

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ

Диссертационная работа Шилова В.А. посвящена разработке катализаторов на структурированном носителе для конверсии дизельного топлива в синтез-газ для питания топливных элементов, исследованию их морфологии, особенностей влияния химического состава носителя на характеристики катализатора и поведения при использовании разных видов топлива.

Актуальность темы диссертационной работы

Разработка высокоэффективных катализаторов конверсии углеводородного топлива в синтез газ является неотъемлемым этапом формирования энергетической инфраструктуры для развития технологий распределённой энергетики, поскольку позволяет проводить преобразование традиционного жидкого топлива в богатую водородом смесь пригодную для питания электрохимических генераторов непосредственно на месте работы энергоустановки. Таким образом в переходном периоде решается одна из фундаментальных проблем водородной энергетики – сложность хранения и транспортировки водорода. Поскольку использование процессов паровой конверсии дизельного топлива на катализаторах в топливных процессорах открывает перспективы к уменьшению массогабаритных параметров топливных элементов транспорте и созданию малогабаритных энергоустановок в труднодоступных регионах, тема диссертации является актуальной.

Структура и содержание диссертационной работы

Диссертация изложена на 141 странице, включая 17 таблиц и 54 рисунка, и состоит из введения, шести глав, заключения, списка используемых сокращений и обозначений и списка литературы (132 источника).

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи работы. Обозначена научная новизна, практическая и теоретическая значимость и приведены положения, выносимые автором на защиту. Указан личный вклад автора и приведена информация об апробации работы.

В **первой главе** представлен **обзор литературы** по теме исследования, в котором изложены основные фундаментальные принципы, необходимые для понимания работы. Подробно рассмотрены процессы конверсии углеводородов в синтез-газ и дезактивации катализаторов, приведены типы катализаторов и их особенности, обоснован выбор объектов исследования.

Во **второй главе** представлены сведения о методах приготовления и составах исследованных катализаторов и описан широкий набор экспериментальных методик исследования их физико-химических свойств. Приведена информация о методиках испытания катализаторов, включающая в себя схемы установок и таблица с условиями экспериментов. Данный раздел демонстрирует высокий уровень экспериментальной

работы, проведенной в рамках диссертационного исследования с применением современного оборудования.

В **третьей главе** обсуждаются результаты исследования структурированного катализатора $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}\text{-}\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$. Приводятся данные о первичной аттестации катализатора методами ПЭМ и РЭМ, обсуждаются результаты паровоздушной конверсии н-гексадекана и дизельного топлива. Показано, что адгезия структурированного катализатора к металлической подложке осуществляется за счёт протекания химического взаимодействия, а выбранный метод нанесения катализатора обеспечивает его равномерное распределение по поверхности подложки. По результатам испытаний каталитической активности установлено, что в случае использования дизельного топлива наблюдается неполная его конверсия. Изучение поверхности катализатора после испытаний методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтвердило наличие ключевых структурных и электронных особенностей катализатора Rh/CZ/FCA , обуславливающих его высокую активность и устойчивость в конверсии углеводородов.

В ходе сравнения паровоздушной и паровой конверсии н-гексадекана на каталитических блоках Rh/CZ/FCA разной длины показано, что в эффективность паровоздушной конверсии дизельного топлива в синтез газ может повышена за счёт оптимизации состава реакционной смеси, теплообмена с внешней средой и геометрии каталитического блока (диаметра и длины).

В **четвёртой главе** представлены результаты исследований устойчивости структурированного катализатора $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}\text{-}\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ к дезактивации в условиях паровой и паровоздушной конверсии дизельного топлива. С помощью РЭМ и РСМА передней и коневой частей каталитического блока установлено, что целостность каталитического покрытия не нарушается в ходе паровоздушной конверсии, а наиболее эффективной для удаления образующихся на его поверхности углеродных отложений является регенерация в аргон-воздушной смеси. Отложения серы не оказывают значительного влияния на степень конверсии топлива при паровоздушной конверсии, однако при паровой конверсии конверсия топлива снизилась до ~87%, что связано с большей скоростью протекания побочных реакций в первом случае. Показано, что сера адсорбируется на частицах родия и серосодержащие отложения, закрепившиеся на каталитическом покрытии, не удалось полностью удалить в использованных в работе условиях регенерации.

Пятая глава направлена на исследование влияния модификации структуры и состава носителя, а также активного компонента катализатора $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}\text{-}\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ путём частичного замещения циркония в составе носителя редкоземельными элементами и частичного активного компонента платиной. Изменение методики нанесения $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ на фехралевую подложку с пропитки на соосаждение позволило стабилизировать фазовый состав сложного оксида, увеличить удельную площадь поверхности катализатора и улучшить равномерность распределения $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ на поверхности $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. В результате модификации поверхности удалось уменьшить средний размер частиц родия на носителе до 1 нм. В результате ресурсных испытаний в течение 200 ч работы и 20 циклов пуска/останова с дизельным топливом произошло увеличение размера частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и накопление серы на поверхности катализатора. Замещение родия платиной привело к ухудшению свойств катализатора.

В **шестой главе**, приведены результаты испытаний макета топливного процессора в условиях паровоздушной конверсии коммерческого дизельного топлива ДТ-З-К5. Показано, что разработанный катализатор Rh/CZG/FCA позволял топливному процессору быстро конвертировать использованное дизельное топливо в синтез-газ, пригодный для применения в качестве топлива твёрдооксидных топливных элементов. Математическая модель, позволяющая «прогнозировать» работу топливного процессора, удовлетворительно соответствует экспериментальным данным.

В разделе **Выводы** сформулированы основные результаты и выводы исследования, в полной мере соответствующие целям и задачам и предложены направления для развития работы.

Диссертационная работа написана хорошим научным языком, структурирована, все заключения и гипотезы подтверждены экспериментальными данными или литературными источниками.

Научная новизна исследования

Автором впервые синтезированы и всесторонне исследованы структурированные катализаторы $\text{Me}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ ($\text{Me} = \text{Rh}, \text{Pt}$; $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Pr}$), изучены процессы, протекающие в ходе паровой и паровоздушной конверсии, и сделаны выводы об образовании побочных продуктов в зависимости от условий протекания конверсии. В ходе исследования активности катализаторов с использованием различных видов коммерческого и модельного топлива определены основные факторы, способствующие образованию отложений углерода и серы в процессе работы катализаторов и предложены схемы их регенерации. Предложен метод улучшения свойств катализаторов за счёт адаптации методики соосаждения смешанных оксидов $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25-x}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ на структурированном носителе.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы

Теоретическая значимость состоит в расширении фундаментальных знаний о влиянии способа нанесения каталитического покрытия на структурированный носитель из сетки сплава FeCrAl, определении реакционной способности основных типов органических соединений в составе дизельного топлива на реакционную способность, выявлении корреляции между реакционными условиями и протеканием процессов отложения углерода и серы. Практическая значимость определяется разработкой стратегии улучшения морфологии катализатора за счёт модификации способа нанесения каталитического покрытия и снижении массы родия в катализаторе, а также результатами испытаний структурированного катализатора, способного обеспечивать получение синтез-газа для энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов мощностью 1 кВт.

Обоснованность и достоверность научных положений работы, выводов и заключений

Обоснованность и достоверность вынесенных на защиту положений, результатов и выводов диссертационной работы обеспечивается экспериментальными данными, полученными при помощи современного и надежного оборудования. Анализ экспериментальных данных и используемые в работе теоретические модели основаны на использовании фундаментальных и общепринятых законов и правил. Представленные в работе результаты прошли апробацию на десяти Всероссийских и международных научных

конференциях и достаточно полно изложены в 6 печатных работах, опубликованных в рецензируемых изданиях, входящих в системы цитирования Web of Science и Scopus и перечень ВАК.

Замечания по диссертационной работе

В ходе ознакомления с диссертационной работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. Каким образом выбиралась длина катализатора для проведения экспериментов?
2. Сумма концентраций элементов, приведённых на рисунке 3.1.2, меньше 100%. С чем связано это несоответствие? Насколько корректно количественное определение химического состава на образцах с такой рельефной поверхностью?
3. Какое влияние оказывает длина катализатора на его характеристики? Зависит ли длина реакционной зоны 1, обсуждаемой в главе 3, от общей длины катализатора?
4. С протеканием какого процесса связан пик, наблюдаемый на рисунке 4.1.2 при ~135 часах?
5. Согласно обсуждению, приведённому в главе 5, в результате осаждения было получено покрытие из смешанного церий-циркониевого оксида с «составом, близком к однофазному». Формирование каких фаз помимо целевой наблюдалось в обоих случаях? Каково количественное соотношение целевой и примесной фазы при нанесении методом пропитки?
6. При совместном нанесении родия и платины в качестве активного слоя каким образом оценивали равномерность распределения частиц по поверхности носителя? Отличался ли средний диаметр частиц при совместном нанесении от полученного на образце, не содержащего платины?
7. Чем обусловлен выбор редкоземельных элементов?
8. Может ли повлиять введение гадолиния на регенерацию катализатора?
9. Проводилось ли тестирование катализатора в ходе работы реального топливного элемента? Каковы оптимальные условия применения разработанного катализатора (длина, диаметр, температура и др.)?
10. В тексте работы имеются опечатки.

Указанные замечания носят рекомендательный характер, не снижают научной ценности работы и не ставят под сомнение основные выводы.

Заключение

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» является законченным научным исследованием и соответствует пунктам 2, 3, 5 и 6 паспорта специальности 1.4.14 Кинетика и катализ. Результаты работы грамотно описаны, подробно проиллюстрированы и аккуратно оформлены. Сформулированные выводы обоснованы, а выносимые на защиту положения оригинальны.

Таким образом, по объёму и уровню решаемых задач, новизне и достоверности результатов, научной и практической значимости работы диссертационная работа «Синтез и исследование блочных структурированных Rh- и Pt- содержащих катализаторов конверсии дизельного топлива в синтез-газ для питания топливных элементов» полностью удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней»,

утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями, внесенными Постановлением правительства от 20 марта 2021 г. № 426, а её автор, Шилов Владислав Александрович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ.

Составитель отзыва:

кандидат химических наук по специальности 02.00.04 Физическая химия, ведущий научный сотрудник центра компетенций «Полимерные материалы» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Вятский государственный университет».

610000, Кировская область, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

тел.: +7 (8332) 64-79-13, e-mail: n.saetova@yandex.ru

«20» октября 2025 г.

Саетова Наиля Саетовна

Я, Саетова Наиля Саетовна, даю своё согласие на обработку персональных данных

«20» октября 2025 г.

Саетова Наиля Саетовна

