



«ЖДАЮ»
директор
ИЗАТОР»
ДОВНИКОВ
__ 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
на диссертационную работу Петрова Антона Юрьевича
«Разработка железооксидного катализатора
очистки газовых выбросов от монооксида углерода»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ.

Актуальность темы и цель диссертационной работы.

Диссертационная работа Петрова А. Ю. посвящена разработке железооксидного катализатора для очистки газовых выбросов от монооксида углерода. Учитывая негативные последствия от антропогенного загрязнения окружающей среды, снижение токсичности промышленных газовых выбросов является актуальной проблемой. Методы каталитической очистки выхлопов в настоящее время являются наиболее востребованными. Актуальным становится разработка эффективных катализаторов с расширенным рабочим диапазоном из дешевого, доступного сырья на основе современных энерго- и ресурсосберегающих технологий. Увеличенный ресурс работы катализатора, высокая термостабильность, устойчивость к отравлению, а также сокращение издержек на стадиях его приготовления, будут удовлетворять критерию конкурентоспособности по отношению к лучшим мировым образцам.

Установление зависимости между условиями получения прекурсоров и их каталитической активностью позволит целенаправленно влиять на процесс феррито- и шпинелеобразования в восстановительной атмосфере, а применение метода объемного термического расширения будет способствовать синтезу новых функциональных материалов на основе сложнзамещенного оксида железа (III).

Целью работы является разработка высокоэффективного катализатора для очистки газовых выбросов различного состава и происхождения от монооксида углерода с показателями, не уступающими используемым в настоящее время дорогостоящим катализаторам на основе соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) и металлов платиновой группы (МПГ).

Оценка содержания диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической и экспериментальной частей, выводов, списка использованной литературы, включающего 147 наименований. Работа изложена на 163 страницах и включает 35 рисунков и 41 таблицу.

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

В обзоре литературы проведен анализ опубликованных данных о применении оксидных катализаторов в процессах газоочистки и проанализирована возможность использования сложных оксидов переходных металлов в качестве перспективных катализаторов для очистки газовых смесей различного состава и происхождения от СО. Сформулированы предпосылки использования ферритов и родственных им двойных и сложных оксидных систем для синтеза высокоэффективных катализаторов и обозначены основные направления научного исследования. На основании обзора и анализа опубликованных данных уточнены цель и задачи исследования, приведены его характеристики и условия исследования.

В методической части описаны свойства исходных веществ, приведены методики приготовления и испытания катализаторов, а также рассмотрены актуальные для настоящего исследования физико-химические методы анализа и соответствующее оборудование. Проанализирована сырьевая база. Учитывая ограниченную доступность ряда исходных соединений, выступающих в качестве прекурсоров, разработана методика их синтеза. В ходе анализа данных по морфологии и фазовому составу показано, что разработанная методика синтеза обеспечивает степень очистки и дисперсность продукта, превышающие аналогичные показатели коммерческих реактивов. Рассмотрены пути дальнейшего повышения качественных товарных характеристик исходных соединений. Описан процесс подготовки шихты для термолиза и приведена методика синтеза образцов путем одностадийного термолиза шихты. Описаны подготовка образцов для анализа и испытания, а также методика испытания каталитической активности полученных образцов в процессе окисления СО на оригинальной проточной установке, специально разработанной для настоящего исследования.

В экспериментальной части представлены результаты исследования физико-химических закономерностей синтеза сложнзамещенных железо-оксидных катализаторов. Рассмотрены особенности термического синтеза оксидных материалов, проведена оценка его применимости для синтеза каталитически активных оксидов. Исследованы особенности синтеза в восстановительной атмосфере, для создания и поддержания которой разработана и оптимизирована рецептура шихты. Руководствуясь данными структурного и фазового анализа образцов, предложены оптимальные условия термолиза, исследован вклад температуры и продолжительности термического воздействия на формирование каталитически активной композиции. Описаны синтез, исследование состава и каталитической активности одно-, двух- и трехкомпонентных оксидов. Для отдельных систем приведены рецептура шихты и условия термолиза, далее в табличном и графическом виде представлены результаты испытания каталитической активности в реакции окисления СО в проточной установке каталитической конверсии. Для

наглядности приведены наибольшая степень превращения каждого образца катализатора и температура, при которой она была достигнута. Полученные данные о фазовом составе исходных и испытанных образцов позволяют оценить их структурную, фазовую и термическую устойчивость. Исследована фазовая, структурная и термическая устойчивость образцов катализатора к изменению условий эксплуатации. Описаны особенности идентификации строения и состава образцов применительно к различным использованным методам физико-химического анализа, что позволило подробно и с высокой достоверностью описать исследуемые процессы и явления. Рассмотрены особенности шпинелеобразования в исследуемых системах, показана целесообразность перехода к математическому прогнозированию процесса формирования ферритов со структурой шпинели, приведена специально разработанная математическая модель. Обобщены конверсионные характеристики разработанных катализаторов, подтверждающие их конкурентные преимущества, исследованы особенности формообразования катализатора для его эксплуатации в составе промышленного очистного оборудования, представлены рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Выводы из диссертационной работы включают 8 тезисов, отражающих ее теоретическое и прикладное значение.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертационной работе Петрова А.Ю., подтверждается использованием современных методов исследования и специализированного программного обеспечения.

Работа прошла апробацию на всероссийских и международных конференциях. Материалы работы и результаты исследований были представлены и опубликованы в рамках XXII Международной конференции «ChemReactor-22» (2016), Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (2016), VI Международного конгресса по катализу «GCC-2015» (Китай), Российского конгресса по катализу «Роскатализ-2014», Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ» в 1994-2016 г.г., в рамках ряда профильных конференций, проводившихся в 2013-2016 г.г. Институтом катализа СО РАН, включая международные, и ряда других.

Материалы диссертационной работы полно отражены в 30 научных публикациях соискателя, из которых 4 – статьи в журналах Перечня ВАК. Выводы по результатам исследований обоснованы и соответствуют цели и положениям, выносимым на защиту.

Автореферат диссертации адекватно отражает ее основное содержание, научную новизну, практическую значимость и выводы. Диссертация и автореферат соответствуют требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011 «Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления».

Научная новизна представленной работы

Показана и осуществлена возможность получения структурно модифицированных оксидных материалов в процессе направленного термического синтеза.

Предложен и с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА) доказан механизм образования сложнзамещенных оксидов железа (магнетита $Fe_3O_4 + Me_xO_y$) в виде ранее не описанных пористых дендритовых структур, в объеме которых формируются локальные центры кристаллизации ферритов. Совокупность упомянутых агрегатов содержит высокоактивные каталитические центры.

Показана целесообразность перехода от монокатализаторов и их механических смесей к катализаторам на основе сложнзамещенных оксидов, поскольку активность последних значительно превосходит активность механической смеси, составленной из индивидуальных оксидов.

Практическая значимость представленной работы

Разработан способ приготовления сложнзамещенных железооксидных катализаторов для очистки отходящих газов от СО путем одностадийного восстановительного термолиза. Использование разработанного катализатора позволяет достичь более глубокой очистки газовых смесей различного состава и происхождения от СО по сравнению с лучшими промышленными образцами, содержащими платиноидный активный компонент. Активность по СО разработанного катализатора на 40% превышает активность, заявленную производителем для катализатора АПК-2.

На основании полученных данных разработан проект технического задания для создания опытной установки изготовления разработанного катализатора, получивший положительные отзывы специалистов ООО «ГИПРОХИМ» и ООО «ФИНПРОМАТОМ», отметивших высокую степень готовности катализатора к опытно-промышленному производству, масштабируемость предложенных процессов.

Замечания и недостатки по представленной работе

Соискателем заявлена возможность синтеза агломератов требуемого размера для промышленной эксплуатации, но не приведены подробные методики синтеза. Отсутствуют или не приводятся данные испытаний опытно-промышленных партий катализатора. Соискатель косвенно сравнил конверсионные показатели катализатора на газовых смесях различного состава, однако данные натурального эксперимента могли бы послужить дополнительным наглядным подтверждением заявленных соискателем адаптивных свойств катализатора. Соискатель сосредоточился на исследовании и описании состава и морфологии разработанных им катализаторов, однако уделил недостаточно внимания исследованию потребительских свойств катализатора и его реологических характеристик. Недостаточно обоснованы показатели качества катализатора, которые позволили бы достоверно оценить перспективы его промышленной эксплуатации.

Приведенные замечания, в основном, носят методический характер и должны быть учтены в ходе дальнейших исследований, однако они не снижают ценности проделанной соискателем работы.

Заключение.

Несмотря на имеющиеся замечания и недостатки, диссертационная работа Петрова Антона Юрьевича «Разработка железоксидного катализатора очистки газовых выбросов от монооксида углерода» представляет собой законченное исследование, которое по актуальности, новизне экспериментального материала и достоверности сделанных выводов отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук и согласно пунктам 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842), является научно- квалификационной работой.

Результаты диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ, а именно: пункту 1 «Химические и физико-химические основы технологических процессов: химический состав и свойства веществ, термодинамика и кинетика химических и межфазных превращений», пункту 3 «Механические процессы изменения состояния, свойств и формы сырья материалов и компонентов в неорганических технологических процессах», пункту 4 «Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты» и пункту 5 «Способы и последовательность технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ».

Автор работы – Петров Антон Юрьевич - заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Диссертация рассмотрена, отзыв обсужден и одобрен на заседании «26» января 2017 г. протокол № 29 .

Председатель НТС ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»,
Технический директор, к.т.н.

А.В. Дульнев

Секретарь заседания

Г.В. Козырева

Контактная информация:

Полное официальное наименование учреждения:

Общество с ограниченной ответственностью «НИАП-Катализатор»

Адрес: г. Новомосковск, ул. Связи, 10.

Почтовый Адрес: РФ, 301660, г. Новомосковск, ул. Связи, д. 10

Тел./Факс: +7 (48762) 7-18-18

Электронная почта: sekretar-aup@niap-kt.ru

Веб-сайт: www.niap-kt.ru