

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

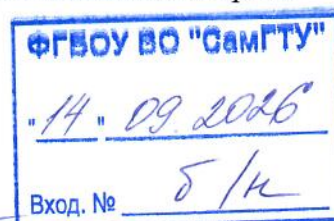
к.х.н. Беленова Сергея Валерьевича

на диссертационную работу Долгих Виктора Дмитриевича

«Исследование структуры и свойств никелевых катализаторов пиролиза метана для получения углеродных наноматериалов и водорода»,
представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы исследования. Диссертационная работа В.Д. Долгих посвящена решению актуальной научно-технической задачи – разработке наноструктурированных никелевых катализаторов пиролиза метана, обеспечивающих совместное получение углеродных наноматериалов и водорода без сопутствующих выбросов оксидов углерода. Мировое производство водорода остаётся практически полностью углеродозависимым: основные промышленные методы — паровая конверсия метана (48 %), частичное окисление (30 %) и газификация угля (18 %) – приводят к выбросам 8 – 18 кг CO₂ на 1 кг H₂. Принятые стратегии декарбонизации требуют радикального снижения этих показателей, что стимулирует поиск принципиально иных технологических подходов.

Каталитический пиролиз метана является единственным широко изученным методом, позволяющим получать водород из углеводородного сырья без образования газообразных оксидов углерода в качестве основного продукта: реакция $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C(тв)} + 2\text{H}_2$ ($\Delta H = 75$ кДж/моль) протекает с образованием твёрдого углерода, хранение которого несравнимо проще и безопаснее, чем газообразных побочных продуктов. Твёрдый углерод в виде технического углерода, углеродных нановолокон или многостенных нанотрубок является высоколиквидным промышленным сырьём, применяемым, например, в качестве носителей для различных катализаторов,



С отзывом ознакомлен 14.09.2026 Д.В.С.

что обеспечивает дополнительную экономическую привлекательность процесса.

Несмотря на то что каталитический пиролиз метана изучается на протяжении нескольких десятилетий, а катализаторы на основе никеля признаны наиболее активными в данной реакции, ряд физических вопросов остаётся нерешённым. В частности, количественные взаимосвязи между текстурными характеристиками никелевых катализаторов (удельная площадь поверхности, объём и диаметр пор, дисперсность активной фазы), кинетическими параметрами реакции (энергия активации, предэкспоненциальный множитель) и морфологией формирующегося углеродного продукта установлены лишь частично. Диссертация направлена на устранение именно этого пробела, что делает её вклад значимым как для физики конденсированного состояния, так и для практики катализа.

Краткая характеристика структуры и содержания диссертации.

Диссертация объёмом 141 страница основного текста включает введение, четыре главы, заключение, список литературы из 234 наименований и три приложения; содержит 24 рисунка и 17 таблиц. Структура работы охватывает полный научный цикл: систематический анализ литературы, синтез и физико-химическая характеристика катализаторов, математическое описание процесса, аппаратная реализация технологии.

Первая глава посвящена обзору литературы и состоит из десяти разделов, последовательно рассматривающих термическое разложение метана, механизмы каталитического пиролиза (молекулярная и диссоциативная адсорбция, рис. 1.1), сравнение каталитической активности переходных металлов (Ni, Co, Fe, Ru, Rh, Pd, Pt и другие) в порядке убывания скоростей разложения метана, проблемы дезактивации и регенерации катализаторов, влияние типа носителя (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2), загрузки активного металла и промоторов на каталитические характеристики, а также возможности применения углеродсодержащих катализаторов. Обзор

систематизирован в виде восьми сводных таблиц, позволяющих количественно сопоставить данные более чем 150 оригинальных источников по условиям проведения процесса (температура 500 – 1400 °С, расход газа до 150 л/(ч·г_{кат}), давление реакционной зоны) и достигнутым результатам (конверсия метана, выход водорода, время до дезактивации). На основании анализа литературных данных автор приходит к обоснованному выводу о перспективности никелевых нанесённых катализаторов с медным промотором, синтезированных золь-гель методом, для совместного получения водорода и структурированных углеродных наноматериалов.

Вторая глава содержит результаты систематического исследования влияния температуры прокаливания (350, 450, 550 и 650 °С) на текстурные, фазовые и каталитические свойства Ni-Al₂O₃ катализаторов (состав 90,5 мас.% Ni + 9,5 мас.% Al₂O₃), синтезированных золь-гель методом с использованием псевдобемита и нитрата никеля. Методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота установлено, что все образцы относятся к мезопористым материалам (изотермы IV типа по IUPAC, петли гистерезиса H3); образец, синтезированный при температуре прокаливания 650 °С, отличается бимодальным распределением пор (максимумы при 11 и 40 нм) и наибольшим объёмом пор (0,314 см³/г). Рентгенофазовый анализ показал наличие исключительно фазы NiO и отсутствие шпинели NiAl₂O₄, что свидетельствует о слабом взаимодействии прекурсоров Ni и Al в данных условиях синтеза; размер кристаллитов NiO по уравнению Шеррера составил 20,3 – 21,7 нм и практически не зависит от температуры прокаливания. Профили температурно-программированного восстановления H₂ демонстрируют три области восстановления (≈230 °С – высокодисперсный NiO, ≈400 °С – NiO, слабо связанный с носителем, >500 °С – шпинелеподобные алюминаты); количество поглощённого водорода (6,571–8,155 ммоль/г) монотонно возрастает с температурой прокаливания, что свидетельствует о нарастающей степени дисперсности активных центров. Каталитические испытания

подтвердили наибольшую активность образца, синтезированного при температуре прокаливания 650 °C.

Третья глава является наиболее содержательной частью диссертации. В разделе 3.1 представлено исследование промышленного катализатора «никель на кизельгуре», позволившее выявить ряд технологических проблем каталитического пиролиза в реакторе с неподвижным слоем (осаждение углерода на стенках реактора, спекание подложки) и получить базовые данные по выходу водорода. В разделе 3.2 проведены исследования собственно разработанных катализаторов: 80Ni/10Cu/10SiO₂, 60Ni/40SiO₂, 60Ni/40Al₂O₃ и 90Ni/10Al₂O₃ (все синтезированы при 650 °C). Получены хроматографические профили состава выходного газа при трёх температурах реакции (550, 650 и 750 °C), показавшие, что катализатор 80Ni/10Cu/10SiO₂ обеспечивает наибольший выход водорода при 650 °C (32,8 %) и 750 °C (57 %); время стабильной работы данного катализатора при 650 °C составило 8 часов. На основе одномерных уравнений переноса с аррениусовскими кинетическими членами разработана нестационарная математическая модель; её аналитическое и численное решения идентифицированы по экспериментальным данным с погрешностью менее 10 %. Определены параметры уравнения Аррениуса для всех четырёх катализаторов: энергия активации $E = 57 - 75$ кДж/моль, фактор частоты столкновений молекул $A = 0,3 - 3,2$ Гц. Установлена линейная корреляция между удельной площадью поверхности катализатора и энергией активации ($R^2 = 0,9218$). В разделе 3.3 методами сканирующей и просвечивающей микроскопии с электронной дифракцией, рентгеноспектральным микроанализом и рентгенофазовым анализом детально охарактеризованы текстура и морфология катализаторов (округлые частицы диаметром 30 – 257 нм) и углеродных продуктов (многостенные углеродные нанотрубки диаметром 44 – 100 нм, рефлексы при $2\theta \approx 26,3^\circ$ и $44,1^\circ$). Ключевой физический результат: медный промотор (катализатор 80Ni/10Cu/10SiO₂) повышает конверсию метана, однако приводит к образованию многостенных углеродных нанотрубок с более

широким распределением диаметров, нерегулярными стенками и аморфным углеродом на поверхности, тогда как катализаторы не содержащие медь обеспечивают формирование более однородных высококристаллических нанотрубок.

В четвёртой главе описаны конструкции опытно-промышленной установки непрерывного получения водорода и углерода (6 реакторов, печь с газовым нагревом, воздухоподогреватель, теплообменник глубокого охлаждения уходящих газов, электромагнитная система удаления углерода из реактора) и установки с газовым нагревом (разд. 4.2), а также выполнен её детальный тепловой расчёт (разд. 4.3): КПД установки составил 43,9 %, на производство 1 м³ водорода расходуется 1,59 м³ метана с минимальным потреблением внешней электроэнергии и низкими выбросами оксидов углерода.

Оценка научной новизны результатов диссертационного исследования. Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1) предложенный способ получения никелевых катализаторов золь-гель методом с использованием псевдобемита, обеспечивающий мезопористую структуру с бимодальным распределением пор и дисперсностью частиц оксида никеля 20 – 22 нм, подтверждён данными низкотемпературной адсорбции азота и рентгенофазового анализа (раздел 2.2);

2) экспериментально определенная оптимальная температура прокаливания катализаторов (650 °С) обоснована систематическим сопоставлением четырёх температурных режимов приготовления с результатами каталитических испытаний;

3) доказательство оптимального состава 80Ni/10Cu/10SiO₂, как наиболее активного среди исследованных, с дополнительными результатами испытаний при трёх температурах процесса и исследованиями стабильности.

Представляет несомненный интерес результат, согласно которому катализаторы без медного промотора ($60\text{Ni}/40\text{SiO}_2$, $60\text{Ni}/40\text{Al}_2\text{O}_3$, $90\text{Ni}/10\text{Al}_2\text{O}_3$) обеспечивают формирование более однородных и менее дефектных углеродных нанотрубок, тогда как введение меди приводит к более широкому распределению диаметров нанотрубок и появлению аморфного углерода на их поверхности; данный вывод подтверждён согласованными результатами сканирующей электронной микроскопией, просвечивающей электронной микроскопией с электронной дифракцией и рентгеноспектрального микроанализа.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационного исследования. Достоверность результатов обеспечена применением комплекса современных физических методов исследования (низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ, температурно-программированное восстановление H_2 , сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной спектроскопией, просвечивающая электронная микроскопия с дифракцией электронов) с использованием сертифицированного оборудования. Выводы о структурных особенностях катализаторов и продуктов пиролиза подтверждаются независимо несколькими взаимодополняющими методами, что повышает надёжность полученных физических результатов. Сопоставление расчётных и экспериментальных данных показывает удовлетворительное соответствие с погрешностью, не превышающей 10 % для всех исследованных катализаторов, что можно считать приемлемым результатом для инженерных расчётов. Тепловой расчёт установки выполнен на основе апробированных методик теплового расчёта котельных агрегатов с учётом теплового баланса топки, теплообмена конвекцией и излучением; полученные результаты (расхождение между предварительно принятой и расчётной температурой газов на выходе из топки не превышает 1 %) свидетельствуют о корректности выполненных расчётов.

Практическая значимость и внедрение результатов. Разработанный золь-гель метод синтеза с псевдобёмитом при $\text{pH} \approx 2$ воспроизводимо формирует никелевые катализаторы с частицами NiO 20 – 22 нм, объёмом пор до $0,314 \text{ см}^3/\text{г}$ и бимодальным распределением мезопор (11 и 40 нм) без образования шпинели NiAl_2O_4 , что обеспечивает хорошую доступность активных центров при восстановлении. Каталитические испытания показали, что мольная концентрация H_2 на выходе составляет 57,0 % при 750 °С и 32,8 % при 650 °С (расход 20 л/(ч·г_{кат})) для наиболее активного состава 80Ni/10Cu/10SiO₂; при постоянной температуре 650 °С данный катализатор сохраняет выход водорода в диапазоне 28 – 32 % в течение 8 часов.

Состав катализатора определяет не только выход водорода, но и структурные особенности МУНТ. Катализаторы, не содержащие медь, (60Ni/40SiO₂, 60Ni/40Al₂O₃, 90Ni/10Al₂O₃) формируют высококристаллические МУНТ диаметром 30 – 60 нм с отсутствием аморфного углерода – характеристики, востребованные в микроэлектронике, производстве нанокompозитов и электрохимических накопителях энергии. Катализатор 80Ni/10Cu/10SiO₂ максимизирует выход водорода, формируя МУНТ с более широким распределением диаметров (44 – 105 нм) – продукт, пригодный для применения в качестве токопроводящей добавки в полимерных матрицах.

Верифицированная математическая модель (погрешность менее 10 %) позволяет прогнозировать состав выходного газа и скорость реакции в зависимости от температуры и расхода газа для любого катализатора с известными параметрами Аррениуса (энергии активации E и фактора частоты столкновений молекул A), что сокращает материальные и временные затраты при оптимизации режима работы реактора.

Практическая значимость работы подтверждается актом внедрения результатов в ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации», в части получения структурированных углеродных наноматериалов и водорода в

процессе каталитического пиролиза метана в газовой фазе, а также наличием 8 патентов на изобретения и полезные модели и 3 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Соответствие автореферата и публикаций содержанию диссертации. Основные результаты диссертационного исследования отражены в 30 публикациях автора, в том числе в 4-х статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК и журналах, индексируемых в базе данных Web of Science, 3-х свидетельствах о государственной регистрации программ для ЭВМ и 8 патентах, а также в материалах шести научных конференций. Содержание автореферата соответствует основным положениям и результатам диссертации.

Замечания по диссертации

1. Выбор псевдобемита в качестве источника оксида алюминия для золь-гель синтеза (раздел 2.1) обоснован в работе недостаточно подробно; отсутствует сравнение с альтернативными прекурсорами оксида алюминия, что затрудняет оценку преимуществ выбранного подхода. Кроме того, необходимо дополнительно привести характеристики используемого псевдобемита (производитель, площадь поверхности).

2. Установленная линейная корреляция между удельной площадью поверхности катализатора и энергией активации реакции ($R^2 = 0,9218$, раздел 3.3.1) опирается всего на четыре экспериментальные точки, что ограничивает статистическую надёжность данной зависимости.

3. В составе оборудования (раздел 3.3) упомянут рамановский спектрометр Renishaw InVia для оценки качества углеродного продукта, однако в тексте главы 3.3 результаты рамановской спектроскопии (в частности, соотношение интенсивностей D- и G-полос, характеризующее степень дефектности углеродных нанотрубок) не приведены, хотя такие данные существенно дополнили бы качественные выводы, сделанные по

результатам ПЭМ и позволили бы дополнительно оценить степень кристалличности полученных на различных катализаторах МУНТ по соотношению интенсивностей D- и G-полос.

4. Возможно ли определить размер кристаллитов фазы углерода по данным РФА на рисунке 3.3.3, будут ли эти значения зависеть от типа используемого катализатора?

5. Использование термина «физическая природа катализатора» не является удачным, поскольку существует общепринятый термин структура катализатора, который включает и активный металл и носитель.

6. В обзоре литературы обсуждается влияние природы металла, носителя и загрузки металла, однако важнейший аспект влияния размера частиц и их формы проанализирован недостаточно подробно.

Кроме того, хотелось бы отметить ряд технических замечаний:

- В таблицах 1.3 и 1.4 сравнения катализаторов на различных носителях не хватает данных о площади поверхности используемых носителей.

- Подписи осей на рисунке 3.3.3. не переведены на русский язык.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают научной и практической ценности выполненного исследования.

Заключение

Диссертация Долгих Виктора Дмитриевича «Исследование структуры и свойств никелевых катализаторов пиролиза метана для получения углеродных наноматериалов и водорода» является завершённой научно-квалификационной работой, выполненной на высоком методическом уровне, содержащей новые научно обоснованные результаты, совокупность которых имеет существенное значение для физики конденсированного состояния. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на

соискание учёной степени кандидата наук, установленным «Положением о присуждении учёных степеней», утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, а её автор, Долгих Виктор Дмитриевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 — Физика конденсированного состояния (технические науки).

К.х.н., ведущий научный сотрудник НОЦ

«Химия и физика функциональных и

наноструктурных неорганических

материалов»,



Беленов Сергей Валерьевич

« 07 » сентября 2026 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет».

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42.

Тел.: 8(863) 218-40-00, E-mail: info@sfedu.ru, официальный сайт:

<https://sfedu.ru>



Беленов С.В.

Член Совета
Федерального университета
Мирошниченко О.С.