

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 212.204.08 на базе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета

от «27» марта 2018 года, протокол № 25

о присуждении Кислову Василию Романовичу, гражданину Российской Федерации ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Углекислотная конверсия метана с использованием мембранных катализаторов на основе двойных карбидов» в виде рукописи по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ, химические науки, принята к защите «09» января 2018 года, протокол № 22, диссертационным советом Д 212.204.08 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Министерства образования и науки Российской Федерации (125047, Москва, Миусская площадь, д. 9, приказ о создании диссертационного совета от «22» сентября 2015 года № 1083/нк).

Соискатель Кислов Василий Романович «07» января 1991 года рождения, в 2013 году окончил Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации.

Освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации в 2017 году.

Работает в должности инженера 1 категории отдела № 658 «Специальная информационная служба» Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Министерства промышленности и торговли Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент Скудин Валерий Всеволодович, гражданин Российской Федерации, профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Серов Юрий Михайлович, гражданин Российской Федерации, профессор-консультант кафедры физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов», Москва;

кандидат химических наук Федотов Алексей Станиславович, гражданин Российской Федерации, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических нанотехнологий

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева Российской академии наук, Москва;

дали *положительные* отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет», Москва, в своем *положительном* заключении, подписанном заведующим кафедрой технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива имени А. Н. Башкирова, доктором химических наук, профессором Третьяковым Валентином Филипповичем, указала, что диссертация «Углекислотная конверсия метана с использованием мембранных катализаторов на основе двойных карбидов» соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Кислов Василий Романович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ (отзыв на диссертацию заслушан и одобрен на заседании кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива имени А.Н. Башкирова «9» февраля 2018 г., протокол № 7).

Соискатель имеет 15 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 15 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 2 работы. Основное содержание диссертационной работы и ее результаты полностью отражены в опубликованных работах общим объемом **47 страниц**. Все работы выполнены в соавторстве, личный вклад соискателя составляет не менее 80 % и заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, анализе и обсуждении полученных результатов и написании работ.

Соискателем опубликовано по теме диссертации 13 работ в материалах всероссийских и международных конференций. Монографий, патентов, депонированных рукописей не имеет.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Кислов В.Р., Скудин В.В., Адаму А. Новые биметаллические $\text{Mo}_2\text{C-WC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ мембранные катализаторы в реакции углекислотной конверсии метана // Кинетика и катализ. 2017. Том 158. № 1. С. 78–85.

2. A.V. Alexandrov, N.N. Gavrilova, V.R. Kislov, V.V. Skudin. Comparison of membrane and conventional reactors under dry methane reforming conditions // Petroleum Chemistry. 2017. Vol. 57. № 9, pp. 804–812.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов, *все положительные*. В отзывах указывается, что представляемая работа характеризуется высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии. В отзыве кандидата химических наук Большаковой Александры Николаевны, заместителя начальника лаборатории № 631 «Лаборатория металлических композиционных материалов» Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов в качестве замечаний отмечено, что из обзорной части не понятно, с чем связан выбор именно Mo_2C и WC для синтеза двойных карбидов; не

приведены данные по примесям соединений, образующимся после осаждения оксидов вольфрама и молибдена.

Отзыв доктора химических наук, профессора Брука Льва Григорьевича, заведующего кафедрой общей химической технологии Московского технологического университета содержит вопросы по причинам образующегося состава синтез-газа ниже единицы и возможности доведения его до требуемого соотношения; также в качестве замечаний указано, что не приведена кинетическая модель и нет данных, подтверждающих ее адекватность; неясно как осуществляется принудительный транспорт веществ в мембранном катализаторе и что означает размерность скорости «моль/г·ч·м²».

В отзыве кандидата химических наук Ведягина Алексея Анатольевича, заместителя директора по научной работе, заведующего лабораторией исследования наноструктурированных катализаторов и сорбентов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук в качестве замечаний отмечено, что некорректно говорить об образовании СО как продукта в реакции Белла-Будуара; неясно, каким образом определены значения удельной поверхности и объема пор барьерного слоя и как учтен вклад микрофильтрационного слоя; сопоставимы ли полученные в работе показатели с литературными данными по преимуществам использования двойных карбидов; не указано, каким методом получены данные на рисунке 3; не указано, чему соответствует параметр r_6 кинетической модели; не ясно, как определена концентрация углерода в балансе в объемных процентах; не указано участие барьерного слоя в формировании карбида, его взаимодействие с основным каталитическим слоем.

В отзыве кандидата химических наук Кузнецовой Ольги Викторовны, доцента кафедры общей и неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» отмечено, что необходимо было корректировать расчетное время контакта на изменение реакционного объема; также спрашивается, какие углеродные отложения могут образовываться в ходе процесса углекислотной конверсии метана, и проводилось ли в работе математическое моделирование структуры получаемых двойных карбидов.

В отзыве кандидата химических наук Крючкова Максима Викторовича, старшего преподавателя кафедры газохимии того же университета отмечено, что стоило дать пояснения перед использованием различных аббревиатур; также отмечено, что не ясно, проводилось ли сравнение полученных данных с результатами отечественных или зарубежных исследователей.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью, которая подтверждена значительным количеством научных публикаций в области исследований катализаторов процессов переработки углеводородных газов и позволяет оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– разработана методика совместного химического осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении смеси MoO_2 и WO_2 регулируемого состава на микрофильтрационной мембране с барьерным слоем и впервые получены мембранные катализаторы на основе $\text{Mo}_2\text{C-WC}$;

– обнаружен синергетический эффект ускорения углекислотной конверсии метана на Mo_2C - WC мембранных катализаторах, обусловленный образованием твердых растворов карбидов W и Mo ;

– предложена кинетическая модель углекислотной конверсии метана и установлены ее основные кинетические параметры при использовании мембранных катализаторов;

– установлено, что интенсификация углекислотной конверсии метана, выражающаяся в увеличении скорости и степени превращения исходных веществ при применении мембранного катализатора, обусловлена возникновением кнудсеновской диффузии в порах. Выявлено, что интенсивность процесса в мембранном реакторе может быть на 1–2 порядка выше, чем в традиционном реакторе со слоем частиц катализатора того же состава. Показана возможность осуществления углекислотной конверсии метана во внутрикинетической области при возникновении кнудсеновской диффузии в поровой структуре мембранного катализатора и сопоставлении проницаемости мембранного катализатора при изотермических условиях с данными кинетического эксперимента.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что применительно к проблематике диссертации результативно использованы методы химической кинетики и методы, применяемые при исследовании мембранных катализаторов. Доказано, что ускорение углекислотной конверсии метана обусловлено кнудсеновской диффузией, которая возникает в результате диспергирования потока газа пористой средой мембранного катализатора. При этом образующиеся продукты не препятствуют транспорту исходных реагентов, что приводит к увеличению доступной поверхности пор для исходных веществ и скорости диффузии, превосходящей скорость химической реакции.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики выражается в том, что разработан и применен метод кинетического моделирования в условиях кнудсеновского транспорта, который может быть распространен на другие реакции с принудительным транспортом реагентов через поры катализатора. Высокая эффективность углекислотной конверсии метана в присутствии мембранного катализатора на основе Mo_2C - WC обеспечивает возможность конструирования компактных реакторов на их основе с использованием предложенной кинетической модели. Определен состав мембранных катализаторов на основе Mo_2C - WC , обеспечивающий наибольшую удельную производительность в процессе углекислотной конверсии метана, а также установлено, что при синтезе мембранных катализаторов рекомендуется получать такую поровую структуру, характерный размер пор которой обеспечивает возникновение кнудсеновской диффузии в условиях той или иной реакции.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения при проведении исследований по созданию мембранных катализаторов и мембранных каталитических реакторов в таких научных и образовательных организациях, как Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук, Институт химической физики имени Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– экспериментальные результаты работы получены с использованием сертифицированного научного оборудования и стандартных методик проведения экспериментальных исследований;

– достоверность полученных результатов обеспечена использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, и подтверждена их согласованностью;

– выводы диссертации обоснованны, не вызывают сомнения и согласуются с современными представлениями об углекислотной конверсии метана с использованием мембранных катализаторов.

Личный вклад соискателя состоит в выборе и формировании направлений и постановке основных задач исследования, разработке экспериментальных подходов; получении, обработке и интерпретации экспериментальных данных, формулировании основных выводов и результатов работ по теме диссертации; подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, непротиворечивой методологической платформы, основной идейной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ в части:

п. 3 – Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья;

п. 11 – Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой получены новые и важные сведения о синтезе мембранных катализаторов на основе двойных карбидов регулируемого состава; о возможности задействования внутренней поверхности пор данных катализаторов в процессе углекислотной конверсии метана в условиях кнудсеновского режима транспорта реагентов, что является одним из факторов интенсификации процесса в целом.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от «24» сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

На заседании «27» марта 2018 года, протокол № 25, диссертационный совет принял решение присудить Кислову Василию Романовичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве «15» человек, из них «6» докторов наук по специальности и отрасли наук рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из «22» человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – «15», против присуждения учёной степени – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета

Ученый секретарь диссертационного совета



 Т. В. Бухаркина

 С. В. Вержичинская