

Отзыв

официального оппонента 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.

Диссертационная работа А.Ю. Петрова направлена на решение важной технологической задачи, которая остается весьма актуальной, несмотря на многочисленные попытки ее решения. Угарный газ является одним из наиболее ядовитых и при этом широко распространенных отходов химических производств, образующихся в целом ряде крупно- и малотоннажных процессов химической технологии. Существующие методы его обезвреживания основаны прежде всего на процессах каталитического окисления CO до CO₂; в качестве катализаторов при этом обычно используются металлы платиновой группы и оксиды редкоземельных элементов. Срок службы этих катализаторов ограничен, а процессы регенерации требуют значительных затрат. В связи массовостью и большим объемом использования этих катализаторов в промышленности, несомненный интерес и с научной и, особенно, с практической точки зрения представляют поиск новых эффективных катализаторов окисления монооксида углерода и разработка достаточно производительных и экономичных методов их синтеза. Представленная работа свидетельствует о том, что А.Ю. Петрову удалось внести свой заметный вклад в решение этой непростой задачи.

Научную новизну представленной работы в первую очередь определяют предложенные автором составы эффективных многокомпонентных катализаторов окисления CO на основе оксидов железа, а также методы их производства, пригодные для использования в промышленных масштабах. По меньшей мере, часть из этих составов может являться предметом патентной защиты, и можно лишь удивляться тому, что среди публикаций автора полностью отсутствуют не только зарубежные, но и отечественные патенты на состав и способ получения предложенных катализаторов.

Большая практическая значимость полученных А.Ю. Петровым результатов и диссертационной работы в целом также определяется прежде всего высокой эффективностью катализаторов, предложенных автором. Согласно представленной им информации, одна из предложенных автором каталитических композиций продемонстрировала существенно большую производительность конверсии СО, чем промышленный алюмопалладиевый катализатор АПК-2, при более высокой степени конверсии (95% и 70%, соответственно). Несомненным достоинством работы, выполненной А.Ю. Петровым, является и весьма детальная проработка автором технологии производства предложенных катализаторов, обеспечивающей их механическую устойчивость в процессах эксплуатации в различных режимах, а также отработка эффективных и экономичных режимов регенерации предложенных каталитических композиций.

Текст диссертации состоит из введения, трех глав, посвященных анализу литературы, описанию методик синтеза и исследования образцов и собственно описанию и обсуждению результатов эксперимента, а также выводов и списка цитируемой литературы. В очень кратком, но четком и логичном введении сформулирована основная задача исследования. Этим качеств, к сожалению, практически лишен литературный обзор, при написании которого автор часто и охотно отвлекался на обсуждение общих вопросов, имеющих довольно отдаленное отношение к основному направлению исследований. Это относится, в частности, к разделу, посвященным методам исследования структуры и состава твердых фаз, для серьезного описания которых четырех страниц текста явно не хватило бы, а также к разделам, посвященным применению методов вычислительной химии для оптимизации исследований и использованию ресурсосберегающих и «зеленых» технологий в катализе, явных следов использования которых в работе обнаружить не удалось. Основным же недостатком литературного обзора является использование автором монографий в качестве основного источника информации. Вследствие весьма

ограниченной доступности многих из них, данное обстоятельство резко осложняет оценку достоверности ряда основных заключений автора. В обзоре неоднократно встречаются ссылки на большое количество статей по конкретным проблемам, интересующим автора (с. 22, 25, 42), однако ни одной ссылки на данные статьи в тексте работы не приводится. То же следует отнести и к анализу патентной информации. В целом, литобзор, хоть и в краткой форме, содержит основные сведения, необходимые для понимания сути и результатов проводимых автором исследований, хотя отсутствие прямых ссылок на первоисточники оставляет сомнения в обоснованности ряда утверждений автора и его знакомстве с последними научными достижениями в области исследования.

Глава, посвященная описанию методик проведенных экспериментов, таких сомнений не оставляет – здесь все четко, ясно и определено. Описание несколько грешит эмпиризмом, однако в ряде случаев это лишь добавляет уверенности в достоверности проведенных экспериментальных исследований и большом практическом опыте автора в данной области.

В разделе, посвященном изложению основных фактических результатов работы, который автор почему-то назвал «Экспериментальная часть», меня больше всего заинтересовали главы, посвященные результатам каталитических экспериментов. Они написаны интересно, конкретно, с хорошим знанием дела и полностью убеждают как в высокой квалификации А.Ю. Петрова в области технического катализа, так и в достоверности полученных автором высоких научно-технических результатов в области разработки новых катализаторов окисления СО. Исследуемые катализаторы действительно демонстрируют высокую каталитическую активность при окислении СО уже при весьма умеренных температурах (450-500С), дальнейшее повышение которых до 600-700°С приводит к увеличению степени конверсии СО до 90-95%. При этом, к сожалению, не уделено достаточного внимания исследованию процессов регенерации использованных катализаторов, поскольку, согласно данным табл. 3.37 (с.

120) фазовый состав исходного, отравленного и регенерированного катализатора практически не отличается.

Наиболее существенные результаты проделанной работы адекватно отражены и в автореферате диссертации, содержание которого в целом достаточно полно соответствует основному тексту диссертационной работы.

К содержанию работы имеются и более конкретные фактические замечания.

1) Как в обзоре литературы, так и при обсуждении процессов и результатов синтеза катализаторов полностью отсутствуют какие-либо упоминания о фазовых диаграммах соответствующих многокомпонентных оксидных систем. При этом для большинства оксидов, образующих феррошпинели, такие диаграммы давно известны и изучены достаточно подробно, включая границы областей гомогенности шпинельных ферритов там, где они существуют.

2) В связи с этим неуместным и безосновательным выглядит активное использование автором термина «равновесные твердые растворы» при обсуждении результатов рентгенофазового анализа синтезируемых многокомпонентных материалов. Используемая продолжительность термообработки смесей при твердофазном синтезе ферритов явно недостаточна для достижения химического равновесия в данных оксидных системах при 900°C , и термин «равновесные» используется здесь явно некорректно. Доказательство же образования твердых растворов между продуктами реакции требует проведения целенаправленного и куда более детального структурного исследования.

3) В отличие от описания каталитических экспериментов, при обсуждении процессов и результатов синтеза катализаторов в работе используются лишь конечные численные результаты обработки экспериментальных данных в авторской интерпретации. При этом оригинальные данные рентгенофазового анализа в диссертационной работе практически не представлены. И в автореферате, и в тексте диссертации приводится лишь одна

экспериментальная дифрактограмма (Рис. 3.26, с. 126), результаты интерпретации которой не выглядят достаточно убедительными.

4) Трудно понять, почему автор, располагая для этого всем необходимым, использовал при синтезе многокомпонентных катализаторов отдельное осаждение оксалатов компонентов с их последующим механическим смешением вместо их совместного осаждения из многокомпонентного раствора. Этот метод синтеза давно и хорошо зарекомендовал себя именно при синтезе шпинельных ферритов, приводя к значительному снижению температуры фазообразования и уменьшению размеров кристаллитов конечных продуктов, что могло бы привести к дальнейшему повышению каталитической активности синтезируемых материалов.

5) Не выглядит достаточно обоснованным и вывод автора о том, что предложенные им условия термообработки и соотношения различных оксидов при синтезе катализаторов являются оптимальными. Оптимизация условий термообработки бинарных систем описана лишь для композиции Fe-Mn-O, в то время как кинетика твердофазного взаимодействия различных оксидов с оксидом железа может отличаться очень сильно. Отсутствуют и экспериментальные данные о влиянии мольного соотношения оксида железа и ферритообразующих оксидов на каталитические свойства синтезируемых материалов для различных систем, исследованных автором.

Говоря о работе в целом, хотелось бы в первую очередь отметить несомненную практическую значимость полученных результатов и большой объем экспериментальной работы по синтезу катализаторов, проделанной автором. Диссертация Антона Юрьевича Петрова «Разработка железооксидного катализатора очистки газовых выбросов от монооксида углерода» является законченной научно-квалификационной работой, в которой предложено новое оригинальное решение актуальной задачи химической технологии, связанной с созданием методов получения новых, эффективных и экономичных катализаторов окисления монооксида углерода.

Диссертационная работа А.Ю. Петрова соответствует критериям, установленным п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор является квалифицированным специалистом в области разработки и производства неорганических катализаторов и заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 «Технология неорганических веществ».

Ведущий научный сотрудник
кафедры неорганической химии

Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
доктор химических наук

О.А. Шляхтин

Почтовый адрес: 119991, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Химический факультет МГУ

Телефон: мобильный +7 985 133 5998
рабочий +7 495 939 1671

Электронная почта: oleg@inorg.chem.msu.ru

Подпись Шляхтина Олега Александровича заверяю:

Декан Химического факультета МГУ, академик РАН



В.В. Лунин