

"УТВЕРЖДАЮ"

ВРИО директора ИФТТ РАН

д. ф.-м.н. чл.-корр. РАН

А.А. Левченко

Октябрь 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН) 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.

Актуальность темы выполненной работы

Современные энергогенерирующие установки, использующие теплоту сгорания органических топлив, достигли высокого уровня совершенства и возможности дальнейшего улучшения эффективности использования в них теплоты сгорания топлива невелики. Поэтому в последние десятилетия возрос интерес к разработке электрохимических генераторов (ЭХГ) на основе топливных элементов, работающих на водороде и/или синтез-газе, поскольку подобные генераторы более эффективны и экологичны по сравнению с электрогенераторами на основе двигателей внутреннего сгорания.

На начальном этапе перехода к ЭХГ на основе топливных элементов предлагается использовать дизельное топливо, поскольку для удаленных регионов, таких как Арктика, оно часто является единственно доступным энергоносителем. В этом случае энергоустановку необходимо оснастить дополнительным устройством – топливным процессором, позволяющим конвертировать дизельное топливо в пригодный для питания топливных элементов синтез-газ.

Диссертационная работа Шилова Владислава Александровича посвящена разработке структурированных катализаторов окислительной конверсии дизельного топлива; их исследованию и испытанию в составе макета топливного процессора, а следовательно, актуальна.

Значимость для науки результатов диссертационных исследований автора

Выполненные автором исследования процессов конверсии дизельного топлива позволили определить реакционную способность основных типов органических соединений, входящих в состав ДТ.

На основе экспериментальных данных была предложена схема паровоздушной конверсии дизельного топлива на структурированных катализаторах.

С использованием физико-химических методов изучено влияние реакционных условий на состояние активного компонента, на протекание процессов отложений углерода и серы, определен их состав, морфология и локализация в структуре катализатора.

Изучено влияние модифицирующих добавок редкоземельных элементов Gd, La, и Pr на каталитические свойства структурированного Rh-содержащего катализатора.

Значимость для практики результатов диссертационных исследований автора

Изучен процесс удаления кислородом и водяным паром отложений углерода и серы, образовавшихся на поверхности катализатора в ходе реакции. Предложены способы регенерации структурированного катализатора и исследованы основные каталитические характеристики после проведения таких обработок.

По результатам ресурсных испытаний на протяжении 200 часов предложены условия проведения паровоздушной конверсии коммерческого дизельного топлива, препятствующие дезактивации катализатора.

Предложенные в работе методики синтеза позволяют получать воспроизводимый состав катализатора с размером частиц активного компонента 1-3 нм.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертационной работы представляют интерес для предприятий, занимающихся разработкой ЭХГ на ТОТЭ таких как Госкорпорация

«Росатом», АО «ОДК» и др.

Публикации, отражающие основное содержание диссертации

Материалы диссертации представлены на российских и международных конференциях различного уровня и достаточно полно отражены в публикациях автора. Основные научные результаты диссертации изложены в 10 публикациях, в том числе 6 статей в журналах из списка рекомендуемых Высшей аттестационной комиссией. Три из них в зарубежном журнале (International Journal of Hydrogen Energy, Q1) три – в российском журнале (Кинетика и катализ, У2).

Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы и приложения. Текст диссертации изложен на 141 странице, содержит 54 рисунка и 17 таблиц. Список использованной литературы состоит из 132 источников.

В диссертационной работе представлен обширный материал, полученный, в том числе, в результате большого объема проведенных экспериментальных исследований на физических моделях и в условиях работы топливного процессора паровоздушной конверсии ДГ.

Описан метод приготовления структурированных катализаторов типа “наночастицы металла/наночастицы активного оксида/структурный оксидный компонент/структурированная металлическая подложка из сплава FeCrAl”. Проведены сопоставительные каталитические исследования Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ}/Θ-Al₂O₃/FeCrAl, Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ}/Θ-Al₂O₃/FeCrAl и Pt-Rh//Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ}/Θ-Al₂O₃//FeCrAl структурированных катализаторов в паровоздушной и паровой конверсии дизельного топлива и модельных смесей жидких углеводородов в синтез-газ. Выявлено, что как в паровой, так и в паровоздушной конверсии одним из основных процессов является протекающий параллельно целевой реакции крекинг углеводородов. Обнаружено, что Rh-содержащий катализатор является более активным и менее подверженным процессу зауглероживания. Определены реакционные условия, способствующие достижению полной конверсии углеводородного топлива и близкому к равновесному распределению концентраций основных продуктов реакции.

Установлена реакционная способность компонентов дизельного топлива и их вклад в процессы зауглероживания катализатора. Показано, что ди- и полиароматические соединения с наибольшим трудом подвергаются конверсии, при этом их наличие в составе топлива приводит к ускорению процессов сажеобразования. Установлено, что в ходе конверсии углеводородного топлива в присутствии серосодержащих соединений катализатор подвергается ускоренной дезактивации, что обусловлено одновременным отложением серы и углерода. Показано, что регенерация воздухом эффективно удаляет углерод, тогда как сера частично сохраняется на поверхности катализатора. Регенерация паром является менее эффективным способом, протекая при температурах, близких к реакционным.

Диссертационная работа Шилова В.А. соответствует паспорту специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ», поскольку содержание диссертации относится к следующим областям исследований из паспорта указанной научной специальности: «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности.» (п.3); «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах.» (п.6).

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Основные положения диссертации с достаточной полнотой отражены в публикациях ее автора.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов подтверждается применением комплекса общепринятых каталитических и физико-химических методов и подходов исследования свойств катализаторов. Экспериментальные результаты были неоднократно проверены на воспроизводимость, сопоставлены как с расчётными данными о продуктах реакции, так и с результатами, представленными в научной литературе.

Замечания по диссертационной работе

1. На рисунке 3.3.1 видно, что при протекании паровой конверсии при разных температурах температура на входе и выходе из каталитического блока различалась на 25-75 С. Чем это можно объяснить?

2. На странице 83 указано что «... удаление углеродных отложений кислородом практически завершилось после 170 мин проведения процесса (Рисунок 4.1.2). В случае же регенерации водяным паром даже после 200 мин наблюдалось ее активное протекание, судя по отсутствию существенного снижения интенсивности сигналов CO, CO₂ и H₂». Вместе с тем из рисунка 4.1.3. видно, что сигнал CO₂ практически отсутствует, а в то же время из рисунка 4.1.2 видно, что сигнал CO₂ в крайней правой части рисунка ещё достаточно высок. Нет ли здесь противоречия?

3. Из данных таблицы 5.3.1 следует что наилучшие характеристики в условиях ПВК гексадекана продемонстрировал катализатор с добавкой гадолиния. С чем это может быть связано?

Указанные замечания не снижают научной и практической ценности выполненных исследований и не влияют на общую положительную оценку представленной диссертационной работы

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 завершенным научным исследованием, отвечающим требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и ее автор, Шилев Владислав Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Отзыв на диссертацию был обсужден и одобрен на заседании ученого совета ИФТТ РАН 27 октября 2025 г.

Составитель отзыва:

Самойлов Александр Валерьевич, кандидат технических наук по специальности 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий, старший научный сотрудник Лаборатории водородной энергетики Федерального

государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела
имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук (ИФТГ РАН),

Адрес: 142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипяна, д. 2,

Телефон: +7(496)52 282-30; +7 (985)-661-7995,

эл. почта: samoilov@issp.ac.ru.

«28» октября 2025



А.В. Самойлов

Подпись А.В. Самойлова заверяю:

Ученый секретарь ИФТГ РАН, к.ф.-м.н.

А.Н. Терещенко