

## **Отзыв официального оппонента, кандидата технических наук**

**Ферапонтова Юрия Анатольевича**

**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»**

В последние 10 – 15 лет из – за существенного увеличения количества выбрасываемого в атмосферу планеты воздуха, загрязненного промышленными выбросами теплоэлектростанций, химических и нефтехимических производств, выхлопными газами автотранспорта активно ведутся исследования, направленные на защиту воздушного бассейна от антропогенного загрязнения.

Наиболее опасными токсичными примесями, содержащимися в газовых выбросах, являются монооксид углерода, оксиды азота, углеводороды. По степени токсичности и воздействия на окружающую среду наибольшую угрозу для человека (и биосферы в целом) представляет монооксид углерода (СО). В настоящее время наиболее эффективным способом решения проблемы считается каталитическая конверсия СО до диоксида углерода на металлах платиновой группы (МПГ) или оксидах редкоземельных элементов (РЗЭ). К катализаторам очистки газовых выбросов предъявляют жесткие требования: высокая каталитическая активность, селективность, механическая прочность, термостабильность, небольшое гидродинамическое сопротивление, стабильность в течение длительного времени работы, эффективность при больших объемных скоростях газового потока в сочетании с высокой степенью превращения токсичных веществ до уровня предельно допустимых концентраций (ПДК).

Селективное каталитическое окисление монооксида углерода - гетерогенно-каталитическая реакция, для которой актуален поиск новых катализаторов, не содержащих благородных металлов, а также модифицирование существующих промышленных катализаторов и расширение области их применения.

Настоящая диссертационная работа является продолжением исследований в данном направлении и с точки зрения оппонента посвящена **актуальной теме и является своевременной.**

### **Краткий анализ содержания диссертационной работы.**

Диссертационная работа А. Ю. Петрова состоит из введения, обзора литературы, методической и экспериментальной частей, выводов, списка литературы, изложена на 163 страницах и включает 35 рисунков, 41 таблицу, список использованной литературы состоит из 147 источников.

**Во введении** кратко рассмотрены основные способы очистки газовых выбросов от монооксида углерода, сформулированы цель и задачи исследования и показана актуальность темы.

**Первая глава** посвящена анализу литературных и патентных данных, охватывает 134 литературные ссылки за достаточно большой интервал времени. Диссертант рассматривает возможность применения оксидных катализаторов в процессах газоочистки и возможность использования сложных оксидов переходных металлов в качестве перспективных катализаторов для очистки газовых смесей от СО. Обозначены предпосылки использования ферритов и сложных оксидных систем для использования в качестве катализаторов окисления СО, осуществлен выбор в пользу получения данных веществ методом термолиза в контролируемой атмосфере.

**Вторая глава** содержит обоснование выбора и описание свойств исходных компонентов для синтеза катализаторов, приведены методики приготовления и испытания катализаторов. Рассмотрены применяемые методы физико-химического анализа и описана используемая инструментальная база. Особо следует отметить методику определения каталитической активности образцов на специально изготовленной установке.

**В третьей главе** излагаются результаты экспериментов и их обсуждение. Автор приводит результаты термического синтеза многокомпонентных катализаторов на основе оксидов железа из соответствующих оксалатов. Представлены результаты исследований фазового состава и структуры полученных катализаторов и показано влияние атмосферы на данные параметры. Исследована каталитическая активность полученных материалов в процессе каталитического окисления СО до СО<sub>2</sub> при различных условиях. Автор делает предположение, что структурно модифицированные оксиды железа имеют высокодефектную структуру, определяющую их каталитическую активность. При этом каталитическая активность всех рассмотренных систем зависит от содержания в них магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Предложены способы структурной модификации, направленные на повышение дефектности структуры и ее последующей стабилизации. Так же представлена математическая модель процесса формирования феррита со структурой шпинели.

Анализ диссертационной работы свидетельствует о том, **что к важным научным результатам**, полученным А. Ю. Петровым, **относятся следующие:**

- показана возможность получения структурно модифицированных катализаторов окисления монооксида углерода на основе сложнзамещенных оксидов в процессе направленного термического синтеза в контролируемой атмосфере,

- экспериментально доказана целесообразность перехода от монокатализаторов окисления монооксида углерода и их механических смесей к катализаторам на основе сложнзамещенных оксидов.

Обоснованность научных положений, достоверность результатов и выводов подтверждаются воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных автором с помощью стандартизованных методов исследования.

## **Практическая значимость работы.**

Главным практическим достижением диссертанта является нахождение оптимальных технологических параметров синтеза двойных и сложных оксидов переходных металлов со структурой шпинели ( $AB_2O_4$ ) и перовскита ( $ABO_3$ ): восстановительная атмосфера, состав исходной смеси (40 масс. %  $FeC_2O_4$ , 10 масс. %  $MeC_2O_4$ , 40 масс. %  $(NH_4)_2CO_3$ , 10 масс. %  $(NH_4)_2C_2O_4$ ), температура  $900^\circ C$  и время термоллиза 3 ч, Me - модификатор.

Показана возможность регенерации разработанных катализаторов до полного восстановления каталитической активности путем продувки воздухом, без необходимости выгрузки из аппарата.

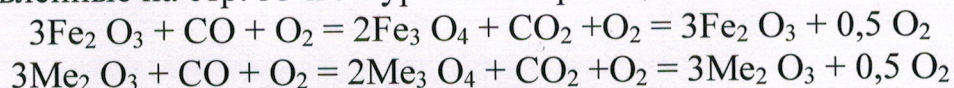
## **Соответствие содержания автореферата основным идеям и выводам диссертации, качество оформления автореферата.**

Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям, выводам и рекомендациям, изложенным в диссертационной работе. Автореферат написан по стандартной форме, в объеме, достаточном для понимания сути всех проведенных исследований. Диссертация и автореферат соответствуют предъявляемым требованиям.

## **Как и любая новая работа, диссертация А. Ю. Петрова, не лишена недостатков:**

1. Стоит отметить, что в списке источников литературного обзора практически отсутствуют ссылки на работы, выполненные в СССР и на постсоветском пространстве, что не соответствует действительности. Кроме того, присутствуют лишь 3 ссылки на патенты США 50 – 70<sup>х</sup> годов прошлого века, что является лишь малой частью опубликованных работ.

2. В пп. 1.7.3, 1.7.4 и 1.7.5 аналитического обзора присутствуют фразы типа «из опубликованных работ видно ....», однако нет ни одной ссылки на литературные источники. Без ссылок на литературные источники изложенное в этих пунктах имеет гипотетический оттенок. Это же замечание в полной мере относится к пп. 1.8.1, 1.8.2 и 1.8.3. Кроме того, в этих пунктах отсутствует нумерация представленных химических реакций, что затрудняет восприятие материала. Представленные на стр. 33 и 34 уравнения реакций



не представляют собой равенств по кислороду (в левой части уравнений 12 атомов кислорода, в правой - 10).

3. На стр. 45 диссертации автор приводит методику получения семиводного кристаллогидрата оксалата лантана. Описывается термообработка продукта при  $150^\circ C$  в течение часа. Вызывает сомнение, что после этого получаемый кристаллогидрат будет содержать именно 7 молекул воды, поскольку этому нет подтверждений. Так же описаны сложности отмывки ионов  $K^+$ . А может быть имеет место образование двойной соли?

4. Почему дисперсность полученных продуктов не определяли оптически-ми методами, что намного проще и точнее? Вызывает сомнение неизменность дисперсионного состава полученных образцов после механической и ультразвуковой обработки. Использование РЭМ и РФА анализа для определения

дисперсности не совсем корректно, поскольку масса навески изучаемого образца слишком мала, что может существенно исказить результаты исследования.

5. Описанные в п. 2.1.3.2 «Повышение дисперсности» мероприятия по введению в состав полученных образцов различных кристаллогидратов не имеют никакого отношения к заявленному названию. Это условия хранения, обеспечивающие неизменность данного показателя.

6. Не совсем понятен состав газовой смеси, на которой испытывали катализатор – в ней есть водяной пар или нет? И насколько данный состав соответствует реальным промышленным газовым выбросам.

7. Не представлены методики и оборудование, позволяющие оценить такие важные для промышленных катализаторов параметры как устойчивость к различным механическим нагрузкам, истираемость в процессе эксплуатации.

8. Из текста диссертации неясно, что из себя представляет катализатор (порошок, гранулы и т.д.) и какой у него фракционный состав. Так же не ясно, какие навески катализаторов использовались при определении его активности.

9. Почему при термолизе температурный интервал различных экспериментов выбран с шагом  $100^{\circ}\text{C}$ . Время термолиза 3 и 6 часов. Это слишком много, так можно пропустить параметры экстремума. На стр. 83 автор делает вывод, об оптимальной температуре и времени термолиза  $900^{\circ}\text{C}$  и 3 часа. Этот вывод неоднозначен, поскольку шаг проведения экспериментов, по мнению оппонента, слишком большой. Это же касается утверждения об оптимальном составе шихты для термолиза, представленной в Таблице 3.6, поскольку данных по другим составам в работе не представлено.

10. В п. 3.3.6 приводится ряд снижения активности катализаторов на основе La, Ce, Mn, Cu, Co. Из приведенных в работе данных лучшей активностью обладает катализатор на основе оксидов железа и марганца (степень превращения 98% при  $650^{\circ}\text{C}$ ). И непонятно, почему не представлены выводы о соединениях калия, хотя данный катализатор хорошо себя зарекомендовал в условиях эксперимента.

11. В п. 3.5 автор утверждает: «Как уже упоминалось, катализаторы были испытаны на более чем на 10 модельных смесях с различным содержанием CO – от 5 до 20%, соответствующих реальным промышленным выхлопам различных промышленных производств, без ухудшения конверсионных показателей». Поскольку оппонент не нашел этих данных в материалах диссертационной работы, данное утверждения кажется голословным.

12. В п. 3.8.2.1 автор не привел ни одной цифры, подтверждающей свойства катализатора, нанесенного на ВПЯМ.

13. По мнению оппонента в п. 3.8.2.2 автор диссертации недостаточно полно представляет результаты исследования системы «Fe – K - O», хотя полученные результаты крайне интересны.

14. Мелкие замечания – не везде присутствует расшифровка аббревиатур (ПО, МЭА и др.), зачем в п.2.4.4 указано, кто и когда сконструировал дериваторгаф.

**Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней.**

Диссертация **Петрова Антона Юрьевича** на тему **“Разработка железисто-оксидного катализатора очистки газовых выбросов от монооксида углерода”**, по актуальности, практической значимости и научной новизне является законченной самостоятельной научной квалификационной работой. В ней изложены важные научно обоснованные технические разработки, обеспечивающие решение актуальной научной задачи, связанной разработкой новых катализаторов окисления монооксида углерода газовых выбросов разнообразной природы. Полученные результаты позволят повысить эффективность технологий защиты воздушного бассейна от антропогенного загрязнения.

Работа соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **Петров Антон Юрьевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности **05.17.01 - «Технология неорганических веществ»**.

Кандидат химических наук,  
специальность 05.17.01 - Технология неорганических веществ,

Главный конструктор по направлению -  
начальник отдела химии и новых химических технологий

ОАО «Корпорация «Росхимзащита»

Ю. А. Феропонтов

24.09.17г.

Подпись Ю. А. Феропонтова заверяю  
Начальник ОДОУ



О. Е. Савкина

Открытое акционерное общество  
«Корпорация «Росхимзащита»  
392000, г. Тамбов, Моршанское шоссе, 19  
Тел (4752) 56 06 80,  
mail@roshimzaschita.ru