мембранным катализатором был дополнен прямым определением тепловых затрат в процессах конверсии природного газа, что позволило получить объективные энергетические оценки потерь тепла в окружающую среду, потерь тепла в сухом риформинге метана и компенсацию тепловых потерь тепла в комбинированном кислородно-углекислотном процессе. Впервые обнаружено явление температурной инверсии в реакторе с мембранным катализатором при переходе от процесса углекислотного к комбинированному процессу. Интерпретация этого явления, как следствия массопереноса и массообмена в каталитическом процессе на пористых мембранных катализаторах 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 работы 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 мембрана 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.

Методологическую часть диссертационной работы следует оценить как высокую. Автор применяет комплекс современных экспериментальных методов исследования. Выбранный подход, предусматривающий проведение углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана в сопоставимых условиях, а также контроль состава реакционной смеси, температур по обе стороны мембранного катализатора и энергопотребления, обеспечивает объективную оценку особенностей протекания исследуемых процессов и достоверность полученных результатов.

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 работ, опубликованных автором. Общий объем работы изложен на 167 страницах и включает в себя 37 рисунков, 16 таблиц, библиографию из 95 наименований и 1 приложение.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе автором представлен литературный обзор, посвященный основным промышленным и исследовательским способам получения синтез-газа, а также областям его применения. Автором проведен системный анализ современных каталитических систем и методов их получения, обоснован выбор биметаллических Mo–W мембранных катализаторов и CVD-метода их формирования. Рассмотрение механизмов массопереноса в пористых мембранах позволяет сформировать теоретическую основу для последующего экспериментального исследования.

Во второй главе автором представлена методическая основа экспериментальной части работы, включающая получение мембранных катализаторов CVD-методом, формирование биметаллического слоя и определение его каталитической активности. Автор использует комплекс методов, позволяющих охарактеризовать морфологию, структуру, элементный состав и проницаемость образцов, а также исследовать особенности протекания химических превращений и транспорта в пористом мембранном катализаторе.

В третьей главе представлены результаты исследования процессов углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана на пористых мембранных катализаторах.

По результатам кинетического анализа основных режимов работы мембранного реактора (экстрактор, дистрибьютор, контактор) в процессе углекислотной конверсии метана был обоснован выбор наиболее подходящего и безопасного режима для последующего проведения кислородно-углекислотной конверсии метана. В работе уделено внимание приготовлению пористых мембранных катализаторов различного состава на основе молибдена и вольфрама методом совместного химического осаждения оксидов этих металлов из смесей паров карбонилов с предварительным формированием барьерного слоя на поверхности пористой трубчатой керамической подложки. Определены условия формирования барьерного слоя, исследовано влияние температуры осаждения и показано, что наиболее интенсивное формирование

слоя WO_2 происходит при 350 °C. Получены образцы, отличающиеся соотношением молибдена и вольфрама в каталитическом слое. Проведено сравнительное исследование этих образцов в процессе углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии метана, по результатам которого мембранный катализатор с избыточным содержанием вольфрама показал наибольшую устойчивость и сохранил высокую каталитическую активность после введения кислорода в систему. Отдельно исследовано влияние введение кислорода на состав реакционной смеси, температурное состояние системы и энергопотребление. Для объяснения наблюдаемых эффектов автор рассматривает взаимосвязь химических реакций, тепло- и массоперенос в поровых каналах мембранного катализатора и предлагает объяснение наблюдаемых температурных изменений с помощью механизма теплового скольжения. Таким образом, автором диссертации выполнена комплексная экспериментальная работа на лабораторном оборудовании. Результаты главы позволяют установить взаимосвязь между составом и структурой мембранного катализатора, режимом работы реактора и энергетическими характеристиками процессов углекислотной и кислородно-углекислотной конверсии. Полученные результаты и сделанные на их основе выводы характеризуются научной новизной и достоверностью, подтверждаемой комплексом экспериментальных исследований и воспроизводимостью установленных эффектов.

Автореферат диссертации и научные публикации автора в полной мере отражают основные положения диссертации. Работа производит положительное впечатление, однако по ее содержанию имеются вопросы и замечания.

Проведенный анализ диссертационного исследования М.А. Тарасенко показывает, что оно является важным вкладом в развитие химической технологии топлива и высокоэнергетических веществ, а именно в мембранно-каталитическую технологию конверсии метана. Результаты работы прошли апробацию на 6 международных и российских научных конференциях,

опубликованы в 3 статьях в рецензируемых изданиях. Диссертация выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровнях, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития химической технологии топлива и высокоэнергетических веществ, а мембранно-каталитической технологии конверсии метана. Новизна, обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и выводов не вызывают сомнений.

По диссертации могут быть сделаны следующие замечания:

1. В подразделе 1.5 диссертанту следовало более аккуратно и последовательно применять терминологию в описании режимов течения в порах. В частности, некорректным представляется следующее описание: «при уменьшении размера пор они переходят из состояния сплошности в состояние разреженности.». Можно догадаться, что переходят из состояния в состояние все-таки не поры, а газы, но при этом противопоставление сплошности (это состояние) разреженности (это параметр Кнудсена, значение которого определяет режим течения) в одном предложении непонятно. И далее по тексту следовало более аккуратно использовать терминологию: в частности, в описании Таблицы 2 говорится, что в таблице будут показаны режимы течения, а соответствующая колонка называется «состояние среды», что не вполне корректно.
2. Подробное описание гидродинамики течения по Кнудсену на страницах 49-51 является излишним для литературного обзора диссертации, так как отражает общеизвестные сведения (что, кстати, видно из того, что этот текст идет без ссылок, а первая ссылка появляется только на стр. 52, причем эта ссылка – на учебник по технологии сушки 1968 года)
3. В диссертации отсутствует список сокращений и условных обозначений. При этом некоторые необщеупотребимые сокращения

(КУКМ и УКМ) вынесены в оглавление (трижды), что весьма затрудняет чтение текста. Оппонент полагает, что диссертация бы много выиграла, если бы диссертант вовсе отказался от «УКМ» и «КУКМ», а писал бы «углекислотная конверсия метана» и кислородно-углекислотная конверсия метана» полностью, особенно если учесть, что в большинстве случаев (60 из 79 упоминаний) в диссертации используется устойчивое сочетание «УКМ и КУКМ», то есть вообще конверсия. В настоящем отзыве, в частности, эти сокращения не употребляются.

4. При оформлении диссертации и автореферата допущены опечатки и погрешности, которые могут вызвать разночтения. В частности, подраздел 2.2 и в тексте, и в оглавлении диссертации называется «Приготовление мембранных катализатор с помощью химического осаждения из газовой фазы». Другой пример – в автореферате в разделе «Апробация» перечислено 6 научных конференций, а в разделе «Публикации» указано, что конференций было 7.

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Представленная диссертация полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата 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 (химические науки).

Заместитель руководителя комплекса
по научной работе ФГБУ Национальный
исследовательский центр
«Курчатовский институт»,
доктор химических наук Мордкович Владимир Зальманович

23.09.2026

Контактные данные:
Тел.: +(499)272-23-14, доб. 371, e-mail: mordkovich@tisnum.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы: 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Центральная, д 7А,
ФГБУ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт», Курчатовский комплекс технологических исследований сверхтвердых и новых углеродных материалов (КК ТИСНУМ)

Тел. (499) 400-62-25, email: mordkovich@tisnum.ru

Подпись заместителя руководителя комплекса по научной работе д.х.н. В.З. Мордковича заверяю:

Заместитель директора -
Главный ученый секретарь
НИЦ «Курчатовский институт» О.А. Алексеева

«23» сентября 2026 г.