

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Кунгуровой Ольги Анатольевны «Приготовление и физико-химические свойства кобальт-алюминиевых катализаторов синтеза Фишера-Тропша с добавками фосфат-анионов и оксида циркония или рутения», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – Физическая химия, 02.00.01 – Неорганическая химия

Диссертационная работа Кунгуровой О.А. посвящена разработке способов модифицирования кобальт-алюминиевых катализаторов синтеза Фишера-Тропша, позволяющих снизить температуры активации катализатора в водородсодержащей среде и обеспечить стабильность каталитического действия. Для достижения поставленной цели автор вводит в состав  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  катализатора модифицирующие добавки (фосфат-ионы, оксид циркония, рутений) и проводит детальное исследование влияния указанных компонентов на температуру и характер восстановительной активации, размеры частиц активного компонента и каталитическую активность. Актуальность работы определяется востребованностью процесса синтеза Фишера-Тропша, обеспечивающего получение ценных углеводородов из природного газа.

Представленные результаты по разработке способа приготовления кобальт-алюминиевых катализаторов с высокой степенью восстановления и дисперсностью частиц кобальта являются новыми и имеют практическую значимость. Осуществлен научно-обоснованный выбор состава модифицирующих добавок и условий восстановительной обработки  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  катализатора, позволяющих получать высокомолекулярные твердые углеводороды в низкотемпературном режиме синтеза Фишера-Тропша, с селективностью по синтетическим воскам  $\text{C}_{20+}$  около 48 мас. %.

Автором использован комплекс физико-химических методов для исследования процессов, протекающих при восстановлении кобальтсодержащих фаз в непромотированном и промотированном катализаторе  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ . На основании исследований предложена схема процесса восстановления кобальтсодержащих фаз катализатора, определены кинетические параметры модели восстановления. Показано, что диффузионно-контролируемые процессы зародышеобразования и роста металлических частиц кобальта ускоряются рутением. Присутствие рутения в металлических частицах кобальта и/или в декорирующем оксидном слое кобальта способствует увеличению селективности образования олефинов и высокомолекулярных парафинов.

В целом, работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, получен большой объем новых данных, достоверность которых не вызывает сомнений. Результаты диссертации обсуждены на научных конференциях и представлены в 5

печатных работах, опубликованных в журналах из списка ВАК, и одном патенте. Выводы содержательны, соответствуют поставленным задачам исследования.

По тексту автореферата можно сделать следующие замечания:

1. В автореферате при описании методик приготовления катализаторов опущены некоторые важные параметры, без которых методика оказывается невозможной для других. Например, в случае образца  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ , модифицированного добавкой оксидов фосфора и циркония, не указаны численные значения концентраций пропиточных растворов по  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  и лимонной кислоте, объем избытка раствора, температуры упаривания.
2. Из автореферата не понятно, почему для исследования эффектов модифицирующих добавок оксидов фосфора и циркония и промотирующих добавок рутения на свойства  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  катализатора использовали разные способы введения кобальта в  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  и различные кристаллические модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma$ - и  $\sigma$ -)? При этом, в случае рутения автором обнаружено положительное влияние на окислительно-восстановительные и каталитические свойства  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ , а оксиды фосфора и циркония оказывали отрицательное влияние на них. Была ли рассмотрена возможность влияния способа введения кобальта в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на свойства катализатора? Выбранные автором способы введения кобальта, такие как пропитка водным раствором нитрата кобальта, пропитка расплавом соли, методом нанесения-осаждения в условиях гидролиза мочевины, приводят к стабилизации частиц кобальта разного размера (см. данные Таблицы 1 и стр. 9).
3. Утверждается (стр.8), что модифицирование носителя оксидами фосфора и циркония препятствует взаимодействию ионов  $\text{Co}^{n+}$  с носителем по механизму замещения протонов поверхностных  $\text{OH}$ -групп  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это приводит к увеличению размера частиц металлического кобальта в условиях восстановительной активации. Но если это верно для серии образцов полученных пропиткой водным раствором нитрата кобальта, то для случая образцов полученных пропиткой расплавом соли состава  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$  наблюдается обратный эффект (Таблица 1). Каковы его причины?
4. Утверждение об ослаблении взаимодействия модифицированного носителя с ионами  $\text{Co}^{n+}$ , как мне кажется, противоречит наблюдению автором фазы  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , причем ее количество увеличивается для модифицированных

образцов (ДТГ пик 880°C, рис. 1б). Чем автор объясняет закономерность, приведенную на рис.1б?

5. В тексте присутствуют неудачные фразы, например стр.10 «оксид кобальта, введенный методом нанесения-осаждения, распределен более равномерно – различие содержания Со во внешнем слое гранулы превышает содержание в центре приблизительно в два раза.» и др.

Отмеченные замечания носят частный характер и не снижают ценности работы, не затрагивают сущности сделанных автором выводов. Судя по автореферату, диссертационная работа Кунгуровой Ольги Анатольевны является законченной научно-квалификационной работой, проведенной на высоком методическом уровне. Диссертация по своей актуальности, научной новизне, значимости полученных результатов и количеству опубликованных работ полностью отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата наук. Считаю, что ее автор Кунгурова Ольга Анатольевна заслуживает присвоения искомой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – «Физическая химия» и 02.00.01 – «Неорганическая химия».

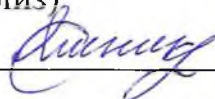
Старший научный сотрудник

лаборатории экологического катализа

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН (630090 Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5, [www.catalysis.ru](http://www.catalysis.ru), Тел. 8 (383)3306681, e-mail: [yashnik@catalysis.ru](mailto:yashnik@catalysis.ru)),

кандидат химических наук (02.00.15 - Катализ)

Яшник Светлана Анатольевна



29 января 2018 г.

Подпись Яшник С.А. заверяю

Ученый секретарь,

Д.х.н., проф. РАН



Д.В. Козлов