

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Конищевой Маргариты Вячеславовны на тему «Избирательное метанирование СО в присутствии CO₂ на нанесенных Fe-, Co- и Ni/CeO₂ катализаторах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

Актуальность темы диссертации

В последнее десятилетие активно разрабатываются низкотемпературные топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ), обладающие высоким КПД превращения химической энергии топлива в электрическую. Энергоустановки на их основе мощностью до 100 кВт могут использоваться на транспорте и для обеспечения потребностей в электроэнергии удаленных районов. Перспективность использования таких установок объясняется возможностью обеспечения топливом из разных источников. В частности, в качестве топлива для ПОМТЭ обычно используется газовая смесь с высоким содержанием водорода, которая получается в процессе паровой или воздушной конверсии углеводородов или кислородсодержащих соединений (метанола, диметилового эфира, диметоксиметана) и последующей реакции паровой конверсии CO. Топливная смесь наряду с водородом содержит ~ 20 об.% CO₂, ~ 10 об.% H₂ и 0.5–2 об.% CO.Monoоксид углерода является ядом для анода топливного элемента и его концентрация должна быть снижена до менее чем 10⁻³ об.% (10 ppm).

Разработка эффективного каталитического процесса избирательного метанирования CO в водородсодержащей смеси в присутствии CO₂ позволит решить актуальную проблему глубокой очистки топливных водородсодержащих газов без введения дополнительных реагентов в газовую смесь. Наряду с разработкой эффективной дешевой каталитической системы, не содержащей благородные металлы, важным является выбор типа реактора и оптимальных режимов реализации процесса.

Решению этих наиболее актуальных проблем глубокой очистки топливных газов от CO посвящена диссертационная работа Конищевой М.В. «Избирательное метанирование CO в присутствии CO₂ на нанесенных Fe-, Co- и Ni/CeO₂ катализаторах».

Структура диссертационной работы

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Материал изложен на 114 машинописных страницах, содержит 25 рисунков, 6 таблиц, список использованной

литературы из 168 наименований и 5 приложений. Каждая глава диссертации заканчивается краткими итоговыми заключениями.

Во **введении** подробно и убедительно обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, отмечена новизна работы, охарактеризована достоверность полученных результатов и их практическая и научная значимость, приведены положения, выносимые на защиту, перечислены конференции, где работа прошла апробацию, количество статей, в которых представлены результаты диссертации, приведены данные о личном вкладе соискателя и дано краткое описание диссертации.

В первой главе (литературный обзор) проведен анализ способов очистки реформата от СО и рассмотрено современное состояние исследований в области разработки каталитических систем и условий проведения реакции избирательного метанования СО в реформате. Детально проанализировано влияние способа приготовления, природы носителя и добавок на свойства каталитических систем на основе металлов платиновой группы и металлов триады железа. Рассмотрены преимущества структурированных блочных катализаторов для создания конструкции компактной системы каталитической очистки реформата от СО. Изложены существующие представления о механизме каталитических реакций метанования оксидов углерода.

Критический анализ литературных данных позволил соискателю чётко сформулировать цели исследования, новые научные задачи, нашедшие решение в диссертации.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальной части диссертационной работы: приведены методики проведения каталитических экспериментов, приготовления катализаторов и физико-химические методы исследования образцов (РФА, ПЭМВР, HAADF-STEM, EDX-картирование, РФЭС, РЭМ, ИКС, хемосорбция СО и др.).

Третья глава диссертации посвящена анализу экспериментальных данных исследования свойств Fe-, Co- и Ni/CeO₂ систем, приготовленных из нитратов и хлоридов металлов, в реакции селективного метанования СО в смеси реформата. Установлено, что физико-химические характеристики и каталитические свойства образцов зависят от природы металла и предшественника активного компонента. Удельная поверхность катализаторов (S_{БЭТ}) Ni/CeO₂, Co/CeO₂ и Fe/CeO₂, приготовленных из нитратов металлов составляет 88–71 м²·г⁻¹ и превосходит аналогичные величины для катализаторов Ni(Cl)/CeO₂, Co(Cl)/CeO₂ и Fe(Cl)/CeO₂ (56–46 м²·г⁻¹), приготовленных из хлоридов металлов. В составе катализаторов Ni(Cl)/CeO₂ и Co(Cl)/CeO₂ наблюдалось значительное количество фазы CeOCl. На катализаторах Co(Cl)/CeO₂ и Fe(Cl)/CeO₂ не наблюдается хемосорбции СО, что, по мнению автора, связано с возможной блокировкой поверхности металлов атомами хлора. Исследование каталитических свойств изученных систем

позволило выделить три группы катализаторов, отличающихся активностью в реакции метанирования оксидов углерода. К первой группе относятся Fe/CeO_2 , $\text{Fe}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ и $\text{Co}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$, которые не активны в реакциях метанирования оксидов углерода. Вторая группа включает Ni/CeO_2 и Co/CeO_2 , активные в метанировании как CO , так и CO_2 . $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$, относящийся к третьей группе, активен в метанировании CO и обеспечивает глубокую очистку реформата от CO до уровня 10 ppm при селективности по $\text{CO} > 70\%$ в температурном интервале 310–340°C за счет низкой активности метанирования CO_2 в смеси реформата. Для понимания природы различий каталитических свойств хлорированных и нехлорированных никелевых систем исследованы кинетика раздельного метанирования CO и CO_2 и природа поверхностных соединений с использованием метода ИКС *in situ*. Показано, что метанирование CO на обоих катализаторах протекает на поверхности Ni с близкой атомной каталитической активностью. Метанирование CO_2 на Ni/CeO_2 катализаторе, не содержащем хлор, протекает на поверхности CeO_2 через последовательные стадии адсорбции CO_2 и его гидрирования в гидрокарбонаты и формиаты за счет спиловера атомов водорода с поверхности частиц никеля. Для хлорсодержащего $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ катализатора данный маршрут протекания реакции метанирования CO_2 ингибируются блокировкой активных центров на поверхности CeO_2 .

В **четвертой главе** представлены результаты исследования влияния добавок галогенидов (F , Cl , Br) в составе катализатора на физико-химические характеристики и каталитические свойства Ni/CeO_2 катализатора в процессе избирательного метанирования CO . Установлено, что добавки галогенидов по-разному влияют на каталитические свойства системы. Бромсодержащий катализатор не активен в метанировании обоих оксидов углерода, что объясняется блокировкой активной поверхности частиц Ni и CeO_2 . Фтор практически не влияет на каталитические свойства катализатора в реакции метанирования CO и CO_2 . Только добавка хлора позволяет повысить селективность метанирования CO выше 70% при температурах 280–310°C и снизить концентрацию CO на выходе из реактора до концентраций менее 10 ppm за счет ингибирования реакции метанирования CO_2 путем блокировки активной поверхности CeO_2 .

В **пятой главе** приведены результаты исследования влияния способа введения хлора, его концентрации, дисперсности частиц Ni на структурные и каталитические свойства хлорсодержащих Ni/CeO_2 систем в реакции избирательного метанирования CO . Обсуждаются возможные механизмы протекания реакции метанирования CO и CO_2 в реформате. В частности, установлено, что удельная поверхность частиц Ni по данным хемосорбции CO уменьшалась в интервале $3.8\text{--}0.5 \text{ m}^2/\text{г}$ в ряду $\text{Ni}/\text{CeO}_2 > \text{Ni}/\text{CeO}_2(\text{Cl}^*) > \text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2 > \text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$. Размер частиц Ni по данным РГА ($D_{\text{РГА}}$) и хемосорбции CO

(D_{Ni}) увеличивается в интервале 10÷100 нм в том же ряду. В этом же ряду снижается активность в реакции метанирования CO и CO₂ в расчете на массу катализатора. Атомная каталитическая активность частиц Ni в реакции метанирования CO не зависит от размера нанесенных частиц Ni, содержания хлора и метода его введения в катализатор, что свидетельствует о протекании реакции преимущественно на поверхности частиц никеля. Снижение концентрации CO на выходе до 10 ppm при S_{CO} > 70% достигалось при разных температурах на всех хлорсодержащих системах. На Ni/CeO₂(Cl*) при 240–285°C, на Ni(Cl*)/CeO₂ при 285–335°C, на Ni(Cl)/CeO₂ при 310–330°C. На немодифицированных катализаторах минимальное значение концентрации CO₂ достигает лишь ~ 130 ppm при 245–260°C и S_{CO} 60–35%. Высокая эффективность хлорсодержащих катализаторов, по мнению автора, обусловлена ингибирированием нежелательной реакции метанирования CO₂ за счет блокирования центров Ce³⁺, ответственных за активацию CO₂ фазой или устойчивыми поверхностными оксихлоридами церия (CeOCl). В итоге, присутствие хлора в катализаторе обеспечивает глубокую очистку реформата от CO.

В **шестой главе** представлены результаты исследования процесса избирательного метанирования CO в реформате на структурированном Ni(Cl)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl катализаторе, который представляет собой блок цилиндрической формы, изготовленный их фехралевой проволочной сетки с нанесенными на ее поверхность слоями 6 мас.% η-Al₂O₃ и 11 мас.% хлорсодержащего Ni/CeO₂ катализатора. Показано, что структурированный блочный катализатор проявляет близкие свойства к нанесенному катализатору Ni/CeO₂(Cl*), включает фазы CeO₂, CeOCl и Ni, обеспечивает снижение концентрации CO в реформате с 1 об.% до 10 ppm в температурном интервале 230–295°C и стабилен не менее 100 часов. Выполненные автором оценки показали, что блочный катализатор объемом 0.6 л способен обеспечить глубокую очистку реформата, необходимого для питания ПОМТЭ мощностью 1 кВт.

Научная новизна полученных результатов

Автором впервые систематически исследовано протекание процесса избирательного метанирования CO в присутствии CO₂ в водородсодержащих смесях на Fe-, Co- и Ni/CeO₂ катализаторах. Изучено влияние добавок галогенидов (F, Cl и Br) на свойства Ni/CeO₂ катализаторов в реакции избирательного метанирования CO. Установлено, что Cl-содержащие Ni/CeO₂ катализаторы обеспечивают снижение концентрации CO в присутствии CO₂ (20 об.%) и паров воды (10 об.%) в водородсодержащих смесях с 1 об.% до менее 10 ppm в широком интервале температур при селективности по CO выше 70%. При помощи комплекса физико-химических методов показано, что введение хлора приводит к образованию фазы и устойчивых поверхностных оксихлоридов церия (CeOCl),

которые препятствуют активации CO₂ на поверхности CeO₂, уменьшая тем самым активность в метанировании CO₂ и увеличивая селективность по CO. Впервые были получены и исследованы структурированные каталитические системы на основе покрытий из Cl-содержащих Ni/CeO₂ катализаторов, нанесенных на блоки из сетки FeCrAl сплава, которые могут быть использованы в реакторах глубокой очистки реформата от CO для питания низкотемпературных ПОМТЭ.

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность результатов не вызывает сомнений, обеспечивается большим объемом экспериментального материала, полученного с использованием современных каталитических установок и взаимно дополняющих друг друга физико-химических методов исследования (РФА, ПЭМВР, РЭМ-ЭДС, РФЭС, ИК-спектроскопии), использованием современных методов моделирования каталитических процессов и обработки данных. Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют ее содержанию, базируются на большом экспериментальном материале, научно обоснованы и не противоречат имеющимся литературным данным. Результаты работы прошли серьезный анализ специалистов при их публикации в авторитетных зарубежных и отечественных химических журналах, а также при обсуждении на российских и международных конференциях.

Практическая и научная ценность результатов

Детальное изучение влияния природы металла, добавок галогенов, условий протекания, механизма и кинетики реакции метанирования оксидов углерода позволило создать эффективный нанесенный катализатор избирательного метанирования CO в реформате с высокой селективностью по CO, а также разработать эффективный блочный структурированный катализатор глубокой очистки реформата от CO для практического применения. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых методов приготовления нанесенных металлических катализаторов и реакторов глубокой каталитической очистки от CO водородсодержащих смесей, получаемых в процессах паровой или воздушной конверсии углеводородного сырья и последующей реакции паровой конверсии CO, для питания электроустановок на основе ПОМТЭ.

По материалу диссертации следует сделать следующие замечания.

1. На Аррениусовой зависимости атомной каталитической активности Ni в метанировании CO (рис. 7, стр. 15 автorefерата) отсутствуют точки, характеризующие катализаторы Ni/CeO₂(Cl*) и Ni(Cl*)/CeO₂.

2. В четвертой главе высокая эффективность хлорсодержащего катализатора объясняется ингибирированием реакции метанования CO_2 путем блокирования поверхности оксида церия атомами хлора. При содержании фазы CeOCl в составе катализатора 35 мас.%, очевидно, следует утверждать, что активная поверхность блокируется оксихлоридной фазой церия, а не атомами хлора.

3. Исследование механизма протекания процесса избирательного метанования CO на нанесенных хлорсодержащих никелевых катализаторах показал, что все катализаторы обладали близкой атомной активностью никеля в реакции метанования CO , а их высокая эффективность связана с ингибирированием протекания метанования CO_2 на поверхности носителя за счет образования устойчивых поверхностных оксихлоридов церия или фазы CeOCl . Как можно объяснить смещение температурного интервала достижения концентрации $\text{CO} < 10 \text{ ppm}$ с $240\text{--}285^\circ\text{C}$ до $285\text{--}335$ и $310\text{--}330^\circ\text{C}$ в ряду катализаторов $\text{Ni}/\text{CeO}_2(\text{Cl}^*)\text{--}\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2\text{--}\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ с содержанием хлора 1.5; 8; и 8.5 мас.%?

4. Остается непонятным, возможная потеря хлора в процессе длительной эксплуатации катализатора в восстановительной среде будет приводить к смещению температурного интервала достижения концентрации $\text{CO} < 10 \text{ ppm}$ в низкотемпературную область и снижению селективности процесса?

Сделанные замечания не являются принципиальными и не влияют на достоверность сделанных выводов и положительную оценку работы, выполненной на высоком научном уровне.

По материалам диссертации опубликовано шесть статей в международных рецензируемых журналах, входящих в список ВАК и реферируемых в Web of Science (WoS). Результаты работы прошли апробацию в виде докладов на 10 конференциях, включая международные. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям. Опубликованные статьи полно отражают содержание диссертации. Работа логично и последовательно изложена, аккуратно оформлена и хорошо проиллюстрирована.

Диссертация Конищевой М.В. соответствует паспорту специальности 02.00.15 – кинетика и катализ (химические науки) в областях исследований: 2. Установление механизма действия катализаторов; 3. Поиск и разработка новых катализаторов и катализических композиций.

Заключение

Диссертационная работа «Избирательное метанование CO в присутствии CO_2 на нанесенных Fe -, Co - и Ni/CeO_2 катализаторах» представляет завершенную научно-

квалификационную работу на актуальную тему, содержащую большой экспериментальный и теоретический материал, отличающуюся научной новизной и практической значимостью. На основании выполненных автором исследований решены задачи получения новых эффективных катализаторов глубокой очистки водородсодержащих газов от CO, исследования их характеристик с использованием комплекса современных физико-химических методов и установления механизма избирательного метанования CO в присутствии CO₂ на этих катализаторах. По объему, актуальности, уровню полученных результатов представленная диссертационная работа «Избирательное метанование CO в присутствии CO₂ на нанесенных Fe-, Co- и Ni/CeO₂ катализаторах» отвечает критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Конищева Маргарита Вячеславовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент

заместитель директора по научной работе,
заведующий лабораторией каталитических превращений малых молекул
Института химии и химической технологии Сибирского отделения
Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) –
обособленного подразделения Федерального
государственного бюджетного научного учреждения
Федеральный исследовательский центр «Красноярский
научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»,
д.х.н., профессор

Анишиц Александр Георгиевич

Лата 27.09.2019

Ю.Н. Зайцева

Адрес: 660036, Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24

E-mail: chem@icct.ru

Тел.: +7(391) 205-19-50