

СВЕДЕНИЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационный совет Д 212.267.23, созданный на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», извещает о результатах состоявшейся 01 марта 2018 года публичной защиты диссертации Кунгуровой Ольги Анатольевны «Приготовление и физико-химические свойства кобальт-алюминиевых катализаторов синтеза Фишера-Тропша с добавками фосфат-анионов и оксида циркония или рутения» по специальностям 02.00.04 – Физическая химия и 02.00.01 – Неорганическая химия на соискание учёной степени кандидата химических наук.

На заседании присутствовали 20 из 25 членов диссертационного совета, из них 9 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия и 10 докторов наук по специальности: 02.00.01 – Неорганическая химия:

- | | |
|--|----------|
| 1. Мамаев А. И., доктор химических наук, профессор,
председатель диссертационного совета | 02.00.04 |
| 2. Борило Л. П., доктор технических наук, профессор,
заместитель председателя диссертационного совета | 02.00.01 |
| 3. Водянкина О. В., доктор химических наук, профессор,
заместитель председателя диссертационного совета | 02.00.04 |
| 4. Кузнецова С. А., кандидат химических наук, доцент,
учёный секретарь диссертационного совета | 02.00.01 |
| 5. Баранникова С. А., доктор физико-математических наук, доцент | 02.00.01 |
| 6. Ивонин И. В., доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник | 02.00.01 |
| 7. Коботаева Н. С., доктор химических наук,
старший научный сотрудник | 02.00.04 |
| 8. Козик В. В., доктор технических наук, профессор | 02.00.01 |
| 9. Колпакова Н. А., доктор химических наук, профессор | 02.00.01 |
| 10. Коршунов А. В., доктор химических наук, доцент | 02.00.01 |
| 11. Курзина И. А., доктор физико-математических наук, доцент | 02.00.01 |
| 12. Малиновская Т. Д., доктор химических наук, профессор | 02.00.01 |
| 13. Манжай В. Н., доктор химических наук | 02.00.04 |
| 14. Отмахов В. И., доктор технических наук, профессор | 02.00.04 |
| 15. Полещук О. Х., доктор химических наук, профессор | 02.00.04 |
| 16. Сачков В. И., доктор химических наук, доцент | 02.00.01 |
| 17. Смагин В. П., доктор химических наук, доцент | 02.00.04 |
| 18. Соколова И. В., доктор физико-математических наук, профессор | 02.00.04 |
| 19. Чайковская О. Н., доктор физико-математических наук, доцент | 02.00.04 |
| 20. Черкасова Т. Г., доктор химических наук, профессор | 02.00.01 |

Заседание провёл председатель диссертационного совета доктор химических наук, профессор Мамаев Анатолий Иванович.

По результатам защиты диссертации тайным голосованием (результаты голосования: за присуждение ученой степени – 20, против – нет, недействительных бюллетеней – нет) диссертационный совет принял решение присудить О. А. Кунгуровой учёную степень кандидата химических наук.

**Заключение диссертационного совета Д 212.267.23,
созданного на базе федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»
Министерства образования и науки Российской Федерации,
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 01.03.2018 № 11

О присуждении **Кунгуровой Ольге Анатольевне**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Приготовление и физико-химические свойства кобальт-алюминиевых катализаторов синтеза Фишера-Тропша с добавками фосфат-анионов и оксида циркония или рутения»** по специальностям **02.00.04** – Физическая химия и **02.00.01** – Неорганическая химия принята к защите 15.12.2017 (протокол заседания № 15) диссертационным советом Д 212.267.23, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, приказ о создании диссертационного совета № 748/нк от 22.06.2016).

Соискатель **Кунгурова Ольга Анатольевна**, 1990 года рождения.

В 2013 году соискатель окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

В 2016 году соискатель очно окончила аспирантуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет».

Работает в должности инженера в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук Федерального агентства научных организаций (в период выполнения диссертации работала в должности младшего

научного сотрудника лаборатории каталитических превращений оксидов углерода, после реструктуризации – группы каталитических превращений оксидов углерода в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук Федерального агентства научных организаций; по совместительству – в должности младшего научного сотрудника лаборатории каталитических исследований в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре катализа и адсорбции федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации, в группе каталитических превращений оксидов углерода Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук Федерального агентства научных организаций, на кафедре физической и коллоидной химии и в лаборатории каталитических исследований федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научные руководители:

доктор химических наук, **Хасин Александр Александрович**, Общество с ограниченной ответственностью «Международный научный центр по теплофизике и энергетике», ведущий научный сотрудник (на момент назначения научным руководителем – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», отделение химии и биологии научно-исследовательской части, ведущий научный сотрудник, по совместительству – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория каталитических превращений оксидов углерода, ведущий научный сотрудник);

доктор химических наук, **Водянкина Ольга Владимировна**, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», лаборатория каталитических исследований, ведущий научный сотрудник, по совместительству – кафедра физической и коллоидной химии, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты:

Елисеев Олег Леонидович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, лаборатория каталитических реакций оксидов углерода, ведущий научный сотрудник

Бельская Ольга Борисовна, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория катализаторов органического синтеза, заведующий лабораторией

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова**», г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном **Чернавским Петром Александровичем** (доктор химических наук, профессор, лаборатория катализа и газовой электрохимии, ведущий научный сотрудник), **Луниным Валерием Васильевичем** (академик РАН, доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, заведующий кафедрой), **Засурской Ларисой Александровной** (кандидат химических наук, кафедра физической химии, старший научный сотрудник, ученый секретарь), **Калмыковым Степаном Николаевичем** (член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, химический факультет, заместитель декана по научной работе), указала, что исследования методов синтеза нанесенных оксидных систем, восстановление которых при относительно низких температурах позволяет получить наночастицы металлического кобальта с узким распределением по размеру на поверхности алюмооксидного носителя,

кинетических закономерностей и механизма процесса восстановления – это актуальная область неорганической и физической химии, имеющая как фундаментальное, так и прикладное значение. Соискателем впервые проведен синтез модифицированных фосфат-анионами и оксидом циркония $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов СФТ. Впервые методами ПЭМ и ЭДС показано, что оксид циркония способен декорировать поверхность наночастиц металлического кобальта и/или входить в состав смешанного оксидного слоя, содержащего катионы Co , Al и Zr . На основании данных ИК-спектроскопии показано, что последовательно введенные модификаторы препятствуют взаимодействию катионов Co^{II} с носителем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по механизму замещения протонов поверхностных гидроксильных групп, что приводит к увеличению размеров частиц активной фазы и снижению каталитической активности в СФТ по сравнению с немодифицированными катализаторами. Методами РФА *in situ* и термогравиметрического анализа впервые показано влияние содержания Ru на изменение размеров кристаллитов оксидных кобальтсодержащих фаз в структуре $\text{Co}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в ходе температурно-программированного восстановления в токе водорода. Полученные новые экспериментальные данные о кинетических закономерностях восстановления кобальта позволили диссертанту предложить кинетическую схему процесса восстановления. Установлено, что и для непрототированного, и прототированных рутением $\text{Co}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов процесс восстановления описывается общей схемой, включающей три последовательных этапа: (1) образование нескольких центров фазы CoO^* внутри одного кристаллита Co_3O_4^* с дальнейшим их ростом по модели Авраами-Ерофеева (An_1), (2) диффузионно-контролируемый процесс зародышеобразования фазы Co^0 (An_2), (3) медленный рост частиц Co^0 , ограниченный диффузией ионов через слой Co-Al оксида и описываемый моделью Яндера. Показано, что рутений способствует ускорению зародышеобразования металлической фазы на этапе An_2 и снижению диффузионных затруднений на завершающем этапе восстановления кобальта. Впервые проведено сравнение каталитических свойств прототированных 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.

В рамках такого подхода установлено, 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. Полученные результаты могут быть использованы для разработки способов приготовления неорганических функциональных материалов, в том числе проявляющих каталитическую активность, на основе Co_3O_4 , γ -, δ - Al_2O_3 и содержащих добавки фосфат-анионов, оксида циркония и рутения.

Соискатель имеет 19 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 15 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 работ (в том числе 2 статьи в зарубежных научных журналах, индексируемых Web of Science, 2 статьи в российских научных журналах, переводные версии которых индексируются Web of Science), получен 1 патент Российской Федерации, в сборниках материалов международных и всероссийских научных и научно-практических симпозиумов, конференций, школ-конференций, Российского и Европейского конгрессов по катализу опубликовано 9 работ. Общий объем публикаций – 8,26 п.л., авторский вклад – 4,74 п.л.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации, опубликованные в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в том числе в журналах, индексируемых Web of Science:

1. **Kungurova O. A.** The effect of ruthenium promotion of the $\text{Co}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst on the hydrogen reduction kinetics of cobalt / O. A. Kungurova, N. V. Shtertser, E. G. Koemets, S. V. Cherepanova, A. A. Khassin // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2017. – Vol. 120, is. 2. – P. 501–525. – DOI: 10.1007/s11144-016-1118-2. – 2,11 / 1,18 п.л.

2. **Kungurova O. A.** δ -Alumina supported cobalt catalysts promoted by ruthenium for Fischer-Tropsch synthesis / O. A. Kungurova, A. A. Khassin, S. V. Cherepanova, A. A. Saraev, V. V. Kaichev, N. V. Shtertser, G. K. Chermashentseva, E. Yu. Gerasimov, E. A. Paukshtis, O. V. Vodyankina, T. P. Minyukova, G. Abou-Jaoudé // Applied Catalysis A: General. – 2017. – Vol. 539. – P. 48–58. – DOI: 10.1016/j.apcata.2017.04.003. – 1,67 / 1,0 п.л.

3. **Кунгурова О. А.** Кобальт-алюминиевые катализаторы, промотированные рутением, для синтеза высокомолекулярных твердых углеводородов из СО и водорода / О. А. Кунгурова, Н. В. Штерцер, Г. К. Чермашенцева, И. И. Сименцова, А. А. Хасин // Катализ в промышленности. – 2016. – № 4. – С. 57–66. – DOI: 10.18412/1816-0387-2016-4-57-66. – 1,05 / 0,6 п.л.

в переводной версии журнала:

Kungurova O. A. Ruthenium promoted cobalt–alumina catalysts for the synthesis of high-molecular-weight solid hydrocarbons from CO and hydrogen / O. A. Kungurova, N. V. Shtertser, G. K. Chermashentseva, I. I. Simentsova, A. A. Khassin // Catalysis in Industry. – 2017. – Vol. 9, is. 1. – P. 23–30. – DOI: 10.1134/S2070050417010081

4. **Кунгурова О. А.** Zr-P-модифицирование носителя γ -Al₂O₃ кобальтсодержащих катализаторов синтеза Фишера-Тропша / О. А. Кунгурова, Н. В. Штерцер, Н. Ю. Герасимов, Н. В. Дорофеева, О. В. Водянкина, А. А. Хасин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 4. – С. 825–834. – 1,3 / 0,72 п.л.

в переводной версии журнала:

Kungurova O. A. Zr-P-modification of the γ -Al₂O₃ support of cobalt-containing catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis / O. A. Kungurova, N. V. Shtertser, E. Y. Gerasimov, N. V. Dorofeeva, O. V. Vodyankina, A. A. Khassin // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – Vol. 64, is. 4. – P. 825–834. – DOI: 10.1007/s11172-015-0940-4

На автореферат поступило 10 положительных отзывов. Отзывы представили:

1. **Т. Н. Ростовщикова**, д-р хим. наук, доц., ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, *с замечаниями*: неясно, чем обусловлен выбор состава

катализаторов, с чем связано использование двух модификаций оксида алюминия и применение разных методов приготовления для серий катализаторов Co-(ZrP)Al и Co-Ru(x)Al; следовало показать временные зависимости состава продуктов и продемонстрировать возможность более длительного использования катализаторов без потери их активности и селективности. 2. **Р. И. Кузьмина**, д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой нефтехимии и техногенной безопасности Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, *с замечанием*: не обозначен выбор модификации носителя катализатора; *и с вопросом*: какова причина снижения температуры поэтапного восстановления оксидов кобальта в Co-Ru(1.0)Al с увеличением содержания рутения? 3. **В. З. Мордкович**, д-р хим. наук, заведующий отделом новых химических технологий и наноматериалов Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Москва, *с замечанием*: результаты различных структурных исследований не сравниваются между собой и не анализируются совместно. 4. **С. А. Яшник**, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории экологического катализа Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, *с замечаниями*: о неполноте описания методик приготовления катализаторов; о неудачных фразах в тексте, *и с вопросами* об использовании разных способов введения кобальта в Co-Al₂O₃ и различных кристаллических модификаций Al₂O₃ (γ - и σ -); о рассмотрении возможности влияния способа введения кобальта в Al₂O₃ на свойства катализатора; о причинах уменьшения размера частиц металлического кобальта в условиях восстановительной активации для образцов, полученных пропиткой расплавом солей Co(NO₃)₂·6H₂O·2NH₄NO₃, о необходимости объяснить закономерность на рис.1б. 5. **В. И. Федосеева**, д-р хим. наук, ст. науч. сотр., профессор кафедры «Высокомолекулярные соединения и органическая химия» Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова, г. Якутск, *с вопросами* о разных модификациях оксида алюминия, о значении кристаллохимической природы носителя в подобных исследованиях; о роли лимонной кислоты при приготовлении катализатора Co-(ZrP)Al; о механизме влияния рутения в снижении температуры восстановления оксидов кобальта; о различиях значений log A для стадий An₂ и An₁ и их роли в процессе восстановления кобальта.

6. **И. И. Михаленко**, д-р хим. наук, проф., профессор кафедры физической и коллоидной химии Российского университета дружбы народов, г. Москва, *с замечанием*: размерность $\log A$ в табл. 3 не нужна; следовало показать влияние содержания ОН групп поверхности носителя на содержание нанесенной фазы, *и с вопросом*: как данные ТГА совместно с РФА *in situ* были преобразованы в кинетические кривые?

7. **Б. И. Кутепов**, д-р хим. наук, проф., заведующий лабораторией приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Уфимского федерального исследовательского центра РАН, *без замечаний*.

8. **А. П. Савостьянов**, д-р техн. наук, проф., профессор кафедры «Химические технологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М. И. Платова, г. Новочеркасск, и **Р. Е. Яковенко**, канд. техн. наук, старший научный сотрудник НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М. И. Платова, г. Новочеркасск, *с замечанием*: следовало привести составы и количество других фракций (не C_{10} - C_{14}), образующихся на исследуемых катализаторах, *и с вопросами* о причинах различного влияния количественного содержания Ru в составе катализатора на конверсию CO и об изменении степени превращения CO в непрерывном режиме в течение 24 ч.

9. **М. В. Куликова**, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник, заведующий сектором «Каталитического синтеза на основе оксидов углерода и углеводов им. А. Н. Башкирова» Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, *с замечаниями* о выборе температуры и типа реактора для каталитических исследования серий катализаторов; об отсутствии фракционного состава получившихся углеводов в каталитических данных; об отсутствии объяснения данных о долях углеводов во фракции C_6 - C_{16} % для катализатора Co-(ZrP)Al-s.

10. **О. Ю. Подъячева**, д-р хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории экологического катализа Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, *с замечаниями* об использовании различных модификаций оксида алюминия (γ - Al_2O_3 и σ - Al_2O_3) и различных типов реакторов для исследуемых серий катализаторов Co-(ZrP)Al и Co-Ru(x)Al; об отсутствии выраженных корреляций между содержанием рутения в катализаторе и его активностью.

Авторы отзывов на автореферат отмечают, что актуальность диссертационной работы О. А. Кунгуровой обусловлена необходимостью изучения влияния химического состава, способов получения и активации полиметаллических катализаторов синтеза Фишера-Тропша на природу и характер формирования активного состояния поверхности катализатора. Разработка способов управления свойствами катализаторов определяется востребованностью СФТ, обеспечивающего получение ценных углеводородов из природного газа. Исследование О. А. Кунгуровой отличается новизной во многих аспектах. При последовательном изучении катализаторов на основе кобальт-оксида алюминия, совместно модифицированных оксидом циркония и фосфат-анионами, автором выявлено и обосновано снижение активности катализатора, в противовес предполагаемой в научной литературе перспективности катализаторов с данного вида модификацией. Наиболее важным новым вкладом можно признать то, что автором установлено, что роль рутения в ускорении процесса восстановления катализатора заключается в снижении диффузионных затруднений на этапе зарождения и роста металлической частицы. Положительные и практически значимые результаты были получены для катализаторов Co-Ru(x)Al, для которых показана эффективность активации и рост селективности по олефинам и высокомолекулярным парафинам. Предложенный в работе способ приготовления кобальтового катализатора может быть использован для создания промышленной технологии катализатора синтеза длинноцепочечных углеводородов C₂₀₊ из CO и H₂.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что **О. Л. Елисеев** является ведущим специалистом в области физической химии по изучению каталитически активных материалов, в том числе на основе оксидов кобальта, модифицированных оксидами циркония, церия, добавками соединений щелочных металлов, в реакциях синтеза Фишера-Тропша, карбонилирования олефинов, спиртов и органических галогенидов; **О. Б. Бельская** является высококвалифицированным специалистом в области целенаправленного синтеза новых композитных материалов, включающих нанесенные комплексы и/или наночастицы благородных металлов (в том числе Pt, Ru и др.), сложные оксидные структуры (слоистые двойные гидроксиды алюминия-магния со структурой гидротальцита), а также установления их химического и фазового состава,

структуры, кислотно-основных свойств, адсорбционных и каталитических свойств; **Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова** известен научными достижениями в области синтеза нанокompозитных материалов на основе оксидов переходных металлов, в том числе кобальта и железа; изучения механизмов топохимических превращений оксидов кобальта; установления взаимосвязи между составом, строением композитных материалов и их каталитическими свойствами в процессе синтеза Фишера-Тропша.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана новая идея, обогащающая научную концепцию о роли рутения в формировании оксидных кобальт-алюминиевых композиций, состоящая в снижении энергий активации и предэкспоненциальных множителей этапов зарождения и роста металлической фазы Co^0 при восстановлении водородом нанесенных на Al_2O_3 оксидов кобальта;

предложен нетрадиционный подход, обосновывающий способ синтеза наноструктурированных оксидных кобальт-алюминиевых материалов, в том числе модифицирование фосфат-ионами и оксидом циркония алюмооксидного носителя или промотирование нитрозокомплексом рутения оксидного кобальт-алюминиевого катализатора, условия температурных обработок синтезированных материалов для достижения заданных свойств поверхности;

доказано влияние рутения, присутствующего в металлических частицах кобальта и/или в декорирующем оксидном слое кобальта в оксидных кобальт-алюминиевых катализаторах, на повышение селективности образования олефинов и более высокомолекулярных парафинов в СФТ.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны положения о том, что роль рутения в составе оксидных кобальт-алюминиевых катализаторов на стадии восстановления H_2 заключается в снижении диффузионных затруднений на этапе зарождения и роста металлической частицы, что промотирование рутением кобальт-алюминиевых оксидных катализаторов приводит к увеличению селективности в отношении образования олефинов и более высокомолекулярных парафинов в СФТ;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс базовых физических и физико-химических методов исследования, в том числе РФА *in situ*, термогравиметрический анализ в потоке водородсодержащей смеси, РФЭС, ИК спектроскопия и др.,

изложены доказательства, лежащие в основе зависимости кинетических параметров процесса восстановления оксидов кобальта в промотированных рутением катализаторах и их структурных характеристик (размер частиц оксидных фаз, параметры кристаллической решетки) в процессе восстановления H_2 от содержания промотора – рутения, которые отражены в компенсационном эффекте;

раскрыты причины образования большего количества олефинов и высокомолекулярных парафинов для рутений промотированных катализаторов, которые заключаются в присутствии металлических наночастиц/кластеров рутения в составе металлической фазы активного компонента;

изучено влияние фосфат-анионов и оксида циркония в составе оксидных кобальт-алюминиевых материалов $Co/\gamma-Al_2O_3$ на химический и фазовый состав, структурные характеристики образцов неорганических композиций и показано, что введенные модификаторы препятствуют взаимодействию катионов Co^{n+} с носителем $\gamma-Al_2O_3$ по механизму замещения протонов поверхностных гидроксильных групп, что приводит к увеличению размеров частиц активной фазы и снижению каталитической активности в СФТ по сравнению с немодифицированными катализаторами;

проведена модернизация способа модифицирования поверхности алюмооксидного носителя путем использования двух модификаторов (фосфат-анионов и оксида циркония) и способа введения их на поверхность.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

определены составы и условия приготовления кобальт-алюминиевых оксидных систем с добавками фосфат-анионов, оксида циркония или рутения для получения оксидных кобальт-алюминиевых катализаторов СФТ с заданными свойствами;

создан способ синтеза промотированных рутением кобальт-алюминиевых катализаторов, обладающих высокой степенью восстановления и дисперсностью кобальта при относительно низких температурах активации. Данные системы можно использовать для получения высокомолекулярных твердых углеводородов в низкотемпературном режиме СФТ с селективностью по синтетическим воскам $C_{20+} \sim 48$ масс. %, в том числе по церезинам $C_{35+} \sim 23$ масс. %.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования. Полученный теоретический и экспериментальный материал может быть рекомендован для использования в решении научных и прикладных задач неорганической и физической химии в вузах России и в научно-исследовательских организациях. Результаты исследования могут быть использованы российскими производственными компаниями в области добычи и переработки природного газа и нефти, производства высокомолекулярных восков или производства катализаторов, такими как: ПАО «Газпром», ПАО «НК Роснефть», ФКП Завод им. Я. М. Свердлова (г. Дзержинск Нижегородской обл.), ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», ЗАО «Безопасные технологии» (г. Санкт-Петербург), ПАО «Сибур холдинг» (г. Москва).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на современном оборудовании, включая исследования на сканирующем электронном микроскопе JSM-6460LV (JEOL, Япония), просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM 2010 (JEOL, Япония), фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия), дифрактометре, установленном на источнике синхротронного излучения накопительного кольца ВЭПП-3 в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (г. Новосибирск) для изучения процессов *in situ* и др. с использованием обоснованных калибровок;

достоверность результатов обусловлена воспроизводимостью синтеза каталитически активных материалов с сохранением выявленных закономерностей для одинаковых объектов исследования, сопоставлением результатов с данными других исследований в области создания наноструктурированных веществ и материалов на основе сложных оксидов;

идея базируется на анализе информации о современных способах синтеза наноструктурированных оксидных материалов, применяемых в качестве катализаторов для СФТ, анализе их функциональных свойств и возможностях их модифицирования с целью улучшения каталитических характеристик.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Впервые проведен синтез модифицированных оксидом циркония и фосфат-анионами $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов СФТ. Впервые показано, что оксид циркония способен декорировать поверхность наночастиц металлического кобальта и/или входить в состав смешанного оксидного слоя Co , Al и Zr . Показано, что последовательно введенные модификаторы препятствуют взаимодействию катионов Co^{II} с носителем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по механизму замещения протонов поверхностных гидроксильных групп, что приводит к увеличению размеров частиц активной фазы и снижению каталитической активности в СФТ по сравнению с немодифицированными катализаторами. Методами РФА *in situ* и ТГА 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 восстановления в токе водорода, на основании кинетических исследований предложена схема процесса восстановления. Установлено, что для непрототированного и прототированных $\text{Co}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов процесс восстановления описывается одинаковой схемой, включающей три последовательных этапа: (1) образование нескольких центров фазы CoO^* внутри одного кристаллита Co_3O_4^* с дальнейшим их ростом по модели Авраами-Ерофеева (An_1), (2) диффузионно-контролируемый процесс зародышеобразования фазы Co^0 (An_2), (3) медленный рост частиц Co^0 , ограниченный диффузией ионов через слой Co-Al оксида и описываемый моделью Яндера. Показано, что рутений способствует ускорению зародышеобразования металлической фазы на этапе An_2 и снижению диффузионных затруднений на завершающем этапе восстановления 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.

Личный вклад соискателя состоит в: непосредственном участии соискателя в получении исходных данных и научных экспериментах, обработке и интерпретации экспериментальных данных, выполненных лично автором или при участии автора, подготовке основных публикаций и патентной заявки по выполненной работе.

Диссертация отвечает критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней для диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и, в соответствии с пунктом 9 Положения, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, заключающейся в установлении влияния условий синтеза каталитически активных оксидных кобальт-алюминиевых катализаторов для синтеза Фишера-Тропша с использованием добавок фосфат ионов, оксида циркония или рутения, на закономерности восстановительной активации, размеры частиц активного компонента и их каталитическую активность, имеющей значение для развития физической и неорганической химии.

На заседании 01.03.2018 диссертационный совет принял решение присудить **Кунгуровой О. А.** ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 10 докторов наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия, 9 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 20, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета

Мамаев Анатолий Иванович

Ученый секретарь

диссертационного совета

Кузнецова Светлана Анатольевна

01.03.2018

