

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки
Институт проблем химической физики
Российской академии наук (ИПХФ РАН)

д.х.н. Бадамшина Э.Р.

«30» сентября 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
на диссертационную работу Конищевой Маргариты Вячеславовны
«Избирательное метанирование СО в присутствии СО₂ на нанесенных Fe-, Co- и
Ni/CeO₂ катализаторах», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 02.00.15 – «Кинетика и катализ»

В настоящее время разработка систем энергообеспечения, использующих принцип работы топливного элемента, является одним из приоритетных направлений современной энергетики. Энергоустановки на основе низкотемпературных топливных элементов с полимерной протонообменной мембраной (ПОМТЭ) считаются перспективными источниками электроэнергии благодаря высокой эффективности, экологичности и компактности. ПОМТЭ являются весьма перспективными для мобильных, портативных и стационарных энергоустановок. Топливом для ПОМТЭ является водород или газовые смеси с высоким содержанием водорода. Водород, получаемый паровым риформингом легких углеводородов или спиртов, является подходящим топливом для топливных элементов с полимерной протонообменной мембраной. Однако даже малое количество (м.д.) монооксида углерода в водородсодержащей смеси может привести к серьезному ухудшению рабочих характеристик ПОМТЭ. СО является ядом для анода топливного элемента с протонообменной мембраной. Поэтому водородсодержащую смесь необходимо дополнительно очищать от СО, снижая его концентрацию до уровня менее, чем 10 м.д. (10 ppm). Анализ научной литературы показывает, что наиболее перспективным методом очистки водородсодержащей смеси от СО является каталитическая очистка при помощи реакции избирательного метанирования СО.

В связи с этим диссертационная работа М. В. Конищевой, выполненная в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН) и посвященная разработке катализаторов избирательного метанирования СО в присутствии СО₂ и паров воды в водородсодержащей смеси на нанесенных Fe-, Co- и Ni/CeO₂ катализаторах **является, без сомнения, актуальной.**

Диссертационная работа имеет **общепринятую структуру** и состоит из введения, шести глав, выводов, списка использованной литературы из 168 наименований и 5 приложений. Диссертация изложена на 114 страницах, содержит 6 таблиц и 25 рисунков.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлена методология и методы исследования, представлены выносимые на защиту положения, личный вклад автора и апробация работы.

Обзор литературы (**глава 1**) состоит из трех основных разделов и выводов. В литературном обзоре рассматриваются вопросы очистки водородсодержащей смеси от СО физическими и каталитическими методами, катализаторы и условия протекания реакции избирательного метанирования СО в присутствии СО₂, а также механизмы реакций метанирования оксидов углерода. Обзор литературы в полной мере соответствует теме диссертационной работы. Выводы, сделанные по результатам литературного обзора, позволили автору определить задачи, решение которых было необходимо для достижения поставленной цели.

В **главе 2** приведена экспериментальная часть работы, в которой подробно описана методика проведения каталитических экспериментов, методы приготовления катализаторов и методы исследования их физико-химических свойств. Представленная совокупность методов обеспечивает достоверность и обоснованность результатов диссертационного исследования.

Третья, четвертая, пятая и шестая главы содержат изложение и обсуждение полученных результатов.

Глава 3 посвящена исследованию протекания реакции избирательного метанирования СО в присутствии СО₂ и паров воды в водородсодержащем газе (реформате) на Fe-, Co- и Ni/CeO₂ катализаторах, приготовленных с использованием нитратов и хлоридов соответствующих металлов. Показано, что среди исследуемых катализаторов Fe/CeO₂, Fe(Cl)/CeO₂ и Co(Cl)/CeO₂ были не активны в реакциях метанирования оксидов углерода. Катализаторы Ni/CeO₂ и Co/CeO₂ проявляли высокую активность как в реакции метанирования СО, так и в реакции метанирования СО₂, поэтому обладали низкой селективностью по СО (S_{CO}). Установлено, что только катализатор Ni(Cl)/CeO₂ обеспечивал глубокую очистку реформата от СО до уровня 10 ppm при $S_{CO} > 70\%$ в температурном интервале 310-340°C. Высокую избирательность катализатора Ni(Cl)/CeO₂ по сравнению с Ni/CeO₂ автор связывает с присутствием хлора, который модифицирует поверхность CeO₂ и тем самым ингибирует активацию СО₂ на носителе и, следовательно, реакцию его метанирования. Положительное влияние хлора на селективность катализатора Ni(Cl)/CeO₂ также подтверждается физико-химическими методами и данными ИК-спектроскопии.

В **главе 4** показано влияние природы добавок галогенов (F, Cl, Br) на каталитические свойства катализатора Ni/CeO₂ и его физико-химические характеристики. Установлено, что природа галогена влияет на каталитические свойства. Ni(Br*)/CeO₂ катализатор был не активен в метанировании СО и СО₂. Катализаторы Ni/CeO₂ и Ni(F*)/CeO₂ имели близкие свойства: они были активны как в метанировании СО, так и в метанировании СО₂, и обеспечивали минимальное значение $[CO]_{вых}$ на уровне 130 и 560 ppm. Только Ni(Cl*)/CeO₂ был эффективен в реакции избирательного метанирования СО и снижал $[CO]_{вых}$ до менее 10 ppm при $S_{CO} > 70\%$ в температурном диапазоне 280-310°C.

В **главе 5** детально рассмотрено влияние хлора на свойства катализатора Ni/CeO₂ в реакции избирательного метанирования. Установлено, что метанирование СО₂ при протекании избирательного метанирования СО в реформате ингибируется как оксидом углерода, так и хлором, присутствующим в катализаторе. Высокая эффективность хлорсодержащих катализаторов преимущественно обусловлена ингибированием нежелательной реакции метанирования СО₂, которая в основном протекает на поверхности носителя. Положительный эффект влияния хлора на протекание реакции избирательного метанирования СО заключался в том, что Cl блокирует поверхность носителя с образованием фазы или поверхностных соединений CeOCl. В итоге присутствие хлора не влияет на метанирование СО, но ингибирует активацию СО₂ и, естественно, метанирование СО₂, что обеспечивает глубокую очистку реформата от СО.

В **главе 6** приведены результаты исследования протекания реакции избирательного метанирования СО в реформате на структурированном блочном катализаторе Ni(Cl)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl. Показано, что разработанный структурированный

катализатор представляет собой блок цилиндрической формы, изготовленный из фехральной проволоочной сетки с нанесенными на ее поверхность слоями $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и хлорсодержащего Ni/CeO_2 катализатора. Данный блочный структурированный катализатор, имеющий объем 0,6 л и вес 0,48 кг, способен обеспечивать глубокую очистку реформата от CO , необходимого для питания ПОМТЭ мощностью 1 кВт.

Научная новизна. Полученные в работе результаты носят как фундаментальный, так и прикладной характер и являются оригинальными. Автором впервые установлено влияние природы металлов триады железа на свойства в реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 , а также установлено влияние природы добавок галогенов на селективность Ni/CeO_2 катализатора. Предложен механизм протекания реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 на катализаторе Ni/CeO_2 и хлорсодержащих катализаторах $\text{Ni(Cl)}/\text{CeO}_2$, $\text{Ni(Cl}^*)/\text{CeO}_2$ и $\text{Ni/CeO}_2(\text{Cl}^*)$.

Практическая и теоретическая значимость результатов заключается в том, что полученные данные были взяты за основу для разработки блочного структурированного катализатора для очистки водородсодержащей смеси от CO методом избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 для дальнейшего питания ПОМТЭ.

Полученные в работе результаты интересны научно-исследовательским и промышленным организациям, занимающимся каталитической конверсией газов: ИПХФ РАН, ИНХС РАН, МГУ, ИФТТ РАН, ООО "ТОПАЗ", группа компаний "ИнЭнерджи" и другие.

Достоверность полученных автором результатов обусловлена использованием современных физико-химических методов исследования, согласованностью полученных результатов между собой и литературными данными. Выводы по диссертационной работе закономерны, обоснованы и соответствуют поставленным задачам.

Рецензируемая работа не имеет существенных недостатков, которые могли бы препятствовать ее успешной защите. Однако, несмотря на общее положительное впечатление о работе, необходимо указать ряд **замечаний**:

1. Исследуемая смесь реформата содержит значительное количество CO и CO_2 , известно, что реакция гидрирования оксидов углерода может протекать с образованием углерода на поверхности катализатора. Зауглероживание катализаторов - это известный и нежелательный процесс, не ясно, контролировали ли его в данной работе.
2. В главе 5, раздел 3 и главе 6, раздел 2 автор показывает, что катализатор $\text{Ni/CeO}_2(\text{Cl}^*)$ в виде фракции и структурированный $\text{Ni(Cl)}/\text{CeO}_2/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ катализатор обеспечивали воспроизводимые и стабильные характеристики не менее 40 ч в условиях избирательного метанирования CO в реформате. Однако, не указано происходят ли изменения в структуре катализатора, наблюдается ли уменьшение количества хлора после длительных испытаний, а также приводит ли потеря хлора к ухудшению рабочих характеристик ПОМТЭ.
3. Автор утверждает, что структурированный блочный катализатор $\text{Ni(Cl)}/\text{CeO}_2/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ является перспективным для глубокой очистки реформата от CO необходимого для дальнейшего питания ПОМТЭ. Требуется проведение реальных испытаний по очистке водородсодержащей смеси на представленных катализаторах и дальнейшем использовании полученной смеси для питания ПОМТЭ.
4. Текст диссертационной работы содержит незначительное количество опечаток

Отмеченные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. В целом диссертационная работа Конищевой М.В. является завершенной научно-квалификационной работой.

Основные результаты работы являются оригинальными, опубликованы в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК и отражаемых в основных базах данных (Web of Science, Scopus), а также неоднократно докладывались на различных научных конференциях и хорошо известны специалистам. Публикации и автореферат правильно и полно отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Конищевой Маргариты Вячеславовны на тему «Избирательное метанирование СО в присутствии СО₂ на нанесенных Fe-, Co- и Ni/CeO₂ катализаторах» соответствует требованиям п. 9-14 Постановления правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ № 335 от 21 апреля 2016 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.15- – «Кинетика и катализ», а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Диссертационная работа Конищевой М.В. и отзыв ведущей организации рассмотрены, обсуждены и утверждены на секции № 6 Ученого совета ИПХФ РАН 16 сентября 2019 года, протокол № 7.

Текст отзыва составил:

доктор химических наук, профессор,

Руководитель Центра компетенций НТИ

по технологиям новых и мобильных источников энергии

при ИПХФ РАН

Добровольский Юрий Анатольевич

23.09.2019 г.

Почтовый адрес:

142432, Московская область, Ногинский район,

г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1,

тел. 7 (49).

Подпись Ю.А. Добровольского удос

Ученый секретарь ИПХФ РАН

д.х.н.

Б.Л. Психа