

## ОТЗЫВ

официального оппонента Либерман Елены Юрьевны на диссертацию Мосеевой Валерии Сергеевны на тему: «Повышение эффективности противоточного процесса изотопного обмена водорода с водой», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

**Актуальность работы.** Современным трендом развития энергетики является снижение выбросов токсичных компонентов и парниковых газов, образующихся в результате сгорания углеводородных видов топлива. Одним из путей решения этой проблемы является применение атомной энергетики, которая, согласно отчету научного центра Еврокомиссии, наносит меньший ущерб экосистемам. Для функционирования атомной электростанции (АЭС) необходимо применение тяжелой воды ( $D_2O$ ), которая выполняет роль замедлителя нейтронов и также является теплоносителем. В настоящее время для получения тяжелой воды применяется технология CECE (Combined Electrolyses and Catalysis Exchange), основанная на сочетании химического изотопного обмена (ХИО) с электролизом потока воды, циркулирующего в разделительной колонне. Реакция ХИО протекает в присутствии гидрофобного катализатора изотопного обмена при температуре  $50-80^\circ C$ . Представляет интерес применение двухтемпературной схемы, в которой обращение потоков осуществляется за счет разности температур, при этом эффективность процесса возрастает с увеличением разницы температур. В данном случае необходимо использование катализатора, обладающего термической устойчивостью до температур  $180-200^\circ C$ . Разработка такого катализатора позволит оценить целесообразность применения двухтемпературной технологии, а также существенно уменьшить объем разделительных колонн и, соответственно, количество применяемого катализатора. В связи с этим, тема диссертации Мосеевой В.С., посвященной выбору условий и оптимизации процесса изотопного обмена водорода с водой в противоточных колоннах с комбинированной загрузкой гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки, является, несомненно, актуальной.

**Анализ научной новизны и практической значимости диссертации.** Автором выполнен комплекс исследований, направленный на разработку синтеза катализаторов, исследования структуры и каталитических свойств в реакции изотопного обмена водород-вода, определения массообменных характеристик.

К **научной новизне** работы необходимо отнести:

1. Показано, что модификация гранул  $\gamma-Al_2O_3$  растворами силанов (метилтриметоксисилан, фенилсилсесквиоксан, метилфенилсилсесквиоксан) позволяет получить гидрофобизированный катализатор активации водорода, по каталитической

активности сопоставимый с опытно-промышленным катализатором РХТУ-3СМ, термостойкий в инертной атмосфере вплоть до 380°C;

2. Разработан способ приготовления гидрофобного платинового катализатора на основе СДВБ применительно к реакции изотопного обмена водорода. Найдено, что активность платинового катализатора на основе СДВБ зависит от способа подготовки носителя и возрастает с увеличением объема пор;

3. На основе гидродинамических исследований комбинированных загрузок в колонну гидрофобных и гидрофильных контактных элементов путем анализа кривых отклика при импульсном вводе трассера предложена методика оценки влияния объемного отношения гидрофобных и гидрофильных элементов и условий эксплуатации разделительных колонн на сплошность движения потока жидкости, влияющее на распределение задержки по жидкой фазе между статической и динамической составляющими;

4. Для анализа экспериментальных данных предложено математическое описание движения потока жидкости через смешанный насадочно-каталитический слой по методу случайных блужданий. Подтверждено, что с гидродинамической точки зрения для обеспечения сплошности потока жидкости максимальная доля катализатора Pt/СДВБ (диаметр гранул 0,8-1,2 мм) в смеси с гидрофильной насадкой (СПН 3x3x0,2 мм) не должна превышать 20 об. %, а наибольшее влияние на характер движения жидкости оказывает способ запуска колонны;

5. С использованием полученной базы физико-химических данных о составляющих процесса каталитического изотопного обмена в системе вода-водород выявлены закономерности влияния параметров его проведения на эффективность массообмена. Обнаружено существенное влияние конкурентной адсорбции паров воды и водорода на активных центрах катализатора на скорость каталитической составляющей процесса, а также показано, что снижение отношения потоков водяной пар/водород приводит к падению коэффициента массопередачи.

#### **Практическая и теоретическая значимость работы.**

1. Полученная в работе база физико-химических и гидродинамических данных расширяет возможности практического применения исследуемой технологии для разделения изотопных смесей водорода.

2. Результаты настоящей работы использованы для наработки опытной партии гидрофобного катализатора для системы нормализации изотопного состава тяжеловодного замедлителя реактора ПИК (Договор №26.05-Д-1-1/2018 от 29.12.2017).

3. Предложен метод исследования структуры потоков в колонне, позволяющий определять оптимальное соотношение гидрофобной и гидрофильной составляющей для загрузки противоточной колонны изотопного обмена.

**Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций** подтверждается

результатами исследований, выполненных с привлечением современных физико-химических методов анализа. Достоверность представленных результатов обеспечивалась согласованностью с результатами аналогичных исследований, публикацией основных положений диссертации в ведущих рецензируемых научных изданиях.

**Основное содержание работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка условных обозначений, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 159 страницах, содержит 68 рисунков, 15 таблиц и список литературы на 126 наименований.

Во введении обоснованы актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** диссертации представлен аналитический обзор литературы. Автором рассмотрены технологические схемы по разделению изотопов водорода, основные направления повышения эффективности ХИО в системе вода-водород. Обоснована целесообразность синтеза термостойких гидрофобных катализаторов ХИО в системе вода-водород.

**Вторая глава** посвящена методической части диссертационной работы. Приведены описание материалов, объекты исследования. Достаточно подробно изложены методики приготовления гидрофобизации носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , катализаторов Pt/СДВГ, Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Автором подробно описаны методики проведения термических испытаний, измерения краевого угла смачивания, дифференциально-термического анализа с последующей масс-спектрометрией, содержания трития, каталитических и гидродинамических исследований, проводимых в колонне с насадочно-каталитическим слоем. Приведены описания установок синтеза крупных партий катализаторов и методики обработки экспериментальных кривых отклика на импульсный ввод трассера по методу моментов и расчета массообменных характеристик процессов изотопного обмена. Цель исследований, решаемые задачи и методы их решения автором полностью аргументированы.

В **третьей главе** представлены результаты исследований, направленные на выявление роли предварительной подготовки носителя катализатора на его активность. Для носителя СДВБ рассмотрено влияние таких факторов, как сушка, отмывка ацетоном, наличие порообразователя ортоксилола в количестве 2,6 мас.%. Установлено, что исключение стадии отмывки позволяет увеличить каталитическую активность в 2 раза по сравнению с катализатором РХТУ – 3СМ. Следует отметить, что полученный результат имеет важное значение, поскольку позволяет упростить технологию получения и повысить безопасность производства за счет исключения применения ацетона. Исследование влияния химической природы гидрофобизатора  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на термическую стабильность показало, что наиболее воспроизводимыми результатами обладают образцы, полученные с использованием метилтриметоксисилана, что позволило выбрать данную модифицирующую добавку для получения других образцов. Сопоставительный анализ

образцов Pt/СДВБ и Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> преимущество первого катализатора. Установлена корреляция активности Pt/СДВБ от размера гранул. Так, уменьшение размера гранул до 0,8 – 1,2 мм приводит к повышению массообменных характеристик, что способствует повышению активности.

В четвертой главе представлены результаты гидродинамических исследований насадочно-каталитического слоя с послойной загрузкой катализатора Pt/СДВБ 0,8-1,2 мм и насадки СПН 3x3x0,2 мм. Методом импульсного ввода трассера показано, что предварительное затопление насадочно-каталитического слоя позволяет создать равномерную пленку жидкости. Исследована зависимость гидрофобной составляющей в насадочно-каталитическом слое от удерживающей способности  $\Delta H$  и коэффициента продольного перемешивания  $D_{пр}$ . Показано, что соотношения «катализатор-насадка» является оптимальным. На основании этого разработана математическая модель перколяции «Column» на основе метода случайных направленных блужданий по простой кубической решетке, при этом результаты расчета совпадают с экспериментальными.

В пятой главе изложены результаты исследования стадий фазового изотопного обмена (ФИО), каталитического изотопного обмена (КИО) и суммарного химического изотопного обмена (ХИО) для Pt/СДВБ 0,8-1,2 мм и типом загрузки 1 к 4. Установлено, что в процессе ФИО коэффициент массопередачи увеличивается при повышении температуры от 285 до 253 К с в 3 раза. Величина константы скорости КИО при 100% влажности парогазовой смеси достигает максимального значения при отношении давлений паров воды и водорода, соответствующей температуре 323-343К. Для суммарного процесса ХИО наблюдается максимум коэффициента массопередачи при  $T = 323K$  (при  $P = 0,1MPa$ ).

Заключение и выводы, сделанные диссертантом, соответствуют содержанию работы. Основные идеи, положения, результаты и выводы отражены в автореферате в полной мере.

Рассматриваемая диссертация имеет как теоретический, так и прикладной характер.

Диссертация апробирована на российских и международных конференциях, результаты опубликованы в 7 научных статьях в журналах, входящих в международные базы Scopus и Web of Science, получен 1 патент РФ.

Личный вклад автора состоит в научном обосновании, формулировании цели и задач исследования, анализе, систематизации и интерпретации экспериментальных данных, полученных автором лично.

### Замечания и вопросы по диссертационной работе.

1. В работе не уделено внимания обоснованию выбора порообразователя - ортоксиллола, также не аргументирован выбор содержания о-ксиллола 2,6 %. Интересно было бы исследовать зависимость активности катализатора от количества вносимого порообразователя.
2. В таблице 3 диссертации (стр. 85) неясно, зачем приведены данных 2 идентичных образцов (№ 2 и № 3). В данном случае целесообразно ограничиться приведением ошибки эксперимента. Было бы также уместно, провести сопоставительный анализ образцов № 1 и № 4, демонстрирующий эффект применения о-ксиллола на развитие пористой структуры и активность катализатора.
3. На стр. 9 автореферата диссертантом в качестве обоснования увеличения ВЕП приводится «уменьшение доли приповерхностной платины по отношению к объемной». Применение термина «доля приповерхностной платины» в данном контексте некорректно, т.к. для определения содержания платины на поверхности необходимо применение физико-химических методов анализа, например рентгенофотоэлектронной спектроскопии.
4. Не приведено объяснение, почему при использовании для гидрофобизации  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  метилтриметоксисилана происходит формирование наиболее термостойкого покрытия по сравнению с другими реагентами.
5. В диссертации и автореферате имеются ошибки, неточности и неудачные формулировки, затрудняющие понимание работы. Например, стр. 85, рис. 44 отсутствует обозначение экспериментальных данных. Используемое обозначение катализатора  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  не совсем корректно – необходимо применять  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , поясняющую, какая именно модификация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  была использована в качестве носителя.

Приведенные замечания не снижают ценности выполненных исследований и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Стоит отметить, что результаты приведенных исследований представляют большой интерес для специалистов, работающих в области катализа и технологии изотопов.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ: направления исследований 1, 2, 6, 8, 11 формулы специальности.

Диссертация Мосеевой Валерии Сергеевны на тему «Повышение эффективности противоточного процесса изотопного обмена водорода с водой» является законченной научно-квалификационной работой, в которой проведен выбор условий и оптимизация процесса изотопного обмена водорода с водой в противоточных колоннах с комбинированной загрузкой гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки.

Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора №1523 ст от 17 сентября 2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Мосеева Валерия Сергеевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент

д.х.н., доцент, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Либерман Елена Юрьевна

24.10.2022

Адрес: 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева».

Тел.: +7 985 260 78 20

e-mail: liberman.e.i@muctr.ru.

http:// www.muctr.ru

Подпись Либерман Е.Ю. заверяю

Ученый секретарь

ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»



Н.К. Калинина