

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Ивановой Наталии Анатольевны на тему «Низкотемпературный каталитический конвертор водорода на основе гидрофобных катализаторов»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ

В настоящее время атомная энергетика, как в мире, так и в России, остается востребованным источником энергии, особенно ввиду ужесточающихся запретов на выбросы парниковых газов, образующихся в результате использования традиционных углеродсодержащих топлив. Основопологающей характеристикой атомного объекта является обеспечение его безаварийной эксплуатации, включающей в себя меры по достижению высоких показателей безопасности, в том числе радиационной. В результате работы атомного объекта образуется радиоактивный изотоп водорода – тритий, очистка воды от которого является важной технологической задачей. Наиболее эффективным с точки зрения процессов разделения изотопов водорода, выделения и концентрирования трития из водных радиоактивных отходов считается химическое разделение изотопов водорода в системе «вода-водород», однако его применение ограничено из-за отсутствия надежного аппарата для беспламенного и равномерного перевода потока водорода в поток жидкой воды с высокой степенью конверсии в стехиометрической смеси с кислородом. Зарубежные компании нашли решение в контролируемом процессе окисления водорода в низкотемпературных, за счет использования воды для отвода тепла непосредственно от слоя (зерен) катализатора, аппаратах на основе гидрофобных катализаторов. Вместе с тем, вышеописанная технология до сих пор остается коммерческой тайной и недоступна для отечественной отрасли. Поэтому разработка каталитического конвертора на основе отечественного гидрофобного катализатора с повышенной термостойкостью для

низкотемпературного процесса окисления водорода позволит повысить безопасность эксплуатации атомных объектов и будет способствовать развитию технологий разделения изотопов водорода в России. В связи с этим диссертационная работа Ивановой Н.А., посвященная низкотемпературному каталитическому конвертору водорода на основе гидрофобных катализаторов, является **актуальной**.

Научная новизна проведенного исследования заключается в следующем:

1. Разработана оригинальная методика модификации неорганического носителя катализатора окисления водорода с целью придания его поверхности гидрофобных свойств, характеризующихся углом смачивания поверхности 110-150°.
2. Уточнена методика приготовления эффективного гидрофобного платинового катализатора окисления водорода с концентрацией активного металла 0,2-0,5 масс. % на основе неорганического носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
3. Установлены корреляции между условиями приготовления катализаторов окисления водорода на неорганической основе и их основными физико-химическими и каталитическими свойствами.
4. Предложена оригинальная методика проведения ускоренного «старт-стоп» стресс-тестирования гидрофобного катализатора низкотемпературного окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом для определения стабильности его характеристик в процессе эксплуатации.

Практическая значимость работы:

1. Разработан гидрофобный катализатор $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (модифицированный) с повышенной термостойкостью не менее 623 К для процесса низкотемпературного окисления водорода в конверторе с прямым контактом теплоносителя и зерен катализатора.
2. Определены основные параметры работы низкотемпературного каталитического конвертора на основе гидрофобных катализаторов окисления водорода (полимерного катализатора марки РХТУ-3СМ и катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (модифицированный)) в широком диапазоне концентрации водорода в

потоке кислорода (воздуха), которые в дальнейшем могут использоваться для расчета и проектирования конверторов окисления водорода.

3. Проведены испытания верхнего узла обращения потоков (блока сжигания водорода в стехиометрической смеси с кислородом на основе гидрофобного катализатора Pt/Al₂O₃(модифицированный)) для установок разделения изотопов водорода в системе «вода-водород».

Достоверность и надежность полученных экспериментальных данных и сделанных выводов обеспечивается использованием современного экспериментального оборудования и большого арсенала физико-химических методов исследования каталитических систем и поэтому не вызывает сомнений.

Диссертационная работа Ивановой Н.А. состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 168 страницах машинописного текста, содержит 35 таблиц и 64 рисунка. Список литературы включает 171 работу отечественных и зарубежных авторов. Диссертационная работа хорошо структурирована и оформлена в соответствии с требованиями, установленными Министерством науки и высшего образования РФ.

Во введении автор отмечает актуальность, научную новизну, практическую значимость работы, цель и задачи исследования.

Литературный обзор содержит сведения о катализаторах окисления водорода, устройствах, которые применяются для окисления водорода в широком диапазоне концентраций. Приведены основные требования к носителям катализаторов, катализаторам окисления водорода. Проведен обзор различных типов (гидрофильных, гидрофобных, гидрофобизированных) катализаторов окисления водорода, описаны процессы и условия, в которых они преимущественно применяются.

Собранный и проанализированный в литературном обзоре материал позволил выбрать направления для исследования, сформулировать цели и задачи, а также подтвердить актуальность работы.

В методической части работы содержится описание методик модифицирования носителей, приготовления катализаторов, проведения каталитических экспериментов и определения основных физико-химических характеристик носителей и катализаторов. Приведены принципиальные схемы лабораторных стендов, эскизы каталитического конвертора для низкотемпературного процесса окисления водорода, а также схема установки разделения изотопов в системе «вода-водород» с использованием каталитического конвертора на основе приготовленного катализатора с оптимизированной загрузкой в качестве верхнего узла обращения потоков. Представлено описание методики ускоренного «старт-стоп» стресс-тестирования катализаторов с целью определения их долговечности в условиях проведения процесса низкотемпературного окисления водорода. Рассчитаны основные параметры, производительность и тепловой баланс процесса низкотемпературного окисления водорода в аппарате на основе гидрофобных катализаторов.

В экспериментальной части приводятся результаты проведенных исследований и их обсуждение. Экспериментальная часть включает:

- исследование процесса низкотемпературного каталитического окисления водорода в конверторе на основе известных марок гидрофобных катализаторов, включая отечественный катализатор на полимерной основе РХТУ-ЗСМ и зарубежный катализатор на неорганической основе Pt/SiO₂, гидрофобизированный (Япония);
- определение основных параметров каталитического конвертора, включая выбор устройств подачи газов и орошающих устройств, соотношения потоков газов в аппарате (стехиометрический и сверхстехиометрический по кислороду режимы), соотношения потоков орошающей воды и водорода, алгоритм пуска, выхода на заданную производительность и остановки аппарата;
- разработку методики приготовления катализаторов низкотемпературного окисления водорода на неорганической основе с повышенной термостойкостью, включая стадии модификации носителя с целью придания

его поверхности гидрофобных свойств и непосредственно приготовления катализатора; приводится принципиальная схема процесса приготовления;

- установление корреляций между условиями синтеза, типом и концентрацией модификаторов, природой исходного носителя и основными физико-химическими и каталитическими свойствами приготовленных образцов катализатора окисления водорода;
- проведение испытаний разработанного катализатора в процессе ускоренного «старт-стоп» стресс-тестирования в условиях протекания процесса низкотемпературного окисления водорода;
- изучение процесса низкотемпературного окисления водорода в каталитическом конверторе, определение теплового баланса аппарата, оптимизация тепловой нагрузка на катализатор по высоте аппарата;
- исследование работы установки химического изотопного обмена водорода в системе «вода – водород» с верхним узлом обращения потоков на основе каталитического конвертора с разработанным катализатором.

Выводы содержат заключения по проведенной работе.

Диссертационная работа Ивановой Н. А. логично построена, удовлетворительно оформлена, ее содержание соответствует поставленной цели.

В автореферате диссертации отражены основные результаты, полученные в работе. Имеющиеся публикации (5 печатных работ), 1 патент РФ на изобретение, а также участие в международных и всероссийских конференциях указывают на достаточную апробацию материалов диссертационной работы.

Замечания по работе:

1. Для приготовления катализаторов в качестве носителя выбрана гамма-окись алюминия различных торговых марок и два модификатора: гидрофобный оксид кремния и полиалкилсилоксановая эмульсия. Почему не исследованы другие неорганические вещества (например, диоксид кремния, углерод) как

носители катализатора? Проводились ли исследования с другими носителями и модификаторами?

2. Для приготовления катализаторов используется только метод пропитки носителя раствором прекурсора в ацетоне и затем восстановление платины в потоке водорода. Почему не были использованы другие методы?

3. Автором проводилось исследование кинетических характеристик каталитической реакции окисления водорода в области низких концентраций H_2 в потоке воздуха, были определены наблюдаемые константы скорости реакции и энергии активации в диапазоне температур 293-363 К. С чем связан представленный температурный диапазон? Более того, отмечу, что недостаточное внимание уделено механизму реакции и обоснованию протекания реакции по кинетике 1-го порядка.

4. В качестве катализатора сравнения в работе используется полимерный катализатор марки РХТУ-3СМ, хотя в литературном обзоре представлены и другие гидрофобные катализаторы. С чем это связано?

5. Автором предложен оригинальный метод ускоренного «старт-стоп» стресс-тестирования катализаторов в условиях процесса низкотемпературного окисления водорода для определения их долговечности. Было ли определено соотношение между количеством проведенных «старт-стоп» циклов при испытании катализаторов и реальным ресурсом их работы?

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и сделанным выводам рассматриваемая работа Ивановой Наталии Анатольевны представляет собой завершённую научно-квалификационную работу.

Диссертационная работа Ивановой Наталии Анатольевны соответствует паспорту специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Автор диссертации – **Иванова Наталия Анатольевна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

доктор химических наук

(02.00.15 - Кинетика и катализ),

главный научный сотрудник

лаборатории каталитических процессов

в топливных элементах ИК СО РАН

д.х.н., профессор



Собянин Владимир Александрович

16.06.2020

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Институт катализа СО РАН, ИК СО РАН)

Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 5

Телефон: +7(383)3309306

E-mail: sobyanin@catalysis.ru

Подпись Собянина В.А. заверяю

Ученый секретарь ИК СО РАН

д.х.н., профессор РАН



Козлов Денис Владимирович

