

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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.

Углекислотная конверсия метана является **актуальной** проблемой современного катализа, выступая важнейшим звеном в системе переработки метана и диоксида углерода с целью получения синтез – газа, который может быть использован для получения моторных топлив и ценных олефинов. Не менее значимой в современных реалиях остаётся утилизация углекислого газа в ценные химические продукты. Однако практическое использование УКМ затрудняется эндотермичностью и термодинамическими ограничениями процесса. Кроме того процесс значительно осложняется образованием углеродных отложений. Перспективы промышленной реализации углекислотной конверсии метана возрастают с применением новых эффективных реакторов позволяющих уменьшить диффузионное торможение процесса и оказать влияние на термодинамические ограничения. В качестве такого устройства Кислов В.Р. предлагает применять мембранный реактор, который объединяет возможности мембран в воздействии на массообменные стадии каталитического процесса с преимуществами гетерогенных катализаторов. В качестве мембранных катализаторов им предлагается использовать весьма перспективные бинарные системы на основе карбидов молибдена и вольфрама которые наносятся на пористую подложку и, при работе обеспечивают высокую производительность и стойкость к зауглероживанию.

Цель данной работы – интенсификация процесса углекислотной конверсии метана при использовании мембранного реактора-контактора и мембранных катализаторов на основе двойных карбидов Mo_2C-WC .

Для достижения поставленной цели автором было необходимо решить ряд **задач**:

- определить условия получения МК на основе оксидов Mo и W как прекурсоров карбидов заданного состава, управляя глубиной распределения активного компонента и толщиной каталитического слоя в процессе химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод), с последующим температурно-программируемым карбидированием (ТПК);
- установить поровые характеристики МК на основе двойных карбидов;
- определить механизм массопереноса веществ через поровую структуру мембранного катализатора при проведении УКМ в режиме проточного контактора в мембранном реакторе.
- провести кинетический эксперимент в реакторах со стационарным слоем катализатора и мембранным катализатором в мембранном реакторе;
- определить кинетическую модель процесса УКМ при использовании МК на основе двойных карбидов и ее параметры для ее применения при количественном сравнении свойств различных образцов катализатора и условий проведения УКМ.

Научная новизна работы не вызывает сомнений, и заключается в следующем: при количественном сопоставлении реактора с МК и традиционного каталитического реактора выявлено, что в мембранном реакторе значение удельной константы скорости на порядок выше. Данное обстоятельство обусловлено достижением внутрикинетического режима – наиболее выгодной области для гетерогенно-каталитического процесса углекислотной конверсии метана; Автором установлено, что интенсификация углекислотной конверсии метана при применении МК обусловлена возникновением кнудсеновской диффузии в порах, которая приводит к увеличению скорости и степени превращения исходных веществ. Таким образом, интенсивность процесса в мембранном реакторе может быть на 1–2 порядка выше, чем в традиционном реакторе со слоем частиц катализатора; Диссертантом впервые получены МК на основе двойных карбидов молибдена и вольфрама регулируемого состава путем создания барьерного слоя совместным химическим осаждением из газовой фазы

MoO₂ и WO₂ при атмосферном давлении; обнаружен синергетический эффект ускорения реакции УКМ на молибден-вольфрамовых мембранных катализаторах, обусловленный образованием твердых растворов карбидов W и Mo и проявляющийся в увеличении активности МК с двойными карбидами в сравнении с индивидуальными. При этом МК с барьерным слоем MoO₂ проявляют большую удельную активность по сравнению с образцами с немодифицированной мембраной, т.к. в первом случае образование твердых растворов происходит полнее. В ходе кинетического эксперимента и анализа установлены основные кинетические параметры процесса УКМ. Вид кинетической модели показал, что скорость углекислотной конверсии метана описывается общей системой дифференциальных уравнений как для образцов с двойными, так и индивидуальными карбидами. Анализ модели показал, что CO и H₂ образуются не в результате прямого взаимодействия метана и углекислоты, а вследствие каталитического разложения метана с последующими реакциями Белла-Будуара, взаимодействия H₂ с исходным CO₂, и реакцией газификации углерода, приводящей к образованию целевых продуктов. Последнее взаимодействие наиболее заметно ускоряется катализатором.

Практическая значимость работы

Установлено, что наибольшую удельную производительность (~ 24500 мл·ч⁻¹·гкат⁻¹) обеспечивает катализатор с соотношением Mo₂C/WC ~ 85/15 масс.%. Высокая эффективность УКМ в присутствии МК предполагает конструирование пилотных образцов реакторов на их основе с использованием предложенной кинетической модели.

Применение метода кинетического моделирования в условиях кнудсеновского транспорта может быть распространено на другие реакции с принудительным транспортом реагентов через поры катализатора. Способ синтеза катализаторов на основе совместно-осажденных оксидов может оказаться эффективным при создании традиционных катализаторов.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в работе, **обоснованы** результатами большого количества физико-химических ме-

тодов исследования. Статистическая значимость результатов подтверждена многократным повторением измерений.

Диссертационная работа изложена на 135 страницах, включает 35 рисунка, 29 таблиц, 148 ссылок в списке литературы.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели диссертационной работы. Показаны также научная новизна и практическая значимость работы.

В **литературном обзоре** приведены общие сведения о промышленных и перспективных способах получения и области применения синтез-газа. Приведены преимущества использования мембранно-каталитических реакторов. Дан анализ катализаторов углекислотной конверсии метана, способов их получения. Выявлены преимущества использования двойных карбидов в УКМ. Обоснован выбор CVD – метода как перспективного способа получения каталитических систем. Описаны различные способы транспорта газа в поровой среде и примеры кинетического моделирования процесса УКМ.

Во **второй главе** приведены характеристики материалов, использованных в работе, методики синтеза МК на основе двойных карбидов, а также изучение структуры и определение проницаемости катализаторов. Приведено описание проведения каталитических экспериментов и анализа продуктов реакции.

В **третьей главе** описан использованный автором способ приготовления мембранных катализаторов методом совместного осаждения из газовой фазы.

В **четвертой главе** рассмотрена углекислотная конверсия метана на мембранных молибден и вольфрам карбидных катализаторах. Проведено сравнение традиционного каталитического реактора и реактора с мембранным катализатором. Рассчитан материальный баланс углекислотной конверсии метана. Проведено сравнение кинетического эксперимента в традиционном и мембранном реакторах. Проведено кинетическое моделирование процесса УКМ в традиционном и мембранном реакторах. Установлено влияние состава мембранных катализаторов на показатели УКМ. Проведено сравнение характеристик УКМ по-

лученных в работе мембранных катализаторов с показателями традиционных катализаторов по имеющимся литературным данным.

Использование реактора с мембранным катализатором позволяет проводить процесс УКМ преимущественно в порах МК и способствует ускорению процесса. Полученные результаты подтверждены расчетно-экспериментальными данными при сравнении с традиционным реактором. В.Р. Кисловым показано, что применение мембранных катализаторов на основе двойных карбидов $\text{Mo}_2\text{C}-\text{WC}$ позволяет существенно повысить активность катализаторов в процессе УКМ при сохранении стабильности работы за счет образования твердых растворов между карбидами. По результатам работы диссертант делает вполне обоснованный вывод о том, что интенсификация УКМ в реакторе с мембранным катализатором определяется двумя факторами: устройством реактора, а также химическим составом и транспортными характеристиками пористой структуры его каталитического слоя.

Количественно сопоставив протекание процесса УКМ в мембранно-каталитическом реакторе и в традиционном каталитическом реакторе диссертант показал, что в мембранном реакторе значение удельной константы скорости на порядок выше. Применение метода кинетического эксперимента в УКМ и определение транспортных характеристик мембранного катализатора позволило автору объяснить интенсификацию процесса УКМ при изменении устройства катализатора. Ускорение процесса УКМ обусловлено кнудсеновской диффузией, которая возникает в результате диспергирования потока газа пористой средой МК, приводит к увеличению доступной поверхности пор для исходных веществ и обеспечивает высокую скорость диффузии. В.Р. Кислов установил высокую каталитическую активность бинарных карбидных МК в результате образования твердых растворов между карбидами. Активность катализаторов зависит от состава двойных карбидов, при этом максимальное значение активности наблюдается при избытке карбида молибдена. Стабильность этих катализаторов была подтверждена постоянством их активности после 45 ч испытаний. Использование диссертантом метода кинетического моделирования позволило ему проанализировать вклад каждого конкретного взаимодействия в процессе

УКМ и его ускорение при изменении температуры УКМ и состава мембранных катализаторов, что необходимо при проектировании пилотных и промышленных каталитических мембранных реакторов. Анализ модели показал, что CO и H₂ образуются вследствие каталитического разложения метана с последующими реакциями Белла-Будуара, взаимодействия H₂ с исходным CO₂, и реакцией газификации углерода, приводящими к образованию целевых продуктов. Разработана методика совместного химического осаждения из газовой фазы оксидов молибдена и вольфрама при атмосферном давлении, основанная на использовании барьерного слоя MoO₂, который обеспечивает образование смешанных оксидов с заданными составом, толщиной и глубиной распределения. Изменение состава паров карбониллов в CVD-процессе, позволяет варьировать соотношение активных компонентов в получаемом мембранном катализаторе. Возможность управлять размером пор, их объемом и удельной поверхностью каталитического слоя можно рассматривать как одно из достоинств метода химического осаждения из газовой фазы при синтезе

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

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

№ 3 – Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья;

№ 11 – Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов.

При ознакомлении с материалом диссертации и автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1, На стр. 63 автор объясняет причины, по которым определение образовавшихся паров воды и свободного углерода было расчетным. Однако, вероятно воду .после реактора можно было или адсорбировать или вымораживать и

затем определять по привесу. Что касается свободного углерода, то при температурах процесса, все возможные в нем реакции частично переходят в газовую фазу так как катализатор генерирует активные частицы, в том числе и активный углерод, в газовую фазу и вклад этой составляющей, в основном, определяется активностью катализатора и, вероятно, при составлении материального баланса необходимо учитывать весь образовавшийся углерод.

2. В диссертации не приведены эталонные хроматограммы реагентов и продуктов, не указаны коэффициенты чувствительности.

3. Барьерный слой формируется до глубины 20 мкм, (стр 78) также как как и катализатор (рис 19), однако при нанесении на барьерный слой катализатора оксид молибдена проникал в подложку на глубину до 40 мкм. (рис23)почему?

4. Согласно данным табл.11 после нанесения оксидов на мембраны с барьерным слоем для катализаторов КВР-11 и КВР -13 содержание оксида молибдена становится меньше, чем в исходной смеси, не смотря на то, что барьерный слой состоит из оксида молибдена и содержание оксида молибдена в поверхностном слое должно возрасти.

5. Автор предполагает (стр 97), что часть водорода метана не переходит в состав воды и остается в составе твердого углерода. Возникает вопрос – в каком виде? Это адсорбированный водород или диссоциация метана частично идет до радикалов C_nH_x которые затем полимеризуются, но температуры высокие и процесс должен идти до образования свободного углерода?

6. Реализация в порах мембранного катализатора кнудсеновского механизма массопереноса вполне возможна, однако тогда возникает вопрос – кинетической, внутри диффузионной или смешанной области протекает процесс и, кроме того как оценивалось влияние наиболее трудно удаляемых из объема пор паров воды на скорость диффузии реагентов ?

7. Автор указывает (стр107) на наличие градиента температур между поверхностью и поровой средой, однако нигде не указано какова величина этого градиента и как он измерялся.

7. Автор установил наличие синергетического эффекта при использовании двойных карбидов молибдена и вольфрама и объясняет его появление образо-

ванием твердого раствора карбидов молибдена и вольфрама и вероятно так оно и есть, однако хотелось бы получить объяснение почему добавки 13-17 масс % карбида вольфрама значительно увеличивают каталитическую активность. Образуется новый каталитический центр с меньшей энергией активации?

8. Предположение автора о том, что в процессе УКМ принимает участие карбидный углерод из решетки карбида молибдена ничем не подтверждается, это корректно можно сделать только с помощью меченого углерода, а образование в процессе каталитической реакции некоторого количества оксида молибдена связано с взаимодействием карбидного углерода с атомарным кислородом.

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

Соискатель продемонстрировал умение проводить качественные исследования, 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

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


Диссертация является завершенной научно-исследовательской работой, основные результаты которой опубликованы в ведущих научных журналах. Автореферат и опубликованные работы правильно и полно отражают содержание диссертационной работы. Диссертация «УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ КАРБИДОВ»

отвечает требованиям п.9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013г. №842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Кислов Василий Романович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 – химическая технология топлив и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент

Доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), профессор – консультант кафедры физической и коллоидной химии, Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов»,

ФГАОУ ВО РУДН.



Серов Юрий Михайлович

e-mail: [servo yum@ pfur.ru](mailto:servo yum@pfur.ru)

06.03.2018г.

телефон: +7-910-91ë1-22-23

Подпись Ю.М. Серова удостоверяю

Ученый секретарь Ученого совета РУДН

Д. ф-м. наук профессор



В.М. Савчин

Почтовый адрес организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов»

117ë198, ул. Миклухо-Маклая, д.6

Тел: +7(495) 434-53-00

Факс: +7(495) 433-95-88

Адрес сайта:

<http://www.rudn.ru>

n.kirabaev@rudn.ru

Дата: