

Вместе со сказанным выше необходимо отметить, что на протяжении нескольких десятилетий оставались без объяснения наблюдавшиеся рядом исследователей факты, указывающие на возможность интенсификации газофазных реакций на мембранных катализаторах. Разрозненные попытки сравнения традиционного каталитического реактора и мембранного встречаются, но не во всех таких публикациях эффект интенсификации наблюдали авторы. Возможно, это связано с выбором определённого типа мембранного реактора.

В мембранном реакторе катализатор может располагаться на самой мембране (или мембрана выполнять функции катализатора) или располагаться в виде самостоятельного слоя, локализоваться в разных с мембраной частях реактора (например, размещаясь в виде стационарного слоя катализатора (порошкообразного катализатора) внутри или снаружи селективной мембраны). В каждом из этих реакторов можно осуществить несколько режимов (концепций), которые будут отличаться способом подачи в реактор реагентов и удаления из них реакционной смеси.

В работе С.А. Губина проведено исследование интенсификации реакции углекислотной конверсии в мембранном реакторе, функционирующем в различных режимах, а также проведено сравнение с реактором с неподвижным слоем и предпринята попытка теоретического обоснования наблюдаемых явлений, что несомненно относит эту работу к числу высокоактуальных, выполненных в важной для технологии органических веществ области.

Цель исследования. Определение механизмов массопереноса веществ и степени интенсификации углекислотной конверсии метана путем сравнения кинетических показателей этой реакции в реакторах с порошкообразным и мембранным катализаторами.

Научная новизна:

- Диссертант впервые получил ряд важных результатов, среди которых необходимо выделить следующие:
- Подтверждено, что в реакторе с мембранным катализатором удельная константа скорости крекинга метана на порядок превосходит эту же

константу в традиционном реакторе с порошкообразным слоем катализатора более чем в 30 раз;

- Экспериментально установлены эффективные коэффициенты диффузии по метану и диоксиду углерода на мембранном катализаторе 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. Всё это указывает на возникновение кнудсеновской диффузии в поровой структуре мембранного катализатора;

- Проведен полный кинетический анализ углекислотной конверсии и показано, что гетерогенные реакции на промежуточных стадиях 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 в этих условиях невозможны из-за отсутствия межмолекулярных столкновений.

Установлено, что в реакциях газификации углеродных отложений, образующихся в реакции крекинга, возникает конкуренция между реагентами – диоксидом углерода и водяным паром.

Теоретическая и практическая значимость работы. Показано, что для интенсификации гетерогенных газофазных реакций и для обратимых реакций, протекающих с увеличением объема продуктов, для смещения химического равновесия вплоть до полной необратимости, целесообразно создавать поровую структуру мембранных катализаторов. Предложена концепция теплового скольжения, обеспечивающего возникновение эффективного массо- и теплопереноса.

Полученные результаты позволяют приступить к масштабированию и проектированию аппаратов для получения синтез-газа и водорода из природного

газа, в том числе позволит создавать высокопроизводительные и малогабаритные реакторы для различных гетерогенных и газовых реакций.

Диссертация С.А. Губина состоит из введения, 3 глав и заключения, выполнена на 131 странице, содержит 29 рисунков, 12 таблиц и 180 ссылок на литературные источники.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования и изложена ее цель.

В **главе 1** приведен обзор литературы, который включает описание современного состояния мембранного катализа. Представлен анализ различных механизмов транспорта газов в пористых мембранах. Обоснован выбор реакции углекислотной конверсии метана в качестве исследуемой реакции в мембранном каталитическом реакторе. Дан термодинамический анализ реакции углекислотной конверсии метана и описаны применяемые катализаторы. Проанализированы работы по изучению углекислотной конверсии метана в мембранном реакторе.

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.

Глава 3 посвящена обсуждению результатов.

В **заключении** приведены выводы по диссертационной работе.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 3 печатные работы, входящие в международную реферативную базу данных Scopus и международную реферативную базу WoS. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 7 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

По диссертационной работе можно сделать следующие **замечания**.

1. Сравнение активности мембранного и порошкового катализаторов углекислотной конверсии страдает от того, что химический путь получения активного компонента для этих двух случаев разный: CVD гексакарбонила молибдена с последующей карбюризацией в первом случае и золь–гель методом из дисперсий молибденовых синей, которые синтезировали из гептомолибдата аммония смешением с аскорбиновой кислотой во втором случае. Сравнение было более корректным, если бы активный компонент получали бы одинаковым химическим путем.
2. Выбор в качестве системы сравнения для «диффузионного» режима испытания мембранного катализатора на каталитическую активность насыпного реактора с порошкообразным катализатором представляется не вполне оптимальным – более информативным было бы применение гранулированного катализатора или даже насыпного реактора с раздробленным мембранным катализатором. Типичные для порошкового слоя проблемы с передачей тепла в зону реакции могут смазывать результат и мешать корректному сравнительному анализу.

Указанные замечания не снижают ценности и значимости выполненных исследований.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат отражает содержание диссертации, актуальность темы исследования, новизну и значимость полученных результатов.

Заключение

Тема диссертационной работы, её основные научные положения, результаты и выводы полностью соответствуют паспорту специальности 2.6.10. Технология органических веществ. Автореферат соответствует структуре и содержанию диссертации.

Диссертационная работа соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-

технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом №1030Д от 14.09.2023 г. (с последующими редакциями), а её автор заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

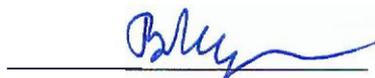
Отзыв на диссертационную работу рассмотрен и утвержден на заседании Ученого совета НИЦ «Курчатовский Институт» ТИСНУМ, протокол № 2024-11-28 от 28 ноября 2024.

Отзыв составил:

Заместитель директора

НИЦ «Курчатовский Институт» - ТИСНУМ

по научной работе, профессор, д.х.н.



Мордкович Владимир Зальманович

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский Институт»

Адрес: .108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Центральная, д. 7а

тел.: +7 (499) 272-23-13; e-mail: info@tisnum.ru

Я, Мордкович Владимир Зальманович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.



28.11.2024