

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Шилова Владислава Александровича** на тему: **«Синтез и исследование блочных структурированных Rh- и Pt-содержащих катализаторов конверсии дизельного топлива в синтез-газ для питания топливных элементов»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ»

Диссертационная работа Шилова В.А. посвящена созданию, исследованию и оптимизации новых многокомпонентных структурированных Rh- и Pt-содержащих катализаторов. Актуальность тематики обусловлена современными тенденциями к рациональному и более эффективному использованию ресурсов. Применение дизельных топливных процессоров в генераторах электроэнергии представляет практическую значимость, способствуя развитию направлений по конструированию мобильных и стационарных энергоустановок. Такие установки могут работать автономно, что особенно важно для экономического развития регионов с ограниченным доступом к централизованным электросетям.

Каталитическая окислительная конверсия жидких углеводородов – это широкая область, объединяющая научные исследования от разработки катализаторов и понимания механизмов реакций до создания универсальных каталитических систем, способных работать в условиях меняющегося состава реального сырья. Дополнительные сложности возникают при проведении испытаний в укрупненном масштабе, когда на первый план выходят вопросы конструирования реактора и каталитического блока, способы подачи реагентов и возможность регенерации. Диссертационная работа Шилова В.А. является удачным примером работы на стыке фундаментальных и практически-направленных исследований. Новизна работы обусловлена примененным комплексным подходом, включающим синтез многокомпонентных катализаторов паровой и паровоздушной конверсии, исследование их структурных и каталитических свойств, исследование процессов дезактивации. Автором предложен способ синтеза каталитически активной системы $\text{Me/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ позволяющий получать воспроизводимый состав катализатора с высокодисперсным распределением компонентов. Полученные в работе результаты, несомненно, представляют практическую значимость, которая

обусловлена проведенными ресурсными испытаниями по паровоздушной конверсии коммерческого дизельного топлива в течение 200 часов, подобраны условия проведения реакции, не приводящие к дезактивации катализатора. Приготовлен и испытан структурированный катализатор, способный обеспечивать получение синтез-газа для энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов мощностью 1 кВт. В работе проделана огромная практическая работа, в которой прослеживается четкое понимание автором целей и задач на каждом этапе исследования. Проведенные эксперименты с использованием блоков различной длины и двух-зонных Pt-Rh блоков, а также тщательный анализ продуктов реакции обеспечил получение надежных результатов по распределению продуктов реакции и выявить закономерности превращения реагентов.

Материал диссертации изложен на 141 странице текста, содержит 54 рисунка и 17 таблиц. Список цитируемой литературы включает 132 наименования. Структура работы традиционная и состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы и приложения.

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, изложены цели и поставлены задачи, сформулирована научная новизна, а также практическая значимость результатов исследования.

В разделе «Обзор литературы» приведен подробный анализ литературных данных по всем необходимым направлениям, что позволяет сформировать целостную картину современного состояния научных исследований по направлению каталитической конверсии углеводородов в синтез-газ. Отдельная глава посвящена описанию состава дизельного топлива. Рассмотрены процессы конверсии дизельного топлива в синтез-газ посредством паровой конверсии, парциального окисления и паровоздушной конверсии. Автором проанализированы описанные в литературе катализаторы конверсии жидких углеводородов в синтез-газ, а также причины дезактивации катализаторов. На основании имеющихся литературных источников автором рассмотрены каталитические свойства оксидных катализаторов, в том числе на основе CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , проанализирована устойчивость этих катализаторов к зауглероживанию. Раздел завершается небольшим обобщением материала, который обосновывает выбор рассматриваемых в диссертационной работе каталитических систем.

Глава «Экспериментальная часть» содержит описание методик синтеза каталитических систем, а также методики физико-химических исследований и каталитических испытаний. Представленный в этом разделе материал дает полное представление о ходе выполнения работы, а достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Следующие главы диссертационной работы содержат результаты проведенных автором экспериментальных исследований, а также обсуждение полученных данных.

Из наиболее важных результатов работы можно выделить следующие:

- Синтезированы структурированные катализаторы $\text{Me}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ ($\text{Me} = \text{Rh}, \text{Pt}$; $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Pr}$) типа “наночастицы металла/наночастицы активного оксида/структурный оксидный компонент/структурированная металлическая подложка из сплава FeCrAl”, охарактеризованы их физико-химические и каталитические свойства.
- Особенно хочется отметить большой массив работы по исследованию активности в процессах паровой и паровоздушной конверсии н-гексадекана. Автором предложена методика и синтезированы каталитические блоки разной длины, что позволило определить зависимости образования побочных продуктов от реакционных условий и времени контакта и предложить схему протекания паровоздушной конверсии н-гексадекана. Выявлено, что как в паровой, так и в паровоздушной конверсии параллельно протекает крекинг углеводородов, продукты которого в присутствии водяного пара подвергаются дальнейшему превращению в целевые продукты – H_2 и CO .
- Проведенные исследования катализаторов различного состава позволило выявить наиболее эффективные компоненты. Так, модификация оксидного носителя $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ гадолинием позволила значительно снизить зауглероживание поверхности и вдвое уменьшить содержание родия в образце. Прошедший испытания макет топливного процессора со структурированным катализатором $\text{Rh}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,2}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ обеспечил стабильную генерацию синтез-газа, пригодного для твёрдооксидных топливных элементов, с производительностью $\sim 6 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{лкат})$.

Результаты работы и выводы, перечисленные в главе «Выводы» в достаточной степени обоснованы. Основные результаты прошли обсуждение на российских и международных научных конференциях. По материалам работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра РИНЦ «eLibrary Science Index», международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI).

Текст автореферата в полной мере отражает содержание работы.

В качестве замечаний можно выделить следующие:

1. В работе приведены результаты исследования катализатора Rh/CZ/FCA только после испытаний. Возможно, сравнение с результатами исследования исходного катализатора позволило бы расширить картину, например, понять меняется ли доля Ce^{3+} , а также связывание частиц родия с носителем. Наличие в исходном образце Rh^{3+} , инкорпорированного в решётку CeO_2 , и отсутствие таких частиц после каталитических испытаний могло бы служить косвенным подтверждением высказанного предположения о реализации в условиях реакционной среды динамического равновесия ($\text{Rh}^{3+} \rightleftharpoons \text{Rh}^0$).

2. В работе уделено внимание влиянию добавок серо-содержащих компонентов на характеристики катализатора. В работе высказаны достаточно общие заключения о роли серы. Отмечается, что отравление поверхности серой вызывает увеличение образования углеродных отложений. Одним из предполагаемых направлений действия серы выделяется промотирование агрегации частиц родия и накопление серы на крупных частицах. В то же время на картах распределения элементов, полученных методом ПЭМ, для образцов после регенерации (Рисунок 4.2.7 и Рисунок 4.2.8) крупных частиц родия не наблюдается. Из текста работы не до конца понятно, как автор представляет механизм действия серы на поверхность катализатора. Дополнительно, как можно объяснить тот факт, что в присутствии серо-содержащих компонентов в ходе паровой конверсии ГД и ГД+ДБТ на катализаторе Rh/CZ/FCA (Рисунок 4.2.2) конверсия значительно снижается в течение первого часа, а различия в селективности CO и H_2 при этом практически нет.

3. Не совсем понятны результаты по сравнению состава реакционной смеси, представленные в разделах 5.2 и 5.3 (например, Рисунок 5.2.2, Рисунок 5.2.3, Рисунок

5.3.1). На диаграммах один из столбцов соответствует «равновесию», как может в присутствии катализатора содержание быть выше равновесного? Возможно, при анализе результатов и при расчете равновесного состава учитывались различные факторы, в тексте стоило бы делить внимание этому вопросу.

4. Какими критериями руководствовались при определении адекватности описания экспериментальных зависимостей в ходе оптимизации математической и кинетической моделей? Несомненно, предложенная модель описывает все основные наблюдаемые тенденции по изменению состава реакционной смеси, что позволяет в дальнейшем применять ее для описания паровоздушной конверсии многокомпонентных смесей. Есть ли какие-то предположения, почему модель дает завышенные содержания H_2 , CO_2 и CH_4 (Рисунок 6.2.2)?

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общее хорошее впечатление о работе.

Диссертационная работа Шилова В.А. представляет логическое и завершенное научное исследование. В диссертационной работе решена поставленная научная задача разработки и модифицирования структурированных Rh- и Pt- содержащих многокомпонентных катализаторов окислительной конверсии дизельного топлива в синтез-газ для питания твёрдооксидных топливных элементов. Для оптимизированной наиболее эффективной каталитической системы предложены и опробованы решения по использованию их в топливном процессоре генерации синтез-газа для твёрдооксидных топливных элементов. Содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ», в частности по пунктам 3, 5 и 6.

Можно заключить, что диссертационная работа Шилова Владислава Александровича «Синтез и исследование блочных структурированных Rh- и Pt- содержащих катализаторов конверсии дизельного топлива в синтез-газ для питания топливных элементов» по содержанию, научной новизне, актуальности, объему и обоснованности результатов полностью соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации и авторефераты диссертаций на соискание ученых степеней

(«Положение о присуждении ученых степеней», утвержденное Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (ред. От 11.09.21)), а ее автор, Шилов Владислав Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры физической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Голубина Елена Владимировна

17.10.2025

подпись д.х.н. Голубиной Е.В. заверяю:
и.о. декана Химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова,
доктор химических наук, профессор

Карлов С.С.

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7(495)939-33-37, e-mail: golubina@kge.msu.ru. Специальность, по которой защищена диссертация: 1.4.14. Кинетика и катализ (химические науки)
Адрес места работы: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».
Тел. +7 (495) 939-35-71, e-mail: dekanat@chem.msu.ru