

ОТЗЫВ

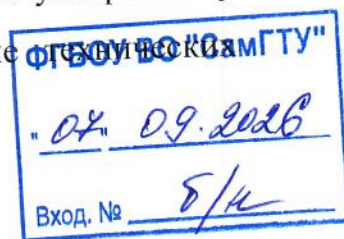
официального оппонента Кудиярова Виктора Николаевича на диссертационную работу Долгих Виктора Дмитриевича «Исследование структуры и свойств никелевых катализаторов пиролиза метана для получения углеродных наноматериалов и водорода», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы исследования. Водород рассматривается мировым научным сообществом как один из ключевых энергоносителей будущей низкоуглеродной экономики. По различным прогнозам, к 2050 г. его мировое потребление возрастет с нынешних 55-70 до 370 миллионов тонн в год, а рынок торговли водородом достигнет 70-160 миллиардов долларов в год. Вместе с тем преобладающие технологии производства водорода (паровая конверсия метана, газификация угля) сопровождаются интенсивными выбросами CO_2 , что принципиально противоречит целям декарбонизации.

Пиролиз метана как инструмент получения «бирюзового» водорода (без выбросов углекислого газа при сгорании в качестве топлива) привлекает все большее внимание исследователей. Применение катализаторов на основе переходных металлов позволяет снизить температуру процесса с 800-1200 °C (термическое разложение) до 550-750 °C, что уменьшает удельные энергозатраты на получение водорода. Критически важным является то, что при использовании подходящего катализатора углеродный продукт формируется в виде структурированных нанотрубок или нановолокон с высокой добавленной стоимостью, что превращает катализатор и его характеристики в определяющий фактор экономики всего процесса.

Между тем, с инженерной точки зрения, перевод процесса каталитического пиролиза метана в промышленный режим непрерывной работы сдерживается двумя нерешенными проблемами. Первая – быстрая дезактивация катализатора вследствие накопления углеродных частиц на активных центрах, причем традиционные методы регенерации (воздухом, паром, CO_2) приводят к дополнительным выбросам CO/CO_2 и ускоренному спеканию металлических наночастиц. Вторая – отсутствие

Сотзавом ознакомлен 07.09.2026 *Д.В.И.*



решений, позволяющих удалять углеродные отложения из реакционной зоны без останова процесса. Работа Долгих Виктора Дмитриевича направлена на комплексное решение обеих задач: путем разработки катализаторов с оптимизированной наноструктурой, обеспечивающей пролонгированный ресурс работы, и путем создания конструкции реактора с электромагнитной системой периодического удаления углерода без нарушения непрерывности процесса. Соответственно, тема диссертации актуальна как с научной (физика наноструктурированных металлических систем), так и с инженерно-прикладной (технология непрерывного производства водорода) точек зрения.

Оценка содержания диссертации. Диссертационная работа представлена на 141 странице основного текста, включает введение, четыре главы, заключение, список литературы (234 наименования); три приложения; содержит 24 рисунка и 17 таблиц. Структура работы отражает логику перехода от фундаментальных исследований наноструктурированных катализаторов к инженерно-технологическим разработкам.

Первая глава (обзор литературы) охватывает термодинамические и кинетические основы термического и термокаталитического разложения метана, механизмы адсорбции и диссоциации молекул метана на поверхности металлических катализаторов, систематику катализаторов (аэрозольные и нанесенные), сопоставительный анализ каталитической активности металлов и носителей, дезактивацию и регенерацию катализаторов, методы их приготовления, влияние загрузки активного металла и промоторов, а также возможности углеродсодержащих катализаторов. Литературный обзор систематизирует данные по более чем 150 источникам, позволяя количественно сопоставить результаты различных исследовательских групп в единой системе параметров. Анализ литературы убедительно обосновывает выбор никелевых катализаторов с медным промотором на оксидном носителе, синтезированных золь-гель методом, в качестве объекта исследования.

Во второй главе на примере Ni-Al₂O₃ катализаторов систематически изучено влияние температуры прокаливания на текстурные свойства (порометрия по методу Брунауэра-Эммета-Теллера/Баррета-Джойнера-Халенда: площадь поверхности 47-64 м²/г, объем пор 0,225-0,314 см³/г, появление бимодального распределения пор при 650 °С), фазовый состав (рентгенофазовый состав: NiO, отсутствие NiAl₂O₄, рост кристаллитов 20,3 → 21,7 нм), восстанавливаемость (температурно-программированное восстановление H₂: три области восстановления, монотонный рост поглощения H₂ от 6,571 до 8,155 ммоль/г) и каталитическую активность (конверсия метана при 550-750 °С). Установлено, что образец, прокаленный при 650 °С, обеспечивает наибольшую конверсию метана благодаря оптимальному сочетанию объема пор (0,314 см³/г), дисперсности активной фазы и степени взаимодействия с носителем; температура 650 °С принята оптимальной для приготовления всех последующих катализаторов.

Третья глава охватывает три взаимосвязанных блока исследований. В разделе 3.1 представлены результаты экспериментального исследования промышленного катализатора «никель на кизельгуре» в лабораторной установке с фиксированным слоем катализатора при температурах 530-770 °С: получена зависимость состава продуцируемого газа от температуры; выявлены ключевые технологические проблемы – осаждение углерода на стенках металлического реактора, спекание подложки с катализатором. Раздел 3.2 содержит сравнительное каталитическое исследование четырех собственных катализаторов (80Ni/10Cu/10SiO₂, 60Ni/40SiO₂, 60Ni/40Al₂O₃, 90Ni/10Al₂O₃) при температурах реакции 550, 650 и 750 °С (расход метана 2 л/ч, масса катализатора 100 мг, давление 3,4 атм.). Хроматографические данные показали, что применение всех катализаторов обеспечивает выход водорода более 48 % при 750 °С, причем катализатор 80Ni/10Cu/10SiO₂ показал наилучший результат при 650 и 750 °С (32,8 и 57 % соответственно) с временем стабильной работы 8 ч при 650 °С.

Раздел 3.2.1 посвящен разработке и верификации математической модели процесса термокаталитического разложения метана. Модель построена на основе системы трех одномерных нестационарных уравнений переноса для концентраций метана, водорода и углерода с кинетическими членами аррениусовского типа. Для изотермических условий получено аналитическое решение в виде бегущей волны. Для нелинейного (неизотермического) случая разработана безусловно устойчивая неявная разностная схема первого порядка точности, обеспечивающая монотонность решения. Верификация по экспериментальным данным показала погрешность не более 9 % по метану, 6 % по водороду и 3 % по углероду. Идентифицированные значения энергии активации (57-75 кДж/моль) и фактора частоты столкновений молекул (0,3-3,2 Гц) согласуются с независимыми литературными данными и более чем в четыре раза ниже значений для некаталитического пиролиза, что количественно подтверждает каталитический эффект разработанных никелевых систем.

Раздел 3.3 содержит структурную характеристику катализаторов и продуктов пиролиза. Установлены морфология катализаторов (рыхлые конгломераты частиц 30-257 нм), природа углеродного продукта (многостенные углеродные нанотрубки, рефлексы $2\theta \approx 26,3^\circ$ и $44,1^\circ$), элементный состав поверхности углеродных продуктов (> 85 ат.% C), диаметры нанотрубок (4-100 нм) и влияние состава катализатора на дефектность и кристалличность нанотрубок (Cu-содержащий катализатор – более широкое распределение диаметров, нерегулярные стенки, аморфный углерод; безмедные катализаторы – более узкое распределение, высокая кристалличность). Корреляция «удельная площадь поверхности-энергия активации» ($R^2 = 0,9218$) связывает текстурные и кинетические характеристики в единую физическую картину.

Четвертая глава посвящена разработке двух аппаратурных концепций для реализации процесса каталитического пиролиза метана в условиях непрерывной работы. Раздел 4.1 описывает опытно-промышленную установку с шестью параллельными реакторами в газовой печи с горелочными устройствами (растопочная на метане, рабочая на водороде) и оригинальной электромагнитной системой удаления углеродных отложений, функционирующей без останова процесса. В разделе 4.2 представлена установка с одним реактором с газовым нагревом, в которой для поддержания температуры пиролиза используется часть продуцируемой метано-водородной смеси. Раздел 4.3 содержит детальный тепловой расчет данной установки по нормативной методике, включающий: определение теоретических объемов воздуха и продуктов сгорания метано-водородной смеси (40 % CH_4 + 60 % H_2), расчет энтальпий уходящих газов, степени черноты топочной среды, коэффициентов теплоотдачи конвекцией и тепловым излучением, тепловых потерь через изоляцию (4,97 %) и КПД установки (43,9 %).

В заключении сформулированы основные научные и практические результаты и выводы по работе.

Научная новизна результатов диссертационного исследования

1. Разработан способ получения никелевых катализаторов пиролиза метана золь-гель методом с использованием псевдобемита при $\text{pH} \approx 2$. Показано, что дисперсность активной фазы задается на стадии гелеобразования и не изменяется при последующем прокаливании в диапазоне 350-650 °C.

2. Получена верифицированная нестационарная математическая модель термокatalитического разложения метана, основанная на системе трех одномерных уравнений переноса для концентраций CH_4 , H_2 и C с аррениусовскими кинетическими членами. Получены аналитическое решение изотермической линейной задачи (бегущая волна) и численное решение

нелинейной задачи по безусловно устойчивой неявной разностной схеме первого порядка точности. По результатам верификации с погрешностью менее 10 % идентифицированы энергии активации $E = 57-75$ кДж/моль и фактор частоты столкновений молекул $A = 0,3-3,2$ Гц для четырех катализаторов.

3. Выявлено, что введение медного промотора в состав Ni-катализатора увеличивает выход водорода при 650 и 750 °С, однако приводит к образованию многостенных углеродных нанотрубок с более широким распределением диаметров (44-105 нм), нерегулярными стенками и пониженной кристалличностью по данным просвечивающей электронной микроскопии с дифракцией электронов; безмедные катализаторы обеспечивают многостенные углеродные нанотрубки с узким распределением диаметров (30-60 нм) и высокой кристалличностью.

4. Разработаны конструкции установок пиролиза метана, отличающиеся от известных электромагнитным устройством периодического удаления углеродных частиц из реакционной зоны без останова процесса и использованием продуцируемой метано-водородной смеси в качестве топлива горелочных устройств печи.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов обеспечивается корректным использованием теоретических и экспериментальных методов, анализом и обобщением трудов отечественных и зарубежных ученых, апробацией основных положений, полученных в диссертации, в печатных трудах, статьях и докладах на научно-технических конференциях и семинарах, применением результатов диссертации на практике.

Значимость для науки и производства полученных результатов диссертационного исследования. Установленные в диссертации параметры Аррениуса ($E = 57-75$ кДж/моль, $A = 0,3-3,2$ Гц) для четырех составов катализаторов позволяют получить кинетические данные, пригодные для прогностических расчетов при проектировании и оптимизации режима работы реактора без дополнительных экспериментов.

Электромагнитная система удаления углеродных отложений устраняет главный технологический барьер для непрерывной работы реактора: катушка переменного тока с периодичностью 1 раз в час приводит в движение систему из 4 стержней и 15 стальных колец, соскабливающих углерод в накопительную емкость; двухзадвижная система выгрузки не нарушает герметичности реактора. Конструкция опытно-промышленной установки с шестью параллельными реакторами предусматривает поочередное обслуживание реакторов без снижения суммарной производительности.

Практическая значимость диссертации подтверждается актами внедрения результатов в ООО «Газпромнефть-Промышленные инновации» и в учебном процессе СамГТУ, а также наличием патентов на изобретения и полезные модели, в том числе непосредственно на конструкции реактора и установки пиролиза метана (патенты № 217185, № 2800344, № 2800547 и другие, указанные в списке публикаций). Предложенные технические решения по непрерывному удалению углеродных отложений и использованию метано-водородной смеси в качестве топлива направлены на решение конкретной проблемы организации непрерывной работы установок термokatалитического разложения метана.

Соответствие автореферата и публикаций содержанию диссертации. Результаты работы отражены в 30 публикациях, включая 4 статьи в журналах из перечня ВАК и Web of Science, 3 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ, 8 патентов и доклады на шести научных конференциях. Содержание автореферата соответствует основным результатам и положениям, выносимым на защиту.

Замечания по диссертации

1. Скорость движения фронта реакции V в математической модели (раздел 3.2.1) определена расчетным путем как отношение объемного расхода газа к площади поперечного сечения реактора, что соответствует допущению идеального вытеснения; данное допущение в работе не обосновано и не сопровождается оценкой чувствительности результатов модели к возможным отклонениям реального профиля скорости от принятого.

2. При описании численного решения нелинейной задачи (раздел 3.2.1.2) не приведены результаты исследования сходимости решения при последовательном уменьшении шагов по пространственной и временной переменным, что не позволяет в полной мере оценить точность реализованной разностной схемы независимо от сопоставления с экспериментом.

3. Тепловой расчет установки (раздел 4.3.1) выполнен для одного частного сочетания исходных данных (заданного состава метано-водородной смеси и геометрии установки).

4. Конструкция электромагнитной системы очистки реактора от углеродных отложений (раздел 4.1) описана достаточно подробно с инженерной точки зрения, однако в работе отсутствует количественная оценка дополнительного расхода электроэнергии на работу катушки переменного тока и оценка усилий, необходимых для перемещения системы очистки при накоплении углеродных отложений на стенках реактора.

Указанные замечания имеют частный характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Заключение

Диссертация Долгих Виктора Дмитриевича «Исследование структуры и свойств никелевых катализаторов пиролиза метана для получения углеродных наноматериалов и водорода» представляет собой завершенное научное исследование, в котором на основе экспериментальных и теоретических методов получены новые научно обоснованные результаты, имеющие как

фундаментальное, так и прикладное значение. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, а ее автор, Долгих Виктор Дмитриевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния (технические науки).

Доцент отделения экспериментальной физики
Инженерной школы ядерных технологий
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
д.ф.-м.н., доцент



Кудияров Виктор Николаевич

«17» 08 2026 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет».

634050, г. Томск, пр-т. Ленина, д. 30,
тел. 8 (800) 350-28-09, E-mail: tpu@tpu.ru,
официальный сайт: <https://tpu.ru/>

Подпись Кудиярова Виктора Николаевича заверяю:

Ученый секретарь НИ ТПУ, к.г.-м.н.



Новикова В.Д.

