

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Снытникова Павла Валерьевича

**«Каталитическая очистка водородсодержащих смесей
методами избирательного окисления и метанирования
монооксида углерода»,**

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 02.00.15 – кинетика и катализ

Актуальность темы. Применение водорода в качестве топлива и использование водородных топливных элементов, в частности низкотемпературных протонообменных мембранных топливных элементов, открывает уникальную возможность решения многих проблем, связанных с защитой окружающей среды. Прогресс в этом направлении сдерживается многими факторами, в частности разработкой эффективных систем очистки от оксида углерода (II) водородсодержащих газовых смесей – реформата. Содержание CO в реформате драматическим образом влияет на показатели работы топливного элемента, снижая их вследствие адсорбции CO на платиновых электродах и блокирования центров для адсорбции водорода. Глубокая очистка реформата от оксида углерода (II) до необходимой концентрации ниже 0.001 объемных процента возможна с помощью каталитического избирательного окисления или избирательного метанирования CO. К сожалению, проведенные в этой области каталитические исследования носят локальный характер, и как правило ограничиваются лабораторными исследованиями, не масштабированы на проведение процесса в промышленных установках. Опираясь на опубликованные в научной литературе данные, можно утверждать, что определение стратегии дальнейшего поиска каталитических систем для очистки водородсодержащих

газовых смесей от СО возможно исключительно при наличии фундаментальной информации о строении и свойствах каталитических систем, детальном изучении кинетики процесса и рассмотрении процесса в условиях, близких к промышленной реализации. Хорошим примером подобного исследования является диссертационная работа П.В. Снытникова. В диссертации проводится синтез конкретных каталитических систем для избирательного окисления и избирательного метанирования СО в реформате, рассматривается взаимосвязь структуры катализатора с его активностью и селективностью и, что особенно ценно, разработан пилотный реактор и проведены испытания разработанных катализаторов для глубокой очистки реформата от СО.

На основе вышеизложенного можно утверждать, что диссертационная работа Снытникова П.В. отвечает современному уровню научных исследований в области кинетики и катализа, имеет практическую направленность и фундаментальную значимость. Следовательно, актуальность темы диссертационной работы не вызывает сомнений.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Диссертационная работа Снытникова П.С. соответствует всем методологическим правилам современного научного исследования. Работа базируется на критическом анализе научной литературы, посвященной способам очистки реформата от СО, и современному состоянию исследований в области разработки катализаторов и условий проведения реакции избирательного окисления и избирательного метанирования СО в реформате (470 ссылок на источник).

Один из основных вопросов, рассмотренных в диссертации, связан с поиском новой каталитической системы для метанирования СО. Среди рассмотренной обширной серии катализаторов найдена наиболее эффективная система, представляющая собой никель, нанесенный на оксид церия с примесью хлора. Для данного катализатора предложено объяснение активности селективного метанирования СО. Полученные результаты

оформлены в виде патентов, что убедительно доказывает практическую значимость работы. Установленные закономерности и выводы дополняют имеющуюся информацию о катализаторах очистки водородсодержащей газовой смеси от оксида углерода (II). На основании полученных результатов сделаны логичные выводы. Таким образом, можно отметить высокую степень обоснованности научных положений и выводов, приведенных в диссертации.

Достоверность и новизна. Достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается высоким уровнем выполненных экспериментальных и теоретических исследований, применением широкого спектра общепринятых каталитических и физико-химических методов исследования каталитических систем, воспроизводимостью экспериментальных результатов и их согласованностью с литературными данными.

Полученная в диссертации информация позволила установить новые и важные закономерности протекания реакции каталитического избирательного окисления и избирательного метанирования СО в реформате, имеющие фундаментальные и прикладные значения, а именно:

- установлена взаимосвязь структуры оксидных медно-цериевых катализаторов с каталитическими свойствами в избирательном окислении СО в реформате, определен оптимальный подход приготовления катализаторов;
- разработана кинетическая модель избирательного окисления монооксида углерода в водородсодержащих смесях на оксидных медно-цериевых катализаторах, рассчитаны константы скорости, энергии активации, порядки по компонентам и оптимальная толщина слоя катализатора на стенках микроканалов (20-30 мкм);
- основываясь на полученных данных о структуре Cu/CeO₂, кинетике и механизме избирательного окисления монооксида углерода на данном катализаторе был создан эффективный блок из 26 параллельно соединенных микрореакторов для очистки реформата от СО;

- предложен новый способ получения биметаллических нанесенных катализаторов Au-Cu и Pt-M (M=Fe, Co, Ni), основанный на разложении двойных комплексных солей;

- показано, что полученные катализаторы $\text{Au}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{CeO}_2$ и $\text{Pt}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{SiO}_2$ являются перспективными системами для избирательного окисления CO в реформате;

- впервые обнаружено, что Cl-содержащие Ni/CeO₂ катализаторы обладают высокой активностью и селективностью, обеспечивая глубокую очистку реформата от CO. Дано научное объяснение установленному факту;

- разработана методика закрепления Cl содержащего Ni/CeO₂ катализатора на металлических сетках, представляющих собой блочные катализаторы, для компактных реакторов глубокой очистки CO в реформате.

Важно отметить, что в работе удачно сочетаются современные экспериментальные исследования фундаментального характера и прикладное применение, что, несомненно, демонстрирует высокий научный уровень и востребованность диссертации.

Замечания по диссертационной работе.

1. В литературном обзоре большое внимание уделено рассмотрению каталитических систем на основе рутения, но далее в диссертационной работе исследования на них не проводились.
2. По словам автора «Актуальность данной темы обусловлена отсутствием подходов по приготовлению структурированных систем, обеспечивающих *высокую теплопроводность катализаторов*». В тексте диссертации каких-либо сравнительных данных о теплопроводности полученных катализаторов не приведено. Возможно, что выполнение этого условия обеспечивается только применением металлической сетки?
3. Структура представленной работы подразделяется на отдельные два способа очистки от CO: каталитическое селективное окисление и метанирование оксида углерода (II). Однако для двух процессов

рассмотрены совершенно разные каталитические системы. Какой способ все-таки автор более рекомендует использовать? И возможно ли на предложенных каталитических системах протекание двух процессов одновременно, как указано в тексте диссертации: «В этой связи для компенсации недостатков этих способов глубокой очистки водородсодержащей смеси от СО *предлагалось совмещать обе реакции в одном реакторе*».

Соответствие диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней. Автореферат представляет собой сжатое изложение результатов диссертационной работы Снытникова П.В. По своей структуре он полностью соответствует диссертации. Выводы достоверны и отражают суть проведенных исследований. Основные результаты диссертации опубликованы в 23-х статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и/или Scopus и входящих в список ВАК, и одном обзоре, получено 8 патентов на изобретения Российской Федерации. Апробация результатов работы на различных международных и российских конференциях проведена в достаточном объеме в период с 2006 г. по 2019 г.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с разработкой каталитических систем глубокой очистки водородсодержащих смесей от монооксида углерода до уровня ниже 10 ppm, что имеет значение для развития мировой водородной экономики и достижения задачи водородной энергетики, сформулированной в Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года. Автор диссертации Снытников Павел Валерьевич заслуживает присуждения

ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 –
кинетика и катализ.

Пичугина Дарья Александровна
Доцент кафедры физической химии,
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
доктор химических наук, доцент
11.11.2020г.

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Телефон: +

E-mail: +