

**ОТЗЫВ** на автореферат диссертации **Кунгуровой Ольги Анатольевны**  
«Приготовление и физико-химические свойства кобальт-алюминиевых катализаторов Фишера-Тропша с добавками фосфат-анионов и оксида циркония или рутения», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

Процессы гидрогенизации СО с образованием широкой углеводородной фракции линейных насыщенных и ненасыщенных углеводородов на железо- и кобальт-содержащих катализаторах (синтез Фишера Тропша - СФТ) известны с 20-40<sup>x</sup> годов и реализованы в промышленных масштабах. Не прекращается совершенствование СФТ, направленное на изменение химического состава катализатора и условий процесса (оптимальное соотношение СО/Н<sub>2</sub>, теплоотвод, массоперенос, рециркуляция и т.д.) с целью получения и сохранения высокой активности катализатора с заданным распределением продуктов.

Автором были приготовлены разными методами нанесенные на оксид алюминия кобальтовые катализаторы с различной кристаллической формой носителя и разными добавками (в скобках): Со/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (фосфат-ион и оксид циркония как структурные модификаторы) были получены методом пропитки, промотированные рутением образцы Со/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – методом нанесения-осаждения. Рутений введен методом пропитки. Изучалось влияние добавок на фазовый состав, размер Со частиц, структурные превращения при восстановительной термообработке (активации) и на каталитические свойства образцов в СФТ.

К сожалению, в первой серии образцов структурные модификаторы снизили активность катализатора. Отрицательный результат тоже важен, и здесь можно варьировать условия, используя например, золь-гель-метод для модификации Со/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фосфатом циркония. Положительные и практически значимые результаты были получены для катализаторов Со(Ru)/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для которых показана эффективность активации и рост селективности по олефинам и высокомолекулярным парафинам.

Традиционно для лаборатории каталитических исследований ТГУ соискатель наряду с каталитическим тестированием образцов в проточных условиях с хроматографическим анализом продуктов привлекает комплекс методов для изучения текстуры, структуры, элементного состава прекурсоров и катализаторов. Это ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, просвечивающая микроскопия высокого разрешения с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС), сканирующая электронная микроскопия с ЭДС, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, термогравиметрический анализ, термопрограммированное восстановление, необходимые физико-химические методы, позволяющие выяснить природу активного состояния кобальта и рутения, их заряды на поверхности, размеры индивидуальных оксидных и металлических фаз, а также смешанных фаз.

Принципиально важными в научном отношении являются следующие факты, установленные автором: 1/ предшественниками кобальт-алюминиевых катализаторов является шпинелеподобный двойной оксид кобальт-алюминий размером 5-6 нм; 2/ рутений ускоряет образование зародышей металлической фазы кобальта и влияет на размер частиц кобальт-содержащих фаз; 3/ присутствие рутения в кобальте и в оксиде кобальта обеспечивает рост селективности образования олефинов и парафинов C<sub>28-39</sub>.

Способ приготовления Co-Al-катализатора для получения высокомолекулярных твердых углеводородов в низкотемпературном СФТ заявлен как практически значимый результат работы, который подтвержден патентом.

Автореферат хорошо оформлен, содержит всю необходимую информацию, обосновывающую выводы. Замечаний нет. Укажем одну неточность – размерность logA в табл.3 не нужна. Хотелось бы уточнить у соискателя два момента.

- 1) Уменьшение площади пика 3738 см<sup>-1</sup> поверхностных ОН групп (стр.7) на 17% (!) объяснено замещением протонов на катионы кобальта. Для доказательства желательно показать, что этот процент зависит от содержания нанесенной фазы?
- 2) Из автореферата неясно, как данные ТГА совместно с РФА *in situ* были преобразованы в кинетические кривые (какие они?), на основании которых была выстроена схема восстановления с двумя кинетическими уравнениями (стр.10).

Требующие уточнения вопросы не снижают высокой оценки работы, основные результаты которой опубликованы в высоко рейтинговых журналах.

Диссертация О.А.Кунгуровой по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости соответствует требованиям П.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – Физическая химия и 02.00.01 – Неорганическая химия

05.02.2018

Михаленко Ирина Ивановна

Профессор кафедры физической и коллоидной химии  
федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего  
образования «Российский университет дружбы народов»,  
доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия),  
профессор

117198 ГСП, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, дом 6. <http://www.rudn.ru>.

Телефон и электронный адрес: +7(495)-955-08-96, [mikhalkenoi@pfur.ru](mailto:mikhalkenoi@pfur.ru)

Подпись проф., д.х.н. И.И. Михаленко заверяю

Ученый секретарь Ученого совета РУДН

07.02.2018 г.



Проф. В.М.Савчин