

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Снытникова Павла Валерьевича «Каталитическая очистка водородсодержащих смесей методами избирательного окисления и метанирования монооксида углерода», представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ»

Актуальность темы исследования. В последнее время, низкотемпературные протонобменные мембранные топливные элементы (ПОМТЭ) рассматриваются в качестве ключевых элементов водородной энергетики, обеспечивающих доставку энергии непосредственно потребителю, в том числе в системах распределённой энергетики. Идеальным топливом для таких топливных элементов является водород, но природные источники водорода отсутствуют на Земле. Также топливом для ПОМТЭ могут служить водородсодержащие смеси (реформаты), получаемые окислительной конверсией углеводородов. Однако в этом случае, критически важным, является удаление из водородсодержащих смесей примесей монооксида углерода, который является ядом для анода топливного элемента. Для внедрения таких топливных элементов в практику, необходимо разработка энерго- и экономически эффективных методов очистки водородсодержащих газовых смесей от примесей монооксида углерода. Поэтому диссертационная работа Снытникова П.В. посвященная разработке катализаторов и структурированных систем на их основе для очистки водородсодержащих смесей от СО путём избирательного окисления и метанирования монооксида углерода, содержащегося в реформате, безусловно является актуальной и вносит существенный вклад в решение данной проблемы.

Научная новизна. Полученные в работе основные результаты соответствуют критериям новизны, что подтверждается публикация в высорейтинговых научных журналах. В качестве наиболее важных следует отметить:

- разработка новых методов синтеза катализаторов с заданной структурой и свойствами для реакций избирательного окисления и метанирования монооксида углерода;
- установление взаимосвязи между структурой катализаторов и их свойствами (активность, селективность) в реакциях избирательного окисления и метанирования монооксида углерода;
- разработка кинетической модели избирательного окисления СО в водородсодержащем реформате;
- новые данные о влиянии природы носителя, активного компонента и добавок галогенов на активность и селективность Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторов в реакции избирательного метанирования монооксида углерода в реформате.

Практическая значимость. Полученные в работе результаты по синтезу катализаторов и изучению закономерностей протекания реакций избирательного окисления и избирательного метанирования монооксида углерода были использованы для разработки и при испытаниях пилотных реакторов для очистки водородсодержащего реформата от СО. В частности продемонстрирована возможность использования блока из

26 параллельно соединенных микрореакторов для очистки реформата от монооксида углерода до уровня < 10 ppm. Также практическая значимость полученных результатов подтверждается 8 патентами РФ на изобретения.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа Снытникова П.В. оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к научно-квалификационной работе на соискание ученой степени доктора наук. Диссертация изложена 325 страницами, содержит 27 таблиц, 102 рисунка и состоит из введения, шести глав, заключения и выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы содержащего 468 наименований.

Во введении дано обоснование актуальности проведенного исследования, описано современное состояние и степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, описаны новизна, теоретическая и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, представлена информация об апробации работы и дано описание структуры диссертации.

В первой главе приводится обзор литературных данных по теме работы. Рассмотрено и проанализировано современное состояние исследований по избирательному окислению и избирательному метанированию монооксида углерода, в том числе условия проведения реакций и перспективные катализаторы. На основании анализа литературных данных сформулированы задачи исследования и определены перспективные каталитические системы.

Во второй главе подробно описаны экспериментальные методики, использованные в работе, в том числе методики и оборудование для проведения каталитических исследований, методики приготовления и изучения свойств катализаторов. Приводится информация о физико-химических методах, приборах и оборудовании, использованных для охарактеризования катализаторов.

В третьей главе представлены результаты по изучению избирательного окисления монооксида углерода в реформате на гранулированных оксидных медно-цериевых и нанесённых биметаллических (Au-Cu, Pt-M) катализаторах.

Для приготовления оксидных медно-цериевых катализаторов автором, впервые, был использован метод полимерного предшественника (метод Пекини). Показано, что приготовленные этим методом катализаторы, по сравнению с методами пропитки или соосаждения, характеризуются более равномерным распределением меди в виде твердого раствора $Cu_xCe_{1-x}O_y$. Установлено, что окончательное формирование активных центров происходит под действием реакционной среды, в результате оксидные медно-цериевые катализаторы, содержавшие 5-10 мас.% Cu, не зависимо от способа приготовления (методом Пекини или методом пропитки), обладают одинаковой активностью и селективностью в избирательном окислении CO в реформате. Поэтому, метод пропитки был рекомендован для приготовления оксидных медно-цериевых катализаторов как наименее трудоемкий.

Для нанесённых биметаллических Au-Cu катализаторов установлено определяющее влияние природы носителя на их каталитические свойства в реакции избирательного окисления монооксида углерода в реформате.

Был приготовлен катализатор состава 2,6 мас.% Pt_{0,5}Co_{0,5}/SiO₂ снижающий концентрацию СО в водородсодержащих смесях различного состава до < 10 ppm при температурах 70-95 °С.

В четвертой главе представлены результаты изучения избирательного окисления СО в реформате в микроканальных реакторах с нанесенным оксидным медно-цериевым катализатором. Был разработан способ нанесения оксидных медно-цериевых катализаторов на стенки микроканальных реакторов, позволяющий получать покрытия, устойчивые к механическим воздействиям и стабильные в условиях протекания реакции избирательного окисления монооксида углерода в реформате. Определены оптимальные условия избирательного окисления СО в микроканальных реакторах, позволяющие снижать концентрацию монооксида углерода до < 10 ppm.

Предложена кинетическая модель избирательного окисления СО на оксидных медно-цериевых катализаторах. Показано, что выполненные с использованием данной модели расчёты, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными и могут быть использованы при масштабировании процесса. Продемонстрирована возможность использования блока из 26 параллельно соединенных микрореакторов для очистки реформата от монооксида углерода до уровня < 10 ppm, в количестве, необходимом для питания ПОМТЭ мощностью 100 Вт.

Пятая глава посвящена избирательному метанированию монооксида углерода в реформате на гранулированных Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторах. Изучено влияние природы оксидного носителя (CeO₂, Al₂O₃, ZrO₂) на свойства Ni-содержащих катализаторов. Проведено сопоставление свойств приготовленных катализаторов, со свойствами промышленных Ni-содержащих катализаторов. Показано, что только Cl-содержащие Ni/CeO₂ катализаторы обладают достаточной активностью и селективностью, обеспечивая глубокую очистку реформата от СО ниже уровня 10 ppm. Определено влияние содержания и способа введения Cl на активность и селективность хлорсодержащих Ni/CeO₂ катализаторов. Так же было установлено, что Fe- и Co-содержащие катализаторы, нанесённые на CeO₂, не эффективны в реакции избирательного метанирования монооксида углерода.

На основании результатов кинетического исследования и *in situ* инфракрасной спектроскопии предложен механизм, объясняющий эффективность хлорсодержащих Ni/CeO₂ катализаторов в реакции избирательного метанирования СО.

В заключительной, **шестой главе**, приведены результаты изучения избирательного метанирования СО в реформате на структурированных Cl-содержащих Ni/CeO₂ катализаторах, состоящих из металлической сетки, на поверхность которой нанесен слой активного катализатора. Проведено сравнение каталитических свойств структурированного катализатора, с нанесённым слоем катализатора 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ со свойствами, аналогичного по составу гранулированного катализатора. Проведено испытание структурированного катализатора в лабораторном и пилотном реакторе. Разработанный структурированный катализатор может быть использован при разработке компактных реакторов очистки водородсодержащего реформата.

В заключении подводятся основные итоги выполненного исследования.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов. Достоверность приведенных в работе результатов подтверждается использованием

широкого комплекса современных физических и физико-химических методов исследования катализаторов и каталитических реакций (РФА, ПЭМ, HAADF-STEM, EDX-картирование, РФЭС, РЭМ, ИКС, БЭТ, хемосорбция СО и др.). Полученные автором результаты хорошо согласуются с литературными данными.

Достоверность научных положений диссертации и обоснованность представленных выводов надежно подтверждается экспериментальными данными.

Основные результаты работы опубликованы в 23 статьях и 1 обзоре в рецензируемых научных журналах рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и/или Scopus. Также автором получено 8 патента РФ на изобретения.

Основные результаты работы были многократно представлены и прошли апробацию на международных и российских научных форумах, что еще раз подтверждает достоверность и обоснованность представленных в работе выводов.

Автореферат полностью идентичен по содержанию диссертации и дает необходимую информацию о проведенных исследованиях, сделанных на их основании выводах и положениях, выносимых диссертантом на защиту.

По диссертационному исследованию имеются следующие вопросы замечания:

1. Автором разработаны эффективные каталитические системы для очистки водородсодержащего реформата от примесей СО методами избирательно окисления и избирательного метанирования. Какой из этих методов, по мнению автора, наиболее перспективен для практического применения? В каких случаях, автор рекомендует использовать, метод избирательно окисления, а в каких - метод избирательного метанирования?

2. Какой ресурс работы оксидных медно-цериевых катализаторов, нанесённых на стенки микроканальных реакторов? Возможна ли регенерация медно-цериевых катализаторов, нанесённых на стенки микроканальных реакторов?

3. Исследование реакции избирательного окисления монооксида углерода проводилось с использованием модельных газовых смесей, содержащих СО, СО₂, Н₂, О₂, Не. В реальном реформате могут присутствовать примеси углеводородов. Как такие примеси будут влиять на протекание процесса окисления СО на изученных катализаторах?

4. Также имеются небольшие погрешности при оформлении диссертации. Так на с. 68 дается ссылка на рисунок 1.3 вместо ссылки на рисунок 1.4. Имеются ошибки в подписи к рисунку 5.30 на с. 229.

Заданные вопросы и сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации и не ставят под сомнение основные результаты и выводы.

Диссертационная работа Снытникова Павла Валерьевича «Каталитическая очистка водородсодержащих смесей методами избирательного окисления и метанирования монооксида углерода» является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенных автором исследований разработаны новые эффективные катализаторы и структурированные системы на их основе для очистки водородсодержащих смесей от монооксида углерода и получены новые данные о

закономерностях протекания реакций избирательного окисления и метанирования монооксида углерода.

Диссертация полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (в ред. Постановления правительства РФ от 21.04.2016 № 335) предъявляемым к докторским диссертациям и пп. 2, 3 и 6 паспорта специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ», а её автор Снытников Павел Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент

Д.х.н., зам. директора ИХХТ СО РАН
(диссертация защищена по специальности
02.00.04 – «физическая химия»)

Чесноков Николай Васильевич

16.11.2020

Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИХХТ СО РАН) - обособленное подразделение ФГБУН
«Федеральный исследовательский центр «Красноярский
научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»
660036 г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24
тел.

Под
учет

Ю.Н.Зайцева