

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

**Денисовой Кристины Олеговны**

на тему «**РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДА АЗОТА (I)**»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - Технология неорганических веществ

### **Актуальность темы диссертации**

Оксид азота (I) или закись азота ( $N_2O$ ) является третьим по значимости долгоживущим парниковым газом после диоксида углерода и метана и важным стратосферным озоноразрушающим веществом. Российская Федерация является участником международных соглашений по снижению антропогенных выбросов вредных газов. Основные источники выбросов закиси азота в атмосферу являются сельскохозяйственный комплекс и тепловые электростанции, а в химической промышленности это – производство адипиновой и азотной кислот. Оксид азота (I) образуется как побочный продукт в процессе окисления аммиака в контактном аппарате и в процессе низкотемпературного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком. Принимая во внимание значительные объемы отходящих газов и сильное воздействие оксида азота (I) на задержку тепла в атмосфере (более сильное, чем  $CO_2$ ), очевидна актуальность задачи снижения выбросов оксида азота (I) в атмосферу.

Количество образовавшегося  $N_2O$  зависит от типа катализатора, срока его службы, а также от технологических условий проведения процессов. Разработка новых катализаторов является одним из наиболее перспективных методов снижения выбросов  $N_2O$  и поэтому актуальность темы диссертации Денисовой Кристины Олеговны не вызывает сомнений. Безусловно, перспективным направлением совершенствования технологии катализаторов является применение методов механохимической активации, которые позволяют существенно увеличить каталитическую активность и отказаться от использования дорогостоящих и дефицитных компонентов катализатора.

### **Новизна проведенных исследований и полученных результатов**

Автором впервые проведен комплекс исследований по механохимическому синтезу феррита кобальта из оксалатов и оксидов кобальта и железа. Выявлено

влияние температуры прокаливания на фазовые и структурные превращения при формировании  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели. Образование фазы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  наблюдается при температуре  $300^\circ\text{C}$  при использовании в качестве сырья оксалатов металлов и при  $350^\circ\text{C}$  при получении по оксидно-оксалатной технологии.

В работе впервые исследованы каталитические свойства системы  $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Fe}_2\text{O}_3$  при соотношениях 0,7:1,3 в интервале температур  $150\text{-}550^\circ\text{C}$ . Установлено, что при увеличении содержания оксида кобальта с 24 до 44% температура 50%-ной конверсии  $\text{N}_2\text{O}$  уменьшается с  $422$  до  $378^\circ\text{C}$ , при этом температура 100% конверсии  $\text{N}_2\text{O}$  уменьшается с  $490$  до  $475^\circ\text{C}$ .

Автором установлено, что увеличение давления с  $0,1$  до  $1,1$  МПа приводит к снижению температуры 50%-ной и полной конверсии  $\text{N}_2\text{O}$  с  $270^\circ\text{C}$  до  $220^\circ\text{C}$ , с  $390^\circ\text{C}$  до  $311^\circ\text{C}$ , соответственно. Введение в состав реакционной газовой смеси водяного пара и кислорода сопровождается увеличением температуры конверсии  $\text{N}_2\text{O}$ . Так при давлении  $1,1$  МПа 100 %-ная степень разложения  $\text{N}_2\text{O}$  происходит при температуре  $350^\circ\text{C}$ , а в присутствии водяного пара при  $475^\circ\text{C}$ , при добавлении в реакционную смесь 1 об. % водорода удаление  $\text{N}_2\text{O}$  происходит при температуре  $284^\circ\text{C}$ .

#### **Теоретическая и практическая значимость:**

1. Установлены условия формирования феррита кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , полученного путем совместной механохимической активации  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Выявлено, что при температуре  $300^\circ\text{C}$  образуется фаза  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  со структурой нормальной шпинели. При увеличении температуры синтеза происходит изменение степени обращенности и при температуре  $450^\circ\text{C}$  образуется  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  со структурой полностью обращенной шпинели.

2. Исследованы кислотно-основные характеристики феррита кобальта в интервале соотношений  $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=0,7:1,3$ . Показано, что увеличение содержания оксида кобальта в системе приводит к увеличению количества кислотных центров с  $0,105$  до  $0,318 \cdot 10^{18}$  ед/м<sup>2</sup> и основных центров с  $1,05$  до  $2,78 \cdot 10^{18}$  ед/м<sup>2</sup>.

3. Установлена взаимосвязь количества кислотных и основных центров феррита кобальта с его каталитическими свойствами в реакции разложения оксида азота (I). Увеличение количества кислотных и основных центров на поверхности ферритных катализаторов позволяет понизить температуру зажигания до  $290^\circ\text{C}$  и 50%-ной конверсии  $\text{N}_2\text{O}$  с  $422$  до  $378^\circ\text{C}$ .

4. Выявлено влияние добавок  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на кислотно-основные и каталитические свойства  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Показано, что введение в состав катализатора оксида лантана в количестве 5 мас.% приводит к увеличению количества кислотных центров с  $0,318 \cdot 10^{18}$  до  $148 \cdot 10^{18}$  ед/ $\text{m}^2$  и уменьшению температуры 100%-го разложения  $\text{N}_2\text{O}$  с 380 до 336 °С. При введении в состав катализатора  $\text{CuO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  температура полного разложения  $\text{N}_2\text{O}$  уменьшается на 6-9°С.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, вполне обоснованы.

**Достоверность** и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием аттестованных измерительных средств и апробированных методик, воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах точности применяемых методов, а также применением современных аналитических методов исследования: энергодисперсионного, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, ИК-Фурье спектроскопии, синхронного термического анализа, лазерного анализа распределения частиц по размерам, низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии и др.

Основные положения диссертации многократно докладывались на международных и российских конференциях различного уровня.

#### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Полученные в работе научные результаты и вытекающие из них выводы имеют важное теоретическое и практическое значение. Результаты работы должны войти в специальные курсы Ивановского государственного химико-технологического университета, Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургского технологического института и т.д.

#### **Оценка содержания диссертации, ее завершенности**

Диссертация включает введение, список сокращений и условных обозначений, анализ литературных источников (Глава 1), экспериментальную часть (Глава 2) и 4 главы результатов эксперимента и их обсуждения, выводы, список литературы из 138 наименований работ отечественных и зарубежных авторов. Диссертационная работа изложена на 165 страницах, включает 69 рисунков и 19 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальность темы, представлена степень разработанности проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также указаны методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, достоверность и обоснованность полученных экспериментальных результатов, отражен личный вклад автора в работу, указаны апробация результатов, публикации, объем и структура работы.

**Глава 1** посвящена обзору литературы по теме диссертации, который включает анализ сведений о выбросах закиси азота в производствах азотной и адипиновой кислот, рассмотрение основных методов очистки от выбросов  $N_2O$ , типов катализаторов для обезвреживания газовых выбросов от оксида азота (I). Из анализа литературы вытекают задачи исследования.

В **главе 2** (Экспериментальная часть) приведены реактивы, методы приготовления образцов катализаторов и методы их исследования.

В **главе 3** (Механохимический синтез феррита кобальта) проведен комплекс исследований, направленный на исследование условий синтеза феррита кобальта из оксидно-оксалатных и оксалатных систем. Показано, что совместная механическая активация оксалата кобальта  $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$  и оксида железа  $\alpha-Fe_2O_3$  приводит к ускорению процессов массопереноса за счет образования дефектов. Анализ данных рентгенограмм показывает, что прокаливание образцов смеси  $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$  и  $\alpha-Fe_2O_3$  при  $300\text{ }^\circ C$  приводит к тому, что основным компонентом становится чистый феррит кобальта. Показана возможность получения феррита кобальта при совместной механической активации оксалатов кобальта и железа с дальнейшей термообработкой. В работе методом синхронного термического анализа доказан химизм разложения смеси при различном соотношении  $CoO:Fe_2O_3$ ; охарактеризована пористая структура образцов  $CoO:Fe_2O_3$  в зависимости от состава и температуры прокаливания.

**Глава 4** (Кислотно-основные характеристики системы  $CoO-Fe_2O_3$ ). Методами ИК-спектроскопии, индикаторов Гаммета и термо-программированной десорбции (ТПД) аммиака исследованы кислотно-основные характеристики системы  $CoO:Fe_2O_3$  с соотношением компонентов 0,7 – 1,3. Показано, что все три метода эффективны и дополняют друг друга при исследовании распределения кислотно-основных центров на поверхности катализатора. Методом ТПД установлено, что кислотные центры

поверхности энергетически неоднородны и при увеличении соотношения  $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$  происходило уменьшение содержания сильнокислотных центров с одновременным увеличением слабокислотных и умеренно-кислотных центров. Методом индикаторов Гаммета установлено изменение количества донорно-акцепторных центров на поверхности феррита кобальта. При увеличении соотношения  $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$  в составе катализатора с 0,7 до 1,3 происходило увеличение кислотных и основных центров. Метод ИК-спектроскопии с использованием различных молекул-зондов позволил сделать заключение, что феррит кобальта характеризуется достаточно большим набором льюисовских кислотных и основных центров.

**Глава 5** (Каталитические свойства  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в реакции разложения оксида азота (I)). В пятой главе рассмотрено влияние на процесс разложения  $\text{N}_2\text{O}$  ряда факторов: природа активного компонента, морфология и структура оксида, дисперсность, степень окристаллизованности, метод получения, температура прокаливания, обработка в различных средах, природа и характеристика носителя, а также влияние температуры и давления в каталитическом реакторе, наличие водяного пара, кислорода и водорода в реакционном газе. В работе представлены результаты разложения оксида азота на опытном железокобальтовом и промышленном алюмованадиевом катализаторе в присутствии водорода. Промышленный катализатор по своей активности заметно уступал опытному образцу.

**Глава 6** (Механохимический синтез катализатора для разложения оксида азота (I)) посвящена исследованию влияния модификаторов в составе катализатора  $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,3$  на физико-химические и каталитические свойства в реакции разложения оксида азота (I). Проведена серия экспериментов по изучению влияния оксидов лантана, алюминия и меди на состав и удельную поверхность железокобальтового катализатора.

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема получения катализатора составом 87 мас.%  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , 8 мас.%  $\text{CoO}$  и 5 мас.%  $\text{La}_2\text{O}_3$  с использованием методов механохимической активации.

В разделе «**Заключение**» представлены основные итоги работы. Они в полной мере отражают ее содержание, основаны на полученных экспериментальных результатах и физико-химических методах исследования, являются достоверными, имеют полное соответствие цели и поставленным задачам.

Обозначены перспективы дальнейшего развития научного направления в заявляемой соискателем области знаний.

Однако по тексту работы имеется ряд замечаний и вопросов.

#### **Замечания и вопросы:**

1. В работе не указаны составы выхлопных газов в производстве азотной кислоты. Как моделировали состав реакционной газовой смеси при выполнении исследований?
2. Для облегчения восприятия материала следовало бы привести сравнительную таблицу сводных данных по физико-химическим и каталитическим свойствам полученного железокобальтового катализатора и промышленного алюмованадиевого АВК-10, применяемого в процессе восстановления оксидов азота. Каков прогнозируемый срок службы железокобальтового катализатора?
3. Вывод 1 не является выводом, а простым перечислением методов исследования. Опечатки и нечеткая формулировка вывода 8.
4. С. 62: «Из таблицы 3.1 следует, что с ростом температуры прокаливания наблюдалось уменьшение удельной поверхности образцов и как следствие увеличение размера частиц...». Может ли увеличение размера частиц быть следствием уменьшения удельной поверхности?
5. Вопрос по рис. 3.11 «Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам на образцах феррита кобальта из оксида железа и оксалата кобальта А – 350°С, Б – 450°С». Не указана температура, при которой снимали изотермы. По какому уравнению рассчитывали диаметр пор?
6. По тексту в работе имеются ошибки, опечатки, повторы текста и погрешности стиля изложения. Например, на рис. 3.17 и 3.18 размерность величины адсорбции мл НГД/г и мг НГД/г, мл НДГ/г. Что такое НГД (НДГ) и почему разная размерность, рисунки подобны. На рис. 3.18 справа ошибки на оси ординат  $dV/V_{\text{сум}}, \%$ . Рис. 3.25. Нет комментария к кривым 13 и 22. Нет комментария к прямым на рис. 5.5.  
С. 60: «на рисунке 3.1 представлена рентгенограмма образца  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученного термической обработкой  $\text{CoCo}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ». Аналогично подпись к рис. 3.1:  
Или С. 65: «В настоящее время наиболее эффективным и экологически чистым обладают сухие технологии, не требующие растворителей для

Получения катализаторов с заданными свойствами» Или На С. 73: «Адсорбция газа порошка феррита кобальта описывается изотермой II типа, это указывает на то, что образцы являются непористыми и преобладают микропоры. Повтор текста на С. 105. В автореферате в Списке публикаций по теме диссертации п. 6 и 7 идентичны.

На рис. 6.2 и 6.3, а также в комментариях к ним, не указано, в каком количестве введены в феррит кобальта добавки оксида меди и оксида алюминия.

Следует отметить, что приведенные замечания не носят принципиального характера. Диссертация Денисовой Кристины Олеговны написана хорошим литературным языком, аккуратно оформлена, не смотря на указанные опечатки. В целом, можно констатировать, что автором выполнен большой объем экспериментальной и аналитической работы, продемонстрировано владение современными физико-химическими методами анализа.

Результаты работы опубликованы в авторитетных реферируемых научных изданиях и адекватно отражают наряду с авторефератом суть работы.

Работа соответствует паспорту специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ (технические науки).

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную лично автором.


### **Заключение**

В диссертационной работе Денисовой Кристины Олеговны на тему «Разработка катализатора для обезвреживания технологических газов от оксида азота (I)» содержится решение научной задачи получения нового – альтернативного катализатора для разложения  $N_2O$  (разработан качественный и количественный состав катализатора и предложена схема технологического процесса), имеющее существенное значение для развития аммиачной отрасли химической промышленности. Диссертационная работа Денисовой Кристины Олеговны соответствует критериям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (в действующей редакции), соответствует паспорту заявляемой специальности 05.17.01 - «Технология неорганических веществ» п. 1 «Производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи,

минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты» и п. 2 «Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов».

Считаю, что цель исследования достигнута, а представленные в работе задачи решены. Автор работы Денисова Кристина Олеговна заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - «Технология неорганических веществ».

Официальный оппонент,  
доктор химических наук (05.17.01)  
Технология неорганических веществ), профессор,  
профессор кафедры технологии неорганических веществ и  
электрохимических процессов  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева»

 Алехина Марина Борисовна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический университет им.  
Д.И. Менделеева» РФ, 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.  
Тел. (495) 4955062, доб. 5087. E-mail: mbalekhina@yandex.ru

Подпись М.Б. Алехиной заверяю:

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования «Российский  
химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

 Калинина Нина Константиновна