

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.

Одной из проблем нефтехимии является разработка процессов, направленных на получение важных полупродуктов, таких как синтез-газ из органического ископаемого сырья (метан). Синтез-газ необходим в основном органическом синтезе (синтез Фишера-Тропша, процессы гидрирования, оксосинтез и др.). Несомненная актуальность процесса углекислотной конверсии метана заключается в получении синтез-газа состава ($H_2/CO = 1/1$), который не требует дополнительных затрат на корректировку состава и может напрямую использоваться при получении жидких синтетических топлив. Однако практическое использование углекислотной конверсии метана затрудняется термодинамическими ограничениями и значительным внутридиффузионным торможением в зерне катализатора. Перспективы промышленной реализации углекислотной конверсии повышаются с поиском новых эффективных устройств, позволяющих уменьшить диффузионное торможение процесса и оказывать влияние на термодинамические ограничения. Поэтому в работе предлагается реактор, использующий мембранный катализатор. Использование в качестве активного компонента мембранных катализаторов двойных карбидов молибдена и вольфрама позволяет повысить стабильность и активность катализаторов в углекислотной конверсии метана.

Поэтому актуальность диссертационной работы Кислова Василия Романовича, посвященной разработке и применению высокоэффективных мембранных катализаторов углекислотной конверсии метана, не вызывает сомнения.

Цель диссертационной работы.

Цель работы заключается в исследовании возможности интенсификации процесса углекислотной конверсии метана при использовании мембранных катализаторов с активным компонентом в виде двойных карбидов молибдена и вольфрама.

Научная новизна исследования и полученных результатов.

В качестве новых научных результатов диссертантом выдвинуты следующие положения:

- впервые получены мембранные катализаторы на основе двойных карбидов молибдена и вольфрама регулируемого состава путем совместного химического осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении оксидов молибдена и вольфрама и последующего температурно-программируемого карбидирования.

- установлено, что интенсификация углекислотной конверсии метана при применении мембранного катализатора обусловлена возникновением кнудсеновской диффузии в порах, которая приводит к увеличению скорости и степени превращения исходных веществ;

- обнаружен синергетический эффект ускорения реакции УКМ на молибден-вольфрамовых мембранных катализаторах, обусловленный образованием твердых растворов карбидов W и Mo;

- установлены основные кинетические параметры процесса углекислотной конверсии метана;

В целом, результаты, полученные автором, являются новыми научными знаниями, лежащими на стыке гетерогенного катализа и мембранных технологий и обосновывающие ряд достоинств мембранного катализа.

Практическая значимость работы.

- установлен состав мембранных катализаторов на основе двойных карбидов, обеспечивающий наибольшую удельную производительность в углекислотной конверсии метана при сравнении с разработками других исследователей;

- высокая эффективность применения мембранных катализаторов предполагает возможность конструирования компактных пилотных образцов реакторов на их основе с использованием предложенной кинетической модели для малотоннажного производства;

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

Содержание диссертационной работы и ее завершенность.

Во введении отражена актуальность проводимого исследования, изложены цель и задачи, которые было необходимо решить для её достижения; дана характеристика научной новизны работы и ее практическая значимость. Представлена информация об апробации работы на всероссийских 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 приведен обзор литературы, в котором описаны основные промышленные и перспективные способы получения и области применения синтез-газа. Приведены преимущества использования мембранных реакторов и мембранных катализаторов. Изложен достаточно полный анализ разрабатываемых катализаторов углекислотной конверсии метана, способов их получения. Выявлены преимущества использования двойных карбидов в углекислотной конверсии метана. Обоснован выбор CVD-метода как перспективного способа получения каталитических систем. Описаны различные механизмы транспорта газов в порошковой среде и примеры кинетического моделирования процесса углекислотной конверсии метана. Выводы по результатам обзора литературы, позволили автору определить задачи, решение которых было необходимо для достижения поставленной цели.

Во второй главе представлена информация о характеристиках материалов, используемых в работе; методиках синтеза мембранных катализаторов на основе двойных карбидов, а также изучения структуры и определения проницаемости катализаторов. Приведено описание проведения кинетических экспериментов и анализа продуктов реакции. Использование автором сырья, реактивов в соответствии с ГОСТ, современного аналитического оборудова-

ния, обеспечивающего высокую точность измерений и задаваемых параметров, позволяют говорить о достоверности представленных в диссертационной работе результатов.

В третьей главе дано подробное описание получения образцов катализаторов углекислотной конверсии метана в ходе совместного осаждения оксидов молибдена и вольфрама из газовой фазы и их последующего температурно-программируемого карбидирования. Заслуживают внимания сформулированные требования, предъявляемые к мембранным катализаторам. Рассмотрены возможные реакции, протекающие при разложении карбониллов молибдена и вольфрама. Изучено распределение оксидов металлов, образующихся при разложении карбониллов по подложке (проникновение в поры подложки). 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. Данный подход может быть использован и при синтезе традиционных катализаторов. После проведения стадии активации катализаторов (карбидирования осаждённых оксидов) приведены характеристики полученных образцов.

В четвертой главе представлены результаты кинетического эксперимента, основанного на материальном балансе углекислотной конверсии метана с составлением кинетической модели процесса. Приведены результаты моделирования кинетики процесса углекислотной конверсии метана в традиционном каталитическом реакторе и реакторе с мембранным катализатором. По результатам расчета проницаемости индивидуальных газов и числа Кнудсена сделан вывод о возникновении кнудсеновской диффузии в порах мембранного катализатора. Как второй способ интенсификации процесса рассмотрен вопрос влияния состава катализатора на эффективность его работы и вопросы стабильности работы катализатора в зависимости от времени. В данном подразделе следует отметить установленный неаддитивный синергетический эффект при использовании различных комбинаций двойных карбидов. Отдельный раздел четвертой главы связан со сравнением характеристик образцов, разработанных в процессе выполнения работы, с характеристиками катализаторов, достигнутых другими исследователями. Каталитическая активность полученного в данной работе катализатора проявляется даже при больших значениях объемной скорости подачи исходных веществ в расчете на массу каталитического слоя. Поэтому для него характерна более высокая удельная производительность, чем у катализаторов, разработанных другими исследователями.

Работа базируется на достаточном числе исходных данных, примеров и расчетов. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

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

С результатами исследований следует ознакомить ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», ФГБУ науки Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,

ФГБУ науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Замечания и рекомендации по работе:

При анализе содержания диссертации определены следующие замечания:

- 1) Специфичность состава и строения полученного мембранного катализатора приводит к неаддитивному возрастанию каталитической активности, что определенно является достижением работы. Но описанные особенности механизма протекания реакции являются давно известным фактом, на который следовало сослаться, а не представлять как собственную научную новизну;
- 2) Замечание к материальному балансу. Понятие концентрации применимо к гомофазным компонентам, потому как характеризует количественный состав раствора или смеси. Газы, твёрдые вещества и жидкости по определению в одной фазе существовать не могут и потому общие единицы измерения к ним неприменимы. Соотношение продуктовых компонентов было бы правильнее выразить в мольных %, так как данная величина является абсолютной по отношению ко всем агрегатным состояниям вещества;
- 3) Замечание к разделу «Расчет плотности потока». Методику расчёта следует представлять в соответствующем разделе, а не приводить в результатах и обсуждениях;
- 4) Нет единообразия в подписях к осям графиков. Для физико-химических величин существуют буквенные обозначения. Все необходимые пояснения пишутся словами в подписи к рисунку. Где-то автором это соблюдается, но чаще всего нет.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер, не затрагивают существа работы 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 статей 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:

№ 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Кислова Василия Романовича на тему «Углекислотная конверсия метана с использованием мембранных катализаторов на основе двойных карбидов» представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную самостоятельно на вы-

соком научном уровне, на актуальную тему, в которой получены новые и важные сведения о способе приготовления мембранных катализаторов на основе двойных карбидов регулируемого состава в процессе химического осаждения из газовой фазы путем создания барьерного слоя из оксида молибдена; возможности интенсификации процесса углекислотной конверсии метана при изменении состава двойных карбидов и возникновении кнудсеновской диффузии в порах, которая приводит к увеличению скорости и степени превращения исходных веществ.

Соискатель продемонстрировал умение проводить качественное исследование структуры мембранных катализаторов и их испытание, проводить кинетические исследования с использованием полученных образцов мембранных катализаторов, 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.

Ведущий научный сотрудник
Лаборатории каталитических нанотехнологий
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Ордена Трудового
Красного Знамени Института
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук (ИНХС РАН),
кандидат химических наук



Федотов Алексей Станиславович
«27» февраля 2018 г.

Подпись Федотова Алексея Станиславовича
удостоверяю, ученый секретарь ИНХС РАН,
кандидат химических наук



Калашникова Ирина Сергеевна
М.П.(гербовая)

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29, корп. 4

тел/факс: +7(495)954-42-75; E-mail организации и оппонента: tips@ips.ac.ru, alexey.fedotov@ips.ac.ru