

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор Федерального
государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего
образования «Московский технологический
университет», доктор химических наук,
профессор Прокопов Николай Иванович



« 01 » марта 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Кислова Василия Романовича
на тему «Углекислотная конверсия метана с использованием мембранных катализаторов
на основе двойных карбидов», представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 05.17.07 – химическая технология
топлива и высокоэнергетических веществ

Актуальность темы диссертационной работы.

Утилизация парниковых газов, к которых в значительных количествах содержатся метан и диоксид углерода, относится к одной из наиболее важных задач, решение которых не допускает их откладывания в «долгий ящик». Одно из возможных решений такой задачи заключается в проведении углекислой конверсии метана. В результате этой реакции образуется синтез-газ состава $H_2/CO \sim 1/1$, который может быть использован в реакциях гидроксирования алкенов, или (после смешения с дополнительными объемами водорода) в синтезах Фишера-Тропша. В этой связи, актуальность диссертационной работы Кислова Василия Романовича, посвященной разработке высокоэффективных катализаторов углекислотной конверсии метана, не вызывает сомнения.

Цель диссертационной работы.

Целью работы являлась интенсификация углекислотной конверсии метана за счёт использования в мембранном реакторе-контакторе двойных карбидов молибдена и вольфрама, катализирующих этот процесс.

Научная новизна исследования и полученных результатов.

- Автором установлено, что возникновение в порах мембранного катализатора кнудсеновской диффузии интенсифицирует процесс углекислотной конверсии метана;
- В процессе исследований впервые получены мембранные катализаторы на основе двойных карбидов молибдена и вольфрама совместным химическим осаждением при атмосферном давлении из газовой фазы оксидов молибдена и вольфрама и их последующим карбидированием;

- Выявлен синергетический эффект влияния состава мембранных катализаторов на основе двойных карбидов молибдена и вольфрама на скорость реакции углекислотной конверсии метана;

- Установлены основные кинетические параметры процесса.

Практическая значимость работы.

- Определён состав мембранного катализатора на основе двойных карбидов молибдена и вольфрама, обеспечивающий наибольшую производительность (по сравнению с результатами, полученными другими исследователями);

- Предложен способ синтеза катализатора совместным осаждением оксидов металлов из газовой фазы.

Содержание диссертационной работы и ее завершенность.

Во введении отражена актуальность проводимого исследования, сформулирована его цель и задачи, которые было необходимо решить для её достижения; дана характеристика научной новизны исследования и его практической значимости. Здесь же представлена информация об апробации работы на российских и международных конференциях и публикациях полученных результатов. Содержание введения соответствует предъявляемым требованиям, а представленная в нём информация позволяет понять цели и задачи работы.

В первой главе представлен обзор научно-технической литературы. Автором даны определения мембран; мембранных катализаторов и реакторов; сопоставлены мембранные и «традиционные» реакторы; рассмотрены вопросы транспорта реагентов в порах мембранных катализаторов. В связи с тем, что продуктом разрабатываемого процесса является синтез-газ, состоящий из CO и H₂, отдельный раздел обзора литературы посвящён способам получения такого синтез-газа (включая углекислотную конверсию метана). Логичным продолжением обзора литературы является и его следующий раздел, в котором рассмотрены методы получения катализаторов для углекислотной конверсии метана. Здесь же дана информация о моделировании кинетики изучаемого процесса. Выводы, сделанные по результатам обзора литературы, позволили автору определить задачи, решение которых было необходимо для достижения поставленной цели.

Во второй главе представлена информация о материалах и реактивах, использованных в работе; методике приготовления катализаторов; тестировании их активности; методиках определения физико-химических характеристик катализаторов и получаемых продуктов; методике выполнения кинетических расчётов. Использование автором сырья и реактивов, соответствующих ГОСТ или ТУ, современного аналитического оборудования (хроматограф «Кристаллюкс-4000М», дифрактометр «D/MAX 2500», микронзондового комплекса на базе растрового электронного микроскопа «JSM-6408LV», анализатора удельной поверхности и пористости Gemini VII 2390t, цифрового мультиметра IEK Professional MY62) и программного обеспечения (программа UNISYS) позволяют говорить о достоверности представленных в диссертации результатов.

В третьей главе дано подробное описание исследований получения катализаторов углекислотной конверсии метана совместным осаждением оксидов молибдена и вольфрама из газовой фазы и их последующем карбидировании. Автором сформулированы требования, предъявляемые к мембранным катализаторам; рассмотрены реакции, протекание которых возможно при разложении карбониллов металлов; изучено распределение оксидов металлов, образующихся при разложении карбониллов, по подложке (проникновение в пористое пространство подложки). Автором установлено, что оксиды молибдена и вольфрама проникают в подложку на разную глубину, что затрудняет формирование активного каталитического слоя заданного состава. В этой связи им было предложено предварительно на поверхности подложки формировать барьерный слой, и только после этого производить осаждение активного компонента. Такой подход заслуживает внимания и может быть использован и при синтезе «традиционных» катализаторов. В этой же главе указаны условия карбидирования осаждённых оксидов и представлены характеристики (фазовый состав, содержание активного компонента, удельная поверхность, объём пор каталитического слоя и преобладающий размер пор) полученных катализаторов. К сожалению, автором нигде не указано, как им были определены условия карбидирования осаждённых оксидных катализаторов, и что произойдёт, если карбидирование проводить в другом режиме.

В четвёртой главе рассмотрены вопросы углекислотной конверсии метана на мембранных карбидных катализаторах. Представлена информация о влиянии времени контактирования (при температуре процесса 850 °С) на состав образующихся продуктов; проведено сравнение «традиционного каталитического» реактора с реактором с мембранным катализатором и показано преимущество последнего; приведены результаты моделирования кинетики процесса углекислотной конверсии метана в «традиционном каталитическом» реакторе и в реакторе с мембранным катализатором. В этой же главе приведены результаты расчёта плотности потока в пористом пространстве мембранного катализатора, что позволило автору говорить о наличии в системе явления кнудсеновской диффузии. Здесь же рассмотрены вопросы влияния состава катализатора на эффективность его работы и вопросы стабильности работы катализатора. В этой связи особо следует отметить установленный автором синергетический эффект влияния состава катализатора на конверсию метана. Отдельный раздел главы посвящён сравнению характеристик, разработанных в процессе выполнения работы катализаторов углекислотной конверсии метана, с характеристиками катализаторов, достигнутых другими авторами, и опубликованных в различных изданиях. Показано, что каталитическая активность полученного в данной работе катализатора проявляется даже при больших значениях объёмной скорости подачи исходных веществ в расчёте на массу каталитического слоя). Как следствие, для него характерна более высокая удельная производительность чем у катализаторов, разработанных другими исследователями.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций.

Достоверность полученных автором результатов обусловлена использованием современных физико-химических методов исследования, согласованностью полученных результатов между собой. Выводы, сделанные по диссертации, закономерны и обоснованы.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты, полученные в процессе выполнения диссертационной работы, и сделанные на их основании выводы, могут использоваться при проведении исследований по созданию мембранных катализаторов и мембранных каталитических реакторов. С результатами исследований следует ознакомить ФГБУ науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, ФГБУ науки Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, ФГБУ науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ФГБУ науки Институт проблем переработки углеводородов РАН, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»

Замечания и рекомендации по работе:

1. В работе автор неоднократно сравнивает фазовый состав катализаторов после осаждения оксидов из газовой фазы и проведения каталитических экспериментов. Однако, между этими стадиями была процедура карбидирования. Поэтому трудно установить, с чем связано наличие оксидов молибдена в «конечном» катализаторе – с его не полным восстановлением в процессе карбидирования, или с частичным окислением карбидов диоксидом углерода и водой. Следовало бы привести дифрактограммы катализаторов и после карбидирования.
2. Проводя моделирование кинетики процесса углекислотной конверсии метана, автор, в числе прочих, рассматривает и реакцию диспропорционирования монооксида углерода. Между тем эта реакция термодинамически возможна до температуры ~ 730 °С, в то время как эксперименты проводились при 850 °С. Как изменится кинетическая модель, полученная автором, если исключить возможность протекания указанной реакции?
3. В работе автор неоднократно указывает, что углекислотной конверсии метана сопутствуют реакции образования углерода. Образование углерода должно сопровождаться его накоплением, и, как следствие, снижением проницаемости мембраны и снижением её производительности. Как это согласуется с тем, что на протяжении 45 часов не было зафиксировано снижения активности катализатора?
4. Процессы получения синтез-газа, чтобы избежать его последующего компремирования при дальнейшем использовании, проводят при повышенных давлениях. Как повышение давления скажется на эффективность работы предлагаемых катализаторов.
5. К числу замечаний по работе следует отнести крайне неудачный выбор автора единиц измерения при представлении материального баланса. Так, например, в табл. 16 (стр. 91), концентрация твёрдого углерода дана в % объёмных. Также следует отметить достаточно большое количество использования «сленга» (например: «...удельная константа скорости по

СН₄...» таблица 26, стр. 114. Скорости чего?) и опечаток («...схема работы реактора представлена на рисунок 4...» стр. 12)

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не умаляют впечатления от рассматриваемой диссертации, как о законченной работе, выполненной на современном научно-техническом уровне.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.

Основные положения диссертации отражены в опубликованных работах. Непосредственно по теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 8 публикаций в журналах и сборниках научных трудов, индексируемых в РИНЦ, из которых 2 работы опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание диссертации и достигнутые результаты.

По тематике исследования, методам, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ в пунктах:

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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Кислова Василия Романовича на тему «Углекислотная конверсия метана с использованием мембранных катализаторов на основе двойных карбидов» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную самостоятельно на высоком научном уровне, на актуальную тему, в которой получены новые и важные сведения о методах получения гетерогенных катализаторов газофазным осаждением оксидов металлов на поверхность корундовой микрофильтрационной мембраны и использования указанных катализаторов в процессе углекислотной конверсии метана.

Соискатель продемонстрировал умение проводить качественное исследование процессов синтеза гетерогенных катализаторов и их тестирования, а также знание и умение использовать расчетные методы.

Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

Диссертация Кислова Василия Романовича на тему «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 ее автор Кислов Василий Романович **заслуживает** присуждения степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Отзыв обсужден на заседании кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива имени Башкирова А.Н. Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский технологический университет» 9 февраля 2018 г., протокол №7.

профессор, доктор химических наук, заведующий
кафедрой технологии нефтехимического синтеза
и искусственного жидкого топлива имени
А.Н. Башкирова Федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Московский технологический университет»
при Министерстве образования и науки
Российской Федерации



Третьяков Валентин Филиппович

« 1 » марта 2018 г.

Почтовый адрес: 119571, г. Москва, проспект Вернадского, д. 86.

ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»

Тел.: +7(495)246-05-55, **факс:** +7(499)600-83-00

E-mail: mirea@mirea.ru

Третьяков В.Ф.: +7(495)246-05-55 доб. 413, tretjakov@ips.ac.ru

Пешнев Б.В.: +7(985)331-56-43, peshnev@mitht.ru