

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

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

Развитие водородной энергетики неразрывно сопряжено в настоящее время с активным развитием индустрии топливных элементов, работающих на водороде. При этом с учетом высокой стоимости «зеленого» водорода, получаемого электролизом с использованием возобновляемого электричества (почти в четыре раза дороже водорода, получаемого паровой конверсией метана), технологии синтеза водорода из углеродсодержащего сырья в сочетании с CCS еще долгое время будут играть значительную роль при производстве этого энергоносителя для топливных элементов. Хорошо отработанные методы получения водорода с использованием паровой или окислительной конверсии требуют очистки получаемого водорода для его использования в топливных элементах. Таким методом позволяют получать синтез-газ (смесь монооксида углерода и водорода), который с использованием паровой конверсии монооксида углерода дает смесь диоксида углерода и водорода. После выделения диоксида углерода стандартными методами оставшийся водород, как правило, содержит небольшое количество (доли процента) монооксида углерода, который является ядом для катализаторов, применяемых в низкотемпературных топливных элементах. Концентрация его должна быть снижена до 10 млн. долей, что требует применения особых подходов: каталитического метанирования или окисления. В целом, эти процессы были освоены для крупнотоннажных производств аммиака, где СО также является каталитическим ядом. Однако применимость их для мало- и среднетоннажных производств и использования в топливных процессах не всегда экономически оправдана, что требует разработки новых каталитических систем для указанных реакций и методов организации процесса, которые позволяют использовать компактные устройства при высоких скоростях загрязненного водорода и работы, которые соответствуют указанному направлению, представляя особый интерес для развития новой энергетики. При этом важным для создания малых установок является проведение исследований и на смесях, из которых не выделяется специально образующийся диоксид углерода перед использованием, что характерно для гибридных систем, включающих в себя традиционный двигатель на углеводородном топливе и дополнительный топливный элемент с высоким КПД, причем само топливо используется и для получения водорода. В результате общий расход топлива оказывается существенно ниже, чем для традиционных автомобилей на основе ДВС.

Вышеизложенное позволяет утверждать, что диссертационная работа Снытникова П.В., посвященная разработке эффективных катализаторов и структурированных систем на их основе для очистки водородсодержащих смесей от монооксида углерода, установление закономерностей протекания реакций избирательного окисления и избирательного метанирования СО в реформате на таких катализаторах, путей повышения их стабильности и селективности, является актуальной. Цель и задачи, сформулированные автором диссертационной работы, соответствуют одному из важнейших направлений новой

энергетики – созданию эффективных методов получения водорода при небольшой общей производительности установки.

Диссертационная работа Снытникова П.В. состоит из введения, шести глав, выводов, списка использованных литературных источников (468 наименований). Объем работы составляет 325 страниц, включая 102 рисунка и 27 таблиц.

Логически работа включает в себя две объемные части: одна посвящена разработки катализаторов и структурированных систем для окисления СО в водородсодержащих смесях, вторая - сходные исследования в отношении восстановления СО в метан в смеси, содержащей значительное количество диоксида углерода и воды

Во введении в соответствии с требованиями ВАК приведено обоснование актуальности темы диссертации, сформулирована цель исследования, задачи, научная новизна, определена практическая значимость работы, представлены положения, выносимые на защиту и т.д.

В первой главе «Обзор литературы» автором проведен анализ существующих в настоящее время подходов к удалению монооксида углерода из водородсодержащих смесей, которые могут быть применимы для топливных элементов с полимерным электролитом, анализируются катализаторы, которые используются для малотоннажных систем метанирования и окисления СО в среде водорода; обосновывается выбор активных элементов для синтеза катализаторов и преимущества структурированных носителей (прежде всего быстрый теплоотвод) для топливных процессоров.

Во второй главе диссертации представлено описание методологии исследования, методик синтеза катализаторов и физико-химических методов исследования, которые обеспечили получение результатов по особенностям строения и свойствам каталитических систем для окисления и восстановления монооксида углерода

В третьей главе представлены результаты исследования нескольких типов катализаторов для окисления СО в среде водорода, получены данные, которые ярко демонстрируют основные достоинства и недостатки каждой из систем, механизмы их дезактивации. Представлены результаты для катализаторов на основе меди и оксида церия, золото-медных катализаторов, нанесенных на различные оксиды; платиново-кобальтовых и платиново-железных нанесенных из двойных комплексных систем.

В четвертой главе обобщены данные, связанные с исследованием структурированных систем на основе медно-цериевых систем. Обсуждаются особенности методов синтеза таких катализаторов и создания собственно структурированной системы, предложена кинетическая модель процесса, оценена оптимальная толщина слоя катализатора, предложена модель микроканального реактора и предложен микроканальный реактор для очистки от СО для топливного процессора мощностью 100 Вт.

В пятой главе работы проведен анализ результатов исследования ряда гранулированных катализаторов на основе триады железа, нанесенных на оксидные носители, прежде всего на оксид церия; подробно изучено модифицирование хлором никелевых катализаторов, нанесенных на оксид церия и особенности структурных изменений при такой модификации, влияющего на повышение субстратной селективности по отношению СО и на активность катализатора. Приведено сравнение с системами, известными в литературе.

Наконец, в шестой главе представлены данные по синтезу и особенностям поведения структурированных систем на основе фехраля с нанесенными катализаторами на основе

никеля-оксида церия, которые показали себя как высокоселективные и активные системы для метанирования СО.

Основные научные результаты диссертационной работы Снытникова П.В. определяющие её новизну, состоят в следующем:

1. Установлено, что системы, содержащие наночастицы меди (5-10% металла) и оксид церия ($\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{1-x}$), являются высокоактивными в окислении СО в среде водорода и обеспечивают достижение концентрации 10 млн. долей, причем активность и селективность таких систем не зависит от способа приготовления – в катализаторах после начала реакции наблюдается изменение дисперсности наночастиц меди и в конечном счете образуются катализаторы, соответствующие по их дисперсности системам, полученным методом пропитки. На основе метода пропитки разработан способ нанесения оксидных медно-цериевых катализаторов на стенки каналов микроструктурированных реакторов, показано что такого рода системы сочетают как устойчивость к механическим воздействиям, так и обеспечивают избирательное окисление монооксида углерода в реформате со снижением концентрации с 2 % до 10 млн. долей. Исходя из установленного факта параллельного протекания окисления СО и H_2 , значительного массива кинетических данных, полученных при различных температурах и концентрациях кислорода, предложена кинетическая модель и определены ее параметры. Это позволило осуществить моделирование работы микроканального реактора в процессе избирательного окисления СО в реформате. Эффективность как катализатора, так и модели подтверждены экспериментами на модельном процессоре, состоящем из 26 микроканальных реакторов.
2. Показано на примере синтеза нанесенных золото-медных и платиновых катализаторов, что использование двойных комплексных солей $[\text{M1Ln}][\text{M2Lk}]$ позволяет получать нанесенные катализаторы заданным составом биметаллических частиц. Для катализаторов, содержащих частицы золото-медь показано, что для достижения высокой активности в избирательном окислении СО необходимо их нанесение на активную подложку, причем наилучшие результаты достигаются при использовании в качестве носителя оксида церия, причем катализатор $5\text{AuCu}/\text{CeO}_2$ среди изученных систем был самым эффективным. Среди модифицированных платиновых катализаторов наилучшей оказалась система $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$, причем активность ее не изменяется при нанесении на инертный носитель – оксид кремния.
3. В результате систематического исследования катализатором на основе Fe-, Co- и Ni, нанесенных на CeO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , в реакции избирательного метанирования СО показано, что активностью, обеспечивающей достижение уровня СО в 10 млн. долей, обладает нанесенный на оксид церия никелевый катализатор, содержащий значительное количество хлора. Установлены особенности механизмов процессов метанирования и показано, что ионы хлора блокируют центры Ce^{3+} на поверхности носителя за счет образования фазы или поверхностных соединений CeOCl и препятствуют конкретной реакции метанирования диоксида углерода (вследствие ингибирования образования карбонатов и гидрокарбонатов), не влияя на метанирование монооксида. При этом наибольшей избирательностью обладает система состава $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$.
4. Предложен метод создания структурированных систем для избирательного метанирования СО с использованием хлорсодержащего катализатора Ni/CeO_2 в

качестве основы использована фехралева сетка, на которой был выращен промежуточный слой игольчатых кристаллов $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, что позволяло далее наносить катализатор с получением системы, устойчивой к механическим воздействиям. Существенно, что сам структурированный катализатор с содержанием активной фазы 10-13 % показал при селективности более 70% в метанировании СО свою высокую эффективность в пилотном реакторе, спроектированном для очистки реформата для питания 3кВт топливных элементов. Следует отметить, что работа по созданию структурированных катализаторов носит не только теоретический, но и практический характер и может быть использована при создании систем топливный процесс- топливный элемент с полимерным электролитом.

Результаты диссертационной работы прошли апробацию на международных и всероссийских научных и технических конференциях, в том числе и наиболее авторитетных в области науки о катализе. По материалам диссертации опубликовано 23 статьи в журналах, включенных в международную базу данных Web of Science, и/или Scopus и входящих в список ВАК, получено 8 патентов на изобретения Российской Федерации.

Диссертационная работа, несомненно, представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, однако имеется ряд замечаний и дополнений, касающихся ряда аспектов интерпретации результатов работы:

1. В работе автор почему-то ничего не говорит об опыте удаления СО на промышленных предприятиях по производству аммиака (содержание СО для большинства катализаторов должно быть меньше 10 млн. долей), где метанирование является классической стадией, также существует и процесс селективного окисления - The Selectox process (Engelhard). В результате читатель сам должен «додумывать», в чем различие требований к каталитическим системам и собственно производительности катализатора для топливного процессора (прежде всего высокая концентрация диоксида углерода и воды, зачастую азота) и для хорошо известных подходов, которые используются при производстве водорода для синтеза аммиака.
2. В работе в выводах не указывается на важность использования структурированных систем: возможность достижения высоких объемных скоростей и высокой скорости отвода тепла – с учетом тематики и целей работы это один из наиболее важных моментов, который следовало бы упомянуть.
3. В работе ряд выводов по разделам и собственно общий выводов формулируется с некоторой «погрешностью». Так, вывод 3 указывает, что «каталитические характеристики параллельно соединенных микрореакторов при кратном увеличении скорости потока реформата тождественны каталитическим свойствам отдельного микрореактора, что позволяет масштабировать процесс очистки водородсодержащих смесей от СО методом избирательного окисления монооксида углерода». Что такое каталитические свойства микрореактора? (скорее это жаргонизм). Интуитивно понятно, что распределение потоков по нескольким микроканальным реакторам при кратном увеличении по отношению к одному микрореактору скорости потока позволяет сохранить для каждого микрореактора исходный поток и обеспечить сохранение условий реакции, а значит позволит масштабировать процесс. Достаточно было бы указать на возможность масштабирования. На стр. 179 в выводах по главе указано, что «на примере 26 параллельно соединенных микрореакторов, суммарно содержащих 0,73 г оксидного

медно-цериевого катализатора, продемонстрировано, что их интегральные каталитические характеристики при кратном увеличении скорости потока реформата тождественны каталитическим свойствам отдельного микрореактора» (стр.179). Необходимо было указать размерные характеристики указанных реакторов в выводе. Как и в общем выводе, сам факт сохранения характеристик является очевидным при равномерном распределении потоков по реакторам. Неудачным является название раздела 5.2.4.5. «Предполагаемая модель $\gamma\text{Ni}(\text{Clx})/\text{CeO}_2$ катализаторов», скорее речь идет о модели процесса метанирования в связи с данными по структуре катализатора.

4. В главе три использовался лишь один метод получения нанесенных биметаллических частиц золото-медь из двойных комплексов, имело бы смысл привести данные собственных экспериментов по аналогичному катализатору, полученному другими методами. Автор ограничился лишь сравнением с литературными данными, выделил их в раздел 3.2.1.3
5. Во всех случаях зависимости конверсии СО от температуры при окислении на гранулированных и структурированных катализаторах носят колоколообразный характер. Автор связывает этот факт с расходом кислорода на окисление водорода. Возможно ли оценить, как будет зависеть селективность и собственно температурное окно от соотношения энергий активации (они получены лишь для случая медьцериевого катализатора) Можно ли сформулировать на основании результатов работы, что влияет на такую разницу в энергии активации, и, значит, температуру, при которой начинает падать активность. Сходный вопрос возникает при рассмотрении реакций метанирования - в этом случае речь должна идти об энергиях активации метанирования СО и СО₂. Можно ли в последнем случае сформулировать на основе проведенной работы общие требования к катализатору метанирования с точки зрения соотношения констант скоростей и энергий активации указанных реакций.
6. В разделе 5.2.5 дается анализ влияния метода введения хлора в катализатор на его структурные характеристики и каталитические свойства. Хотелось бы видеть из обширного проведенного материала по данному вопросу четкие выводы по влиянию метода введения на активность.

Указанные недостатки не влияют на высокую оценку работы в целом. Рассматриваемая диссертационная работа представляет законченное научное исследование, которое включает в себя обширный и подробный экспериментальный материал бесспорно создает фундамент для разработки промышленных структурированных систем и гранулированных катализаторов для использования в топливных процессах при удалении СО из водородсодержащих смесей как методом метанирования, так и с использованием окисления СО до СО₂. Результаты получены с использованием современных физико-химических методов анализа, кинетического моделирования и полностью обоснованы. Автореферат и публикации, в том числе, в рецензируемых журналах, полностью отражают содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы.

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Снытникова П.В. соответствует п.9 Положения ВАК «Положения о порядке присуждения ученых степеней». Диссертация отвечает паспорту специальности 02.00.15 – «Кинетика и катализ» по п.3. «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для

проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности».

Представляемая диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения в области создания каталитических систем для очистки водородсодержащего газа в реформатах различного состава от небольших количеств СО до уровня в нескольких млн. долей, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение. Автор диссертационной работы, Снытников Павел Валерьевич, бесспорно заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 – «Кинетика и катализ»

Официальный оппонент

Чл.-корр. РАН

Д.х.н., директор ИНХС РАН

Максимов Антон Львович

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического
синтеза им. А.В.Топчиева
Российской академии наук (ИНХС РАН)
19991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Телефон +7

Подпись

Ученый

Ю.В. Костина

23.11.2020