

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Кунгуровой Ольги Анатольевны  
ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КОБАЛЬТ-АЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША  
С ДОБАВКАМИ ФОСФАТ-АНИОНОВ И ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЛИ РУТЕНИЯ

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальностям 02.00.04 - Физическая химия, 02.00.01 – Неорганическая химия

Диссертационная работа Кунгуровой Ольги Анатольевны выполнена в одной из наиболее актуальных областей катализа, связанной с выяснением условий синтеза и активации катализаторов, обеспечивающих оптимальное взаимодействие металл-носитель и формирование активных центров заданного состава и структуры.

Для получения преимущественно линейных высокомолекулярных углеводородов в условиях синтеза Фишера-Тропша (СФТ) при низких температурах и давлениях эффективными каталитическими системами являются  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . В процессе многостадийного синтеза данных катализаторов одной из определяющих является стадия восстановительной активации. Требования к формированию активной поверхности включают уменьшение температуры восстановления кобальта при сохранении достаточной прочности взаимодействия предшественника активного компонента с носителем, необходимой для стабилизации активного металла в дисперсном состоянии. Эффективным приемом для выполнения данных требований является введение специально подобранных модификаторов и промоторов. С учетом вышесказанного, актуальность данного исследования, включающего проведение комплексных исследований влияния химического состава, способов получения и активации катализаторов  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  на формирование активного состояния поверхности катализатора, не вызывает сомнений.

В первой главе диссертации подтверждена востребованность процессов, основанных на каталитическом СФТ, как источников получения высококачественных, экологически чистых синтетических топлив и высокомолекулярных углеводородов и обоснована необходимость разработки современных высокоселективных катализаторов. Рассмотрены пути синтеза таких катализаторов, существующие представления о природе активного компонента и способах его стабилизации. Во второй главе описаны способы приготовления и физико-химические методы исследования катализаторов СФТ, включая оригинальные подходы для исследования кинетики процесса восстановления, трансформации структуры катализатора и проведения каталитических тестов. В третьей главе представлено исследование кобальт-алюминиевых катализаторов, модифицированных фосфат-ионами и оксидом циркония. Изучен процесс формирования каталитических центров в процессе восстановительной активации, их структура и свойства в СФТ. В четвертой главе рассмотрены кобальт-алюминиевые катализаторы, промотированные рутением. Представлены данные о характеристиках оксидных предшественников катализаторов, а также об

изменении состава и структуры катализаторов в процессе восстановления. Изложены представления о природе активного состояния кобальта и рутения. В пятой главе содержатся результаты каталитических испытаний полученных катализаторов на основе кобальт-алюминиевой композиции с точки зрения сравнения их активности и селективности образования основных продуктов (линейных и разветвленных алканов, алкенов и спиртов). Выводы, сделанные автором, вполне конкретны и адекватны.

Научной новизной работы является получение современных данных о влиянии структуры и химического состава поверхности частиц активного компонента на активность и селективность в синтезе Фишера-Тропша. Результаты исследования процесса восстановительной активации катализаторов расширяют научные представления о закономерностях кристаллохимических превращений оксидов кобальта и нанесенных кобальтовых катализаторов, а также роли модифицирующих и промотирующих добавок. Впервые выполнен синтез  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов СФТ, одновременно модифицированных оксидом циркония и фосфат-анионами. Впервые показано, что оксид циркония способен декорировать поверхность наночастиц металлического кобальта, а также входить в состав смешанного оксидного слоя. Введенные модификаторы препятствуют взаимодействию катионов  $\text{Co}^{n+}$  с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  по механизму замещения протонов поверхностных гидроксильных групп и способствуют увеличению размеров частиц активной фазы.

Впервые показано влияние содержания Ru на изменение размеров кристаллитов кобальтсодержащих фаз в структуре  $\text{Co}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов в ходе температурно-программируемого восстановления в токе водорода. На основании кинетических исследований предложена трехстадийная схема процесса восстановления. Установлено, что рутений способствует ускорению зародышеобразования металлической фазы и снижению диффузионных затруднений на завершающем этапе восстановления кобальта. Впервые проведено сравнение каталитических свойств промотированных рутением  $\text{Co}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов в СФТ после их восстановительной активации в условиях, позволяющих достичь одинаковых размеров частиц и доли металлического кобальта. Впервые показано, что присутствие рутения в металлических частицах кобальта и/или в декорирующем оксидном слое кобальта способствует увеличению селективности образования олефинов и более высокомолекулярных парафинов без значительного снижения активности катализатора.

Достоверность результатов и обоснованность выводов обеспечиваются высоким методическим уровнем проведения работы, согласованностью экспериментальных данных, полученных различными физико-химическими методами, корректным выбором объектов и системностью выполненной работы, а также соответствием результатов современным теоретическим положениям и литературным данным, имеющимся для изучаемой области исследований.

Существенных замечаний по содержанию диссертационной работы и ее оформлению нет. Однако следует отметить ряд недостатков.

В работе получены, несомненно, интересные данные о структурных особенностях кобальт-алюминиевых катализаторов, модифицированных фосфат-ионами и оксидом циркония. В то же время установлено, что независимо от метода нанесения активного компонента, наблюдаемые формирование грубодисперсных Со-содержащих частиц, увеличение доли трудно восстанавливаемого кобальта и частичное декорирование активного металла оксидом циркония приводят к низкой активности модифицированных катализаторов. В то же время в работе не обосновано ни содержание активного компонента, ни содержание модификаторов, отсутствует оптимизация химического состава катализаторов. Автор подчеркивает новизну совместного присутствия модификаторов, но не комментирует ожидаемый эффект и не приводит сравнение со свойствами образцов, содержащих один тип модификатора.

В работе в качестве носителя использованы различные модификации активного оксида алюминия ( $\gamma$ ,  $\delta$ ). Насколько данное различие влияет на закрепление кобальта, способность к образованию на поверхности носителя фазы смешанных Со-Аl-оксидов и может быть целенаправленно использовано для регулирования взаимодействия металл-носитель. В работе отсутствует пояснение, почему в качестве одного из методов синтеза катализаторов был выбран метод гидролитического осаждения кобальта, который инициирует образование гидротальцитоподобной Со-Аl фазы и далее фазы смешанных оксидов и, как следствие, приводит к увеличению температуры восстановления кобальта.

Для охарактеризования морфологии, структуры и химического состава поверхности в работе совершенно обоснованно используется метод просвечивающей электронной микроскопии. К сожалению, объектами исследования преимущественно являются отработанные образцы, что не позволяет проанализировать трансформацию активной поверхности при ее контакте с продуктами превращения (углеводороды, вода, спирты) в условиях реакции.

Было бы ценным, если бы автор в рамках выполненного исследования сформулировал требования к методу синтеза и активации Со/Аl<sub>2</sub>О<sub>3</sub> катализаторов, обеспечивающие формирование заданного электронного и дисперсного состояния активного металла и в дальнейшем позволяющие варьировать соотношение основных продуктов СФТ (алканы, изоалканы, алкены).

Следует отметить, что высказанные замечания носят скорее рекомендательный характер и не снижают общего положительного впечатления о представленной работе.

*Заключение о соответствии диссертации установленным критериям.*

Представленная работа Кунгуровой О.А. соответствует критериям, установленным в настоящее время для кандидатских диссертаций. Диссертация состоит из введения, пяти глав,

заклучения с выводами, списка условных обозначений и сокращений, списка литературы. Работа изложена на 165 страницах, включает 47 рисунков и 12 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 255 наименования.

Диссертационная работа представляет собой актуальное, тщательно выполненное и законченное исследование, результаты которого имеют научную и практическую ценность, что подтверждается опубликованием их в 5 научных статьях в рецензируемых журналах, патенте Российской Федерации и апробацией на всероссийских и международных конференциях. Публикации достаточно полно отражают содержание диссертации. Автореферат соответствует диссертации по всем квалификационным критериям и содержит ее основные результаты и выводы.

Указанная соискателем цель работы – установление влияния методов приготовления кобальт-алюминиевых катализаторов синтеза Фишера-Тропша с использованием добавок соединений различной природы (фосфат-анионы, оксид циркония, рутений) на температуру и характер восстановительной активации, размеры частиц активного компонента и каталитическую активность полностью реализована в диссертации. Результаты и выводы диссертационной работы соответствуют поставленным задачам и четко сформулированы автором. Тема и содержание диссертации Кунгуровой О.А. соответствуют паспортам специальностей 02.00.04 – Физическая химия и 02.00.01 – Неорганическая химия.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Кунгуровой О.А. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, отраженным в пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г, а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – Физическая химия и 02.00.01 – Неорганическая химия.

Заведующая лабораторией катализаторов органического синтеза  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Российской академии наук  
Института проблем переработки углеводородов  
Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН), <http://www.иппу.рф/>  
к.х.н. (02.00.04. - Физическая химия)

Бельская Ольга Борисовна

Контактные данные: ул. Нефтезаводская, 54, г. Омск, 644040  
(831-2)67-04-74 [obelska@ihcp.ru](mailto:obelska@ihcp.ru)

Подпись Бельской О.Б. заверяю  
Ученый секретарь ИППУ СО РАН к.х.н.



Л.Ф. Сайфулина

09.02.2018