

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

Ивановский государственный химико-технологический университет

диссертационный совет Д212. 063.02

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

комиссии диссертационного совета, созданной для предварительного
ознакомления с диссертационной работой Денисовой Кристины Олеговны
«Разработка катализатора для обезвреживания технологических газов от
оксида азота (I)», на соискание ученой степени
кандидата технических наук.

Комиссия в составе:

Председатель комиссии – д-р техн. наук, проф. Косенко Надежда Федоровна;

члены комиссии – д-р хим. наук, проф. Агафонов Александр Викторович;

д-р техн. наук, проф. Разговоров Павел Борисович

констатирует, что тема и содержание диссертационной работы «Разработка катализатора для обезвреживания технологических газов от оксида азота (I)» Денисовой Кристины Олеговны соответствует специальности 05.17.01 - Технология неорганических веществ.

Представленная диссертация посвящена разработке состава и основных технологических операций синтеза железокобальтового катализатора на основе феррита кобальта для обезвреживания оксида азота (I) в отходящих газах промышленных производств с использованием методов механохимической активации. Исследован механохимический синтез феррита кобальта из оксалатов и оксидов кобальта и железа. Выявлено влияние температуры прокаливания на фазовые и структурные превращения при формировании CoFe_2O_4 со структурой шпинели.

Изучены 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/м² и основных центров с 1,05 до $2,78 \cdot 10^{18}$ ед/м². Также представлена 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 °С и 50%-ной конверсии N_2O с 422 °С до 378 °С.

Исследованы каталитические свойства системы $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в интервале соотношений компонентов 0,7 – 1,3 в реакции разложения оксида азота (I). Показано значительное влияние на разложение N_2O температуры синтеза, соотношения компонентов и вида сырья. Впервые установлено влияние давления в каталитическом реакторе, наличия водяного пара, кислорода и водорода в реакционной газе на процесс разложения N_2O . Установлено влияние добавок La_2O_3 , CuO и Al_2O_3 на кислотно-основные, структурно-механические свойства и активность катализатора. Добавка оксида лантана приводит к уменьшению температуры 100%-го разложения N_2O с 380 °С до 336 °С и увеличению количества кислотных центров с $0,318 \cdot 10^{18}$ до $148 \cdot 10^{18}$ ед/м². При введении в состав катализатора CuO и Al_2O_3 температура полного разложения N_2O уменьшается на 6-9 °С.

На основании проведенных исследований разработана функциональная схема и технология железокобальтового катализатора для обезвреживания оксида азота (I) в производстве азотной кислоты. Железокобальтовый катализатор может быть рекомендован к использованию при разработке катализатора очистки газов от оксидов азота (I).

Результаты диссертационного исследования соответствуют паспорту специальности 05.17.01 - Технология неорганических веществ:

п.1. Производственные процессы получения неорганических продуктов: катализаторы, сорбенты, неорганические препараты.

п.2. Технологические процессы (химические, физические, механические) изменения состава, свойств, формы сырья, материала в производстве

неорганических продуктов, а также области исследований (п.1, 3, 4)

Диссертация представляет собой самостоятельно выполненное автором исследование, результаты которого обеспечивают решение важных теоретических и прикладных задач при разработке технологии высококачественного катализатора для низкотемпературной конверсии оксида азота (I) в производстве азотной кислоты.

Диссертация представляется к защите впервые.

Комиссия отмечает следующие основные **научные результаты диссертационной работы:**

1. 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 CoFe_2O_4 со структурой шпинели. Образование фазы CoFe_2O_4 наблюдается при температуре 300°C при использовании оксалатов металлов в качестве сырья и при 350°C при получении по оксидно-оксалатной технологии.
2. 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 N_2O уменьшается с 420 до 380°C , при этом температура 100% конверсии N_2O уменьшается с 490 до 475°C .
3. Увеличение давления с $0,1$ до $1,1$ МПа приводит к снижению температуры 50%-ной и полной конверсии N_2O с 270°C до 220°C , с 390°C до 310°C , соответственно. Введение в состав реакционной газовой смеси водяного пара и кислорода сопровождается увеличением температуры конверсии N_2O . Так при давлении $1,1$ МПа 100 %-ная степень разложения N_2O происходит при температуре 350°C , а в присутствии водяного пара при 475°C , при добавлении в реакционную смесь 1% водорода удаление N_2O происходит при температуре 285°C .

Значение результатов диссертации для теории и практики:

1. Установлены условия формирования феррита кобальта CoFe_2O_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°C образуется фаза CoFe_2O_4 со структурой нормальной шпинели. При увеличении температуры синтеза происходит изменение степени обращенности и при температуре 450°C образуется CoFe_2O_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^2 и основных центров с 1,05 до $2,78 \cdot 10^{18}$ ед/ м^2 .

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°C и 50 %-ной конверсии N_2O с 422°C до 378°C .

4. Выявлено влияние добавок La_2O_3 , CuO и Al_2O_3 на кислотно-основные и каталитические свойства CoFe_2O_4 . Показано, что введение в состав катализатора оксида лантана в количестве 5 % приводит к увеличению количества кислотных центров с $0,318 \cdot 10^{18}$ до $148 \cdot 10^{18}$ ед/ м^2 и уменьшению температуры 100 %-го разложения N_2O с 380°C до 336°C . При введении в состав катализатора CuO и Al_2O_3 температура полного разложения N_2O уменьшается на 6-9 $^\circ\text{C}$.

Требования к публикации основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, предусмотренные п.11 и п.13 «Положения о присуждении ученых степеней» соискателем Денисовой Кристины Олеговны выполнены.

Основные результаты диссертационной работы автора изложены: в рецензируемых изданиях – 5; в других изданиях (тезисы докладов на научных конференциях) – 8.

Требования, установленные п.14 «Положения о присуждении ученых степеней», в диссертации соблюдаются. Заимствованные из литературы данные сопровождаются соответствующими ссылками на первоисточники с указанием фамилий авторов.

При ссылках на публикации, являющиеся результатом сотрудничества со специалистами узкого профиля, автор работы подчеркивает это обстоятельство. В тексте диссертации не содержится элементов, которые можно было бы расценивать как плагиат. Оценка оригинальности текста диссертации составляет 85%.

Текст диссертации, представленный для рассмотрения экспертной комиссии диссертационного совета, идентичен тексту диссертации, размещенному в сети «Интернет» на официальном сайте Ивановского государственного химико-технологического университета:
<http://www.isuct.ru/activities/dissertation-council/protection/razrabotka-katalizatora-dlya-obezvrezhivaniya>

Диссертация Денисовой Кристины Олеговны является научно-квалификационной работой и соответствует критериям, установленным п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертационная работа может быть принята к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ в диссертационном совете Д212.063.02 при Ивановском государственном химико-технологическом университете.

Председатель комиссии:  д-р техн. наук, проф. Косенко Н.Ф.

Члены комиссии:  д-р хим. наук, проф. Агафонов А.В.

 д-р техн. наук, проф. Разговоров П.Б.