

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе,



Д.Т.Н., доцент

А. В. Иванов

09 2026 г.

М. П.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Долгих Виктора Дмитриевича на тему
«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 диссертационного исследования

Рассматриваемая диссертационная работа посвящена исследованию структуры и свойств никелевых катализаторов пиролиза метана и разработке на их основе технологии совместного получения углеродных наноматериалов и водорода. С точки зрения ресурсной базы и экологических последствий производства водорода ситуация складывается следующим образом. С 1975 г. мировой спрос на водород вырос более чем в три раза; его основными потребителями остаются химическая (61 %) и нефтеперерабатывающая (31 %) промышленности. По прогнозам ряда аналитических агентств (IRENA, Bloomberg NEF), к 2050 г. доля водорода в мировом энергопотреблении возрастёт с нынешних 1 – 2 % до 7 – 24 %, а потребление водорода увеличится с 55 – 70 до 370 млн т в год. В настоящее время более 68 % водорода производится из природного газа, преимущественно методом каталитической паровой конверсии метана. Указанный метод позволяет достичь высоких выходов водорода (до 98 об. % после очистки), однако

ФГБОУ ВО "СамГТУ"

"14" 09.2026

Вход. № 8/4

С отзывом ознакомлен 14.09.2026 Д.В.Иванов

сопровождается образованием порядка 9 кг CO₂ на 1 кг H₂ и требует значительных энергозатрат на поддержание температуры 800 – 1000 °С при давлении 2 – 3 МПа. Альтернатива – электролиз воды с использованием возобновляемой электроэнергии – на сегодняшний день экономически неконкурентоспособна (стоимость производства более 4 долл. за кг H₂).

Метод термokatалитического разложения метана свободен от описанных недостатков: реакция протекает при давлениях, близких к атмосферному, не сопровождается образованием оксидов углерода, а твёрдый углерод, выделяющийся в количестве около 3 кг на 1 кг водорода, является дополнительным ценным продуктом. Использование катализаторов позволяет снизить энергию активации реакции разложения с 356 – 452 кДж/моль (пиролиз без катализатора) до 45 – 96 кДж/моль для катализаторов на основе активных металлов и осуществлять процесс при сравнительно низких температурах 550 – 750 °С. В зависимости от типа катализатора и условий проведения процесса в качестве твёрдого углеродного продукта могут быть получены углеродные нановолокна, многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), графен, фуллерены и иные наноструктурированные формы углерода, обладающие высокой коммерческой стоимостью и разнообразными промышленными применениями в микроэлектронике, производстве композиционных материалов, электрохимических накопителей энергии и катализаторов.

Несмотря на более чем столетнюю историю исследований каталитического разложения метана (первые публикации относятся к 1890 г.), технология каталитического пиролиза до настоящего времени не реализована в промышленном масштабе для целей совместного производства углеродных наноматериалов и водорода. Ключевой сдерживающий фактор – быстрая дезактивация катализаторов вследствие инкапсуляции активных металлических частиц углеродными частицами, а также отсутствие технических решений для непрерывного удаления углеродных отложений без

останова процесса. Применение никелевых катализаторов представляется наиболее перспективным ввиду высокой каталитической активности, широкой распространённости и сравнительно низкой стоимости никеля по сравнению с платиновыми металлами, однако проблемы быстрой дезактивации и трудности масштабирования решены ещё не полностью.

Диссертационная работа В.Д. Долгих посвящена решению именно этих задач: разработке высокоэффективных никелевых катализаторов с оптимизированной наноструктурой, исследованию структурных закономерностей, определяющих их активность и стабильность, математическому моделированию кинетики процесса и созданию пилотных установок с непрерывным удалением углеродных отложений. С позиций специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния – принципиально важно то обстоятельство, что характеристики процесса пиролиза (конверсия метана, выход водорода, морфология углеродного продукта) определяются нанометровыми структурными параметрами катализатора: размером кристаллитов активного металла (от единиц до десятков нанометров), фазовым составом, характером взаимодействия металлической фазы с оксидным носителем. Установление этих закономерностей является фундаментальной задачей физики конденсированного состояния с непосредственным прикладным выходом.

Актуальность работы подкреплена поддержкой исследований в рамках нацпроекта «Наука и университеты» (грант на создание молодёжной лаборатории «Нефтегазовые технологии производства водорода и графита», № 075-03-2024-203/3), программы Центра компетенций НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики» (№ 70-2021-00270) и гранта инновационного фонда Самарской области (№ 8/22-ИП/2022), что свидетельствует о государственной и отраслевой востребованности тематики.

Оценка содержания диссертации, её завершённости и качества оформления

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы из 234 наименований и трёх приложений; изложена на 141 странице основного текста, содержит 24 рисунка и 17 таблиц. Структура работы логична и соответствует поставленным задачам.

В первой главе представлен развёрнутый систематический обзор современного состояния исследований в области термokatалитического разложения метана, охватывающий 172 источника. Глава структурирована по десяти тематическим разделам. В разделах 1.1 и 1.2 рассмотрены термодинамические и кинетические основы термического и термokatалитического разложения метана, механизмы молекулярной и диссоциативной адсорбции метана на поверхности катализатора, роль субмикронных частиц пироуглерода в автокатализе реакции. Раздел 1.3 систематизирует основные типы катализаторов – аэрозольные (плавающие) и нанесённые – и аргументирует преимущества нанесённых катализаторов с точки зрения удельного выхода водорода и технологичности производства. В разделе 1.4 приведено сопоставление каталитической активности металлов VIII группы (Ni, Co, Fe) и других переходных металлов; на основании собранных литературных данных составлены сводные таблицы (табл. 1.1), позволяющие количественно сопоставить влияние природы металла, типа носителя, расхода газа и температуры на конверсию метана. Разделы 1.5 и 1.6 анализируют механизмы дезактивации катализаторов (инкапсуляция углеродом, спекание частиц, фрагментация металлических кластеров) и известные подходы к их регенерации, а также роль структуры носителя и характера взаимодействия «металл — носитель» в определении активности и стабильности катализатора; для количественной иллюстрации составлена табл. 1.2, обобщающая время дезактивации и конверсию метана для более чем 20 каталитических систем. Разделы 1.7 – 1.9 рассматривают методы

приготовления нанесённых катализаторов (пропитка, золь-гель синтез, соосаждение, синтез горением раствора), влияние загрузки активного металла (табл. 1.5) и введения металлов-промоторов (Cu, Mn, Cr, Pd, La и другие) на каталитические характеристики (табл. 1.6, рис. 1.4, 1.5). Раздел 1.10 посвящён классу углеродсодержащих катализаторов; проведённый анализ (табл. 1.7, 1.8) показывает их существенно более высокую стабильность при более низком удельном выходе водорода по сравнению с металлическими катализаторами. Глава завершается выводами, в которых чётко определены нерешённые вопросы и обозначена область, в которой диссертация вносит вклад.

Вторая глава посвящена разработке и оптимизации базового метода синтеза никелевых катализаторов и определению влияния температуры прокаливания на их физико-химические и каталитические свойства. В разделе 2.1 подробно описана технология золь-гель синтеза катализаторов с использованием нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и псевдобёмита $\text{AlO}(\text{OH})$ в кислой среде ($\text{pH} \approx 2$), режимы сушки (110°C , 2 ч) и прокаливания (350 , 450 , 550 и 650°C , 3 ч), состав катализатора (90,5 мас. % Ni + 9,5 мас. % Al_2O_3), а также применяемое аналитическое и испытательное оборудование. В разделе 2.2 представлены результаты комплексного исследования четырёх образцов методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при 77 К (изотермы IV типа по IUPAC, петли гистерезиса типа H3, свидетельствующие о клиновидных порах, табл. 2.2.1), рентгенофазового анализа (рефлексы NiO при $2\theta = 37,2^\circ$; $43,2^\circ$; $62,8^\circ$; $75,3^\circ$, отсутствие фазы NiAl_2O_4 , рост кристаллитов с 20,3 до 21,7 нм по формуле Шеррера с ростом температуры прокаливания) и температурно-программируемого восстановления водородом (смещение пиков температурно-программированного восстановления в область более высоких температур, рост количества поглощённого H_2 от 6,571 до 8,155 ммоль/г с ростом температуры прокаливания). Обнаружено бимодальное распределение пор (максимумы при 11 и 40 нм) у образца, прокалённого при 650°C , при

одновременном увеличении объёма пор от 0,225 до 0,314 см³/г. В разделе 2.3 результаты каталитических испытаний при трёх температурах реакции (550, 650 и 750 °C) при расходе 20 л/(ч·г_{кат}) и давлении 0,34 МПа демонстрируют, что образец Ni-Al₂O₃ (650 °C) проявляет наибольшую каталитическую активность (конверсия метана 49% при 650 °C и 67 % при 750 °C) в полном соответствии с наибольшими значениями объёма пор и степени взаимодействия активной фазы с носителем. На основании результатов второй главы в качестве оптимальной выбрана температура прокаливания 650 °C.

Третья глава является наиболее содержательной частью диссертации. Она состоит из трёх крупных разделов. В разделе 3.1 описано экспериментальное исследование промышленного катализатора «никель на кизельгуре» в вертикальном реакторе с неподвижным слоем при температурах 530 – 770 °C. По данным хроматографического анализа продуцируемого газа (табл. 3.1.2), максимальный выход водорода составил 68 % при 770 °C, при температурах выше 710 °C зафиксировано интенсивное образование промежуточных углеводородов. Детально обсуждён ряд технологических проблем: осаждение пироуглерода на стенках металлического реактора и на катализаторе, спекание подложки с катализатором при высоких температурах, что определило направление конструктивных разработок главы 4. В разделе 3.2 представлены результаты сравнительного экспериментального исследования четырёх разработанных никелевых катализаторов различного состава (80Ni/10Cu/10SiO₂, 60Ni/40SiO₂, 60Ni/40Al₂O₃, 90Ni/10Al₂O₃), синтезированных золь-гель методом при температуре прокаливания 650 °C. Катализаторы испытывались при трёх температурах реакции (550, 650 и 750 °C), давлении 3,4 атм, расходе метана 2 л/ч, массе катализатора 100 мг. Детальные хроматограммы состава продуцируемого газа в зависимости от времени и температуры (рис. 3.2.2 а – г) демонстрируют характерные переходные процессы при смене температурного режима. По итогам

испытаний установлено, что катализатор $80\text{Ni}/10\text{Cu}/10\text{SiO}_2$ обеспечивает наибольшую мольную концентрацию водорода при $650\text{ }^\circ\text{C}$ (32,8 %) и $750\text{ }^\circ\text{C}$ (57 %), сохраняя стабильную работу при $650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 часов. В подразделах 3.2.1 – 3.2.1.3 разработана нестационарная математическая модель термokatалитического разложения метана, включающая три связанных уравнения переноса для концентраций метана, водорода и углерода с кинетическими членами, определяемыми уравнением Аррениуса. Получены аналитическое решение линейной задачи в виде бегущей волны и численное решение нелинейной задачи по безусловно устойчивой неявной разностной схеме первого порядка точности. Верификация модели по экспериментальным данным для катализатора $80\text{Ni}/10\text{Cu}/10\text{SiO}_2$ (рис. 3.2.3) обеспечила погрешность не более 9, 6 и 3 % для концентраций метана, водорода и углерода соответственно. Идентифицированные коэффициенты Аррениуса (табл. 3.2.2): энергия активации $E = 57 - 75\text{ кДж/моль}$, фактор частоты $A = 0,3 - 3,2\text{ Гц}$ – находятся в диапазоне, соответствующем никелевым катализаторам по данным независимых источников (табл. 3.2.4), и более чем в четыре раза ниже значений, характерных для некаталитического пиролиза. Раздел 3.3 содержит результаты комплексного структурного исследования катализаторов и образовавшихся на них углеродных продуктов методами порометрии (табл. 3.3.1), сканирующей электронной микроскопии (рис. 3.3.2 а – з), рентгеноспектрального микроанализа (табл. 3.3.2), рентгенофазового анализа (рис. 3.3.3) и просвечивающей электронной микроскопии с дифракцией электронов (рис. 3.3.4 – 3.3.5). Установлено, что все четыре катализатора формируют рыхлые конгломераты округлых частиц размерами 30 – 257 нм, а продукты пиролиза представляют собой массивы МУНТ диаметрами 44 – 100 нм. Рентгенофазовый анализ углеродных продуктов выявил характерные рефлексы при $2\theta \approx 26,3^\circ$ и $44,1^\circ$, соответствующие МУНТ (карточка ICDD № 96-101-1061). Принципиально важный для понимания «структура катализатора – качество углеродного продукта» результат: просвечивающая

электронная микроскопия показала, что присутствие медного промотора ($80\text{Ni}/10\text{Cu}/10\text{SiO}_2$) обуславливает более широкое распределение диаметров нанотрубок, наличие аморфного углерода на поверхности и пониженную кристалличность по данным электронной дифракции, тогда как безмедные катализаторы обеспечивают формирование более однородных высококристаллических МУНТ с узким распределением диаметров (30 – 60 нм) и минимальным количеством дефектов. Линейная корреляция между удельной площадью поверхности катализатора и энергией активации реакции ($R^2 = 0,9218$, рис. 3.3.1) является самостоятельным физическим результатом диссертации.

Четвёртая глава посвящена инженерной реализации процесса каталитического пиролиза метана в промышленно ориентированных реакторных системах. В разделе 4.1 представлена опытно-промышленная установка для непрерывного получения наноматериалов и водорода на базе вертикально-цилиндрической газовой печи с шестью реакторами пиролиза метана, снабжённая оригинальной электромагнитной системой периодического удаления углеродных отложений: катушка переменного тока, перемещаясь снаружи реактора, через электромагнитное взаимодействие с постоянным магнитом и двумя стальными конусами, расположенными внутри реактора, приводит в возвратно-поступательное движение систему стальных стержней и колец, соскабливающих углерод со стенок реактора в накопительную ёмкость с системой выгрузки в виде двух задвижек. Данное техническое решение позволяет удалять углерод без остановки процесса и нарушения герметичности реактора. Установка оснащена растопочной горелкой (метан) и рабочей горелкой (водород, получаемый в процессе пиролиза), что обеспечивает автономную работу без внешних источников электроэнергии, а также воздухоподогревателем-рекуператором и теплообменником глубокого охлаждения уходящих газов (для получения дистиллированной воды из конденсата продуктов горения). Оригинальность конструктивных решений подтверждена патентами на

изобретения (№ 2800344, № 2800547, № 2835314, № 2840120) и патентами на полезные модели (№ 217185, № 240256). Раздел 4.2 содержит описание установки пиролиза метана в газовой печи с наружным нагревом (реактор с газовым нагревом), в которой нагрев находящегося в реакторе метана обеспечивается сжиганием части продуцируемой в процессе пиролиза метано-водородной смеси; отличительной особенностью является одностадийность процесса и практическое отсутствие выбросов оксидов углерода в атмосферу. Предварительные экспериментальные данные показывают время выхода установки на рабочий режим 7 – 10 мин. В разделе 4.3 выполнен развёрнутый тепловой расчёт установки по нормативной методике тепловых расчётов котельных агрегатов: определены теоретические объёмы воздуха и продуктов сгорания, энтальпии газов при полном сгорании метано-водородной смеси, степень черноты топочной среды, коэффициент теплоотдачи конвекцией к пиролизуемому метану, тепловые потери через изоляцию (4,97 % от теплоты топлива), КПД установки (43,9 %). По результатам расчёта показано, что при сжигании 3,12 м³/ч метано-водородной смеси (40 % CH₄ + 60 % H₂) и пиролизе 3,76 м³/ч метана на выходе из реактора получается 2,26 м³/ч водорода; для производства 1 м³ водорода расходуется 1,59 м³ метана, электроэнергия извне не потребляется, оксиды углерода в атмосферу не выбрасываются.

В заключении сформулированы основные научные результаты и выводы по работе.

Значимость полученных результатов для науки и практики

Научная значимость диссертации определяется получением ряда оригинальных физических результатов в области наноструктурированных металлических систем:

- линейная корреляция между удельной площадью поверхности золгеля синтезированных никелевых катализаторов и энергией активации реакции пиролиза метана ($R^2 = 0,9218$);

- верифицированная математическая модель создаёт теоретический фундамент для прогностических расчётов и цифрового проектирования реакторов пиролиза метана;

- разработано инженерное решение, позволяющее непрерывно проводить процесс термokatалитического разложения метана. Разработана конструкция опытно-промышленной установки с шестью параллельными реакторами, предусматривающая поочерёдное обслуживание реакторов без снижения суммарной производительности, что является практически значимым решением для организации непрерывного промышленного производства.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций диссертации, их новизна

Научные положения и выводы диссертации обоснованы значительным объёмом экспериментальных данных, полученных с использованием современного сертифицированного аналитического оборудования: рентгенофлуоресцентного анализатора EDX 800 HS Shimadzu, порозиметра Micromeritics Gemini VII, порошкового дифрактометра Rigaku Smartlab, анализатора хемосорбции AutoChem HP Micromeritics, сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 с EDS-приставкой, дифрактометра ARL X'tra, просвечивающего электронного микроскопа Thermo Fisher Talos F200X G2, рамановского спектрометра Renishaw InVia и газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М». Совокупность взаимодополняющих методов исследования (порометрия, рентгенофазовый анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, температурно-программированное восстановление H_2 , хроматография) обеспечивает надлежащую достоверность полученных структурных и кинетических характеристик.

Заявленная научная новизна работы обоснована получением ряда оригинальных физических результатов в области наноструктурированных

металлических систем. Линейная корреляция между удельной площадью поверхности золь-гель синтезированных никелевых катализаторов и энергией активации реакции пиролиза метана устанавливает количественную взаимосвязь текстурных и кинетических характеристик данного класса систем и имеет самостоятельное фундаментальное значение. Вывод о влиянии медного промотора на морфологию и дефектность углеродных нанотрубок представляется особенно убедительным, поскольку подтверждён независимо несколькими методами – сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии с дифракцией электронов и рентгеноспектральным микроанализом (раздел 3.3). Разработанная математическая модель термокаталитического разложения метана верифицирована по экспериментальным данным с погрешностью менее 10 % и позволила определить параметры уравнения Аррениуса для четырёх катализаторов; полученный ряд активности согласуется с результатами прямых каталитических испытаний, что свидетельствует о внутренней согласованности экспериментальной и теоретической частей работы. Новизна технических решений по аппаратному оформлению процесса (электромагнитная система очистки реактора от углеродных отложений, использование метано-водородной смеси в качестве печного топлива) подтверждена независимой экспертизой Роспатента при выдаче патентов на изобретения и полезные модели.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы

Теоретическая значимость работы состоит в возможности использования результатов, полученных на разработанных в диссертационном исследовании математических моделях, при проведении дальнейших экспериментальных работ.

Практическая значимость работы заключается в возможности управления морфологией и кристалличностью МУНТ через состав катализатора, что имеет непосредственное практическое значение.

Верифицированная математическая модель с погрешностью менее 10 % позволяет прогнозировать количественный состав продуцируемого газа (концентрации CH_4 , H_2) в зависимости от температуры, расхода газа и типа катализатора без проведения физического эксперимента для каждого нового набора условий. Это сокращает как временные, так и материальные затраты при оптимизации режима работы реактора и масштабировании технологии. Разработанная электромагнитная система периодического удаления углеродных отложений из реактора является принципиальным инженерным решением, устраняющим главный технологический барьер для непрерывной работы.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Результаты диссертации могут быть рекомендованы к использованию нефтегазовыми и нефтехимическими предприятиями, осуществляющими разработку технологий низкоуглеродного производства водорода; научными организациями, занимающимися созданием каталитических реакторов пиролиза углеводородов; образовательными организациями при подготовке специалистов в области физики конденсированного состояния и нанокатализа. Целесообразно продолжение исследований в направлении масштабирования предложенных технических решений и разработки систем непрерывной замены и регенерации катализатора.

Замечания по диссертационной работе

1. Сравнительное исследование каталитической активности (раздел 3.2) ограничено четырьмя составами катализаторов; для подтверждения общности установленной линейной корреляции между удельной площадью поверхности и энергией активации (рис. 3.3.1) представляется целесообразным расширение выборки исследуемых составов.

2. Предложенная математическая модель (раздел 3.2.1) построена в одномерной постановке с постоянной скоростью движения фронта реакции и

не учитывает явным образом кинетику дезактивации катализатора во времени; границы применимости модели для прогнозирования длительной работы реактора (более нескольких часов) в тексте раздела 3.2.1.3 обсуждены недостаточно подробно.

3. Длительность испытаний на стабильность наиболее активного катализатора $80\text{Ni}/10\text{Cu}/10\text{SiO}_2$ не превышает 8 часов, что само по себе отмечается автором как ограничение.

4. Конструктивные решения реактора с электромагнитной системой очистки от углеродных отложений (глава 4) не сопровождаются экспериментальными данными о совместной работе разработанных в главах 2 – 3 катализаторов непосредственно в данном реакторе; объединение результатов катализаторной и аппаратурной частей работы в виде комплексного пилотного эксперимента усилило бы практическую значимость диссертации.

Отмеченные замечания носят частный характер, не затрагивают основных научных положений и выводов диссертации и не снижают её общей высокой научной и практической значимости.

Заключение

Диссертационная работа Долгих Виктора Дмитриевича «Исследование структуры и свойств никелевых катализаторов пиролиза метана для получения углеродных наноматериалов и водорода» является завершённым научно-квалификационным трудом, выполненным на актуальную тему, содержащим научно обоснованные результаты экспериментального и теоретического исследования структуры и свойств никелевых катализаторов пиролиза метана. По своей актуальности, степени обоснованности и достоверности научных положений, научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов диссертация соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней»,

утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Долгих Виктор Дмитриевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния (технические науки).

Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций Долгих В.Д. на расширенном заседании кафедры 903 «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) (протокол № 1 от 31.08.2026).

Заведующий кафедрой 903

«Перспективные материалы и
технологии аэрокосмического
назначения»,

д.ф.-м.н., профессор



Рабинский Лев Наумович

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ).

125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д.4.

Тел.: 8 (499) 158-58-62, E-mail: mai@mai.ru,

официальный сайт: <https://mai.ru>