

Заключение диссертационного совета МГУ.02.06
по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

Решение диссертационного совета от «25» декабря 2020 г. № 16

О присуждении **Куликовой Майе Валерьевне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «**Синтез Фишера–Тропша с использованием ультрадисперсных катализаторов**» по специальности 02.00.13 — «Нефтехимия» принята к защите диссертационным советом 16 октября 2020 г., протокол № 12.

Соискатель **Куликова Майя Валерьевна** 1974 года рождения, защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия» на тему: «Синтез ароматических углеводородов из CO и H₂ в присутствии бифункциональных кобальтовых катализаторов» в 2000 году, в диссертационном совете при Российском гос. университете нефти и газа им. И.М. Губкина.

Соискатель работает ведущим научным сотрудником с возложением обязанностей заведующего сектором № 2 «Каталитического синтеза на основе оксидов углерода и углеводородов им. А.Н.Башкирова» лаборатории №2 «Химии нефти и нефтехимического синтеза» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).

Диссертация выполнена в лаборатории №2 «Химии нефти и нефтехимического синтеза» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).

Научный консультант – доктор химических наук, доцент, профессор РАН, член-корреспондент РАН Максимов Антон Львович, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, по совместительству профессор кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Официальные оппоненты:

Исмагилов Зинфер Ришатович - доктор химических наук, профессор, академик РАН, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук», научный руководитель, директор Института углехимии и химического материаловедения (ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН);

Савостьянов Александр Петрович - доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Технологический факультет, профессор кафедры «Химические технологии»;

Хасин Александр Александрович - доктор химических наук, доцент, Общество с ограниченной ответственностью «Тюбол Центр Нск», ведущий научный сотрудник Центра научных исследований и разработок

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет более 115 опубликованных работ, в том числе **по теме диссертации** 55 работ, из них **43** статьи, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия» и приравненных к таковым **12** патентов РФ:

1. Kuz'min A.E., Pichugina D.A., **Kulikova M.V.**, Dement'eva O.S., Nikitina N.A., Maksimov A.L. A possible role of paramagnetic states of iron carbides in the fischer-Tropsch synthesis selectivity of nanosized slurry catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2019. – V. 380. – P. 32-42.

ImpactFactor: 7.888.

2. **Kulikova M.V.** The new Fischer-Tropsch process over ultrafine catalysts // *Catalysis Today*. – 2020. – V.348. – P. 89-94. . **ImpactFactor: 5.825.**

3. Vasilev A.A., Efimov M.N., Bondarenko G.N., Muratov D.G., Dzidziguri E.L., Ivantsov M.I., **Kulikova M.V.**, Karpacheva G.P. Fe[sbnd]Co alloy nanoparticles supported on IR pyrolyzed chitosan as catalyst for Fischer-Tropsch synthesis // *Chemical Physics Letters*. – 2019. – V. 730. – P. 8-13. **ImpactFactor: 2.029.**

4. Zakharova E.Y., Makhaneva A.Y., **Kulikova M.V.**, Chudakova M.V., Ivantsov M.I., Demytyeva O.D., Kuznetsov A.N. Metal-rich tellurides PdTe_{1-x} Bix as functional materials: Catalytic behavior in the Fischer-Tropsch synthesis and bonding analysis // *Functional Materials Letters*. – 2020. – V.13, I. 4. – P.2041001-1 – 2041001-6. **ImpactFactor: 2.000.**

5. Kulikova M.V., Kulikov A.B., Kuz'Min A.E., Maximov A.L. Ultrafine metal-polymer

catalysts based on polyconjugated systems for Fisher-Tropsch synthesis // **Pure and Applied Chemistry**. – 2020. – V. 92, I. 6. – P. 977-984. **ImpactFactor: 1.919**.

6. Куликова М.В., Дементьева О.С., Ильин С.О., Хаджиев С.Н. Закономерности формирования и каталитические свойства высокодисперсных железосодержащих композитных катализаторов синтеза Фишера–Тропша в сларри-реакторе // *Наногетерогенный катализ*. – 2017. – Т. 2, № 2. – С. 150–157. **Импакт-фактор РИНЦ: 0.500** // Перевод: *Petroleum Chemistry*. – 2017. – V.57, I.14. – P. 1318–1325. **ImpactFactor: 1.038**.

7. Куликова М.В., Хаджиев С.Н. Наноразмерные металлсодержащие дисперсии как катализаторы синтеза Фишера–Тропша в трехфазных сларри-реакторах // *Нефтехимия*. – 2017. – Т. 57, № 6. – С. 796–799. **Импакт-фактор РИНЦ: 1.146** // Перевод: *Petroleum Chemistry*. – 2017. – V.57, I.12. – P. 1173–1176. **ImpactFactor: 1.038**.

8. Кузьмин А.Е., Куликова М.В., Максимов А.Л. Механизм синтеза Фишера–Тропша на наноразмерных частицах катализаторов: подходы и проблемы расчетов abinitio // *Наногетерогенный катализ*. – 2019. – Т. 4, № 1. – С. 3-16. **Импакт-фактор РИНЦ: 0.500** // Перевод: *Petroleum Chemistry*. – 2019. – V. 59, I. 5. – P. 485-497. **ImpactFactor: 1.038**.

9. Куликова М.В., Чудакова М.В., Кузьмин А.Е., Куликов А.Б., Шамсуллин А.И., Айнуллов Т.С. Расчет габаритов трехфазного реактора синтеза Фишера–Тропша // *Журнал прикладной химии*. – 2019. – Т. 92б. – № S13. – С. 1742-1748. **Импакт-фактор РИНЦ: 1.035** // Перевод: *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2019. – V. 92, I. 12. – P. 1820-1825. **ImpactFactor: 0.690**.

10. Куликова М.В., Кузьмин А.Е., Чупичев О.Б. Натурное моделирование барботажа в сларри-реакторе синтеза Фишера–Тропша с наноразмерным катализатором // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91, № 4. – С. 528-532. **Импакт-фактор РИНЦ: 1.035**. Перевод: *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – V.91, №.4. – P. 597–601. **ImpactFactor: 0.690**.

11. Куликова М.В., Дементьева О.С., Горшкова М.Ю. Особенности синтеза углеводородов по методу Фишера–Тропша в присутствии дисперсных железосодержащих систем с различным диаметром частиц взвешенной фазы // *Нефтехимия*. – 2018. – Т. 58, № 5. – С. 564-572. **Импакт-фактор РИНЦ: 1.146** // Перевод: *Petroleum Chemistry*. – 2018. – V.58, I.10. – P. 855–862. **ImpactFactor: 1.038**.

12. Куликова М.В., Дементьева О.С., Чудакова М.В. Влияние режимных параметров пилотной установки высокотемпературного трехфазного синтеза Фишера – Тропша на основные показатели процесса // *Химия и технология топлив и масел*. – 2019. – Т. 616, № 6.– С. 6-11. **Импакт-фактор РИНЦ: 0.685** // Перевод: *Chemistry and Technology of Fuels*

and Oils. – 2020. – V. 55, I. 6. – P. 666-674. **ImpactFactor: 0.405.**

13. Куликова М.В., Бондаренко Г.Н., Аль Хазраджи А.Х., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Чудакова М.В. Изучение каталитических и физико-химических свойств Fe-полимерных нанокатализаторов синтеза Фишера–Тропша методами динамического светорассеяния и ИК-Фурье спектроскопии // *Наногетерогенный катализ*. – 2016. – Т. 1, № 2. – С. 122–128. **Импакт-фактор РИНЦ: 0.500** // Перевод: *Petroleum Chemistry*. – 2016. – V. 56, I. 12. – P. 1128-1133. **ImpactFactor: 1.038.**

14. Kulikova M.V., Ivantsov M. I., Efimov M.N., Zemtsov L.M., Chernavskii P.A., Karpacheva G.P., Khadzhiev S.N. Formation features of composite materials containing cobalt nanoparticles active in Fischer-Tropsch synthesis // *European Chemical Bulletin* – 2015. – V. 4, I.4. – P. 181-185. **ImpactFactor: 0.25**

15. Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю., **Куликова М.В.,** Лядов А.С., Сагитов С.А. Синтез Фишера–Тропша в сларри-реакторе в присутствии синтезированных *in situ* в углеводородной среде наноразмерных кобальтсодержащих катализаторов // *Нефтехимия*. – 2013. – Т. 53, №3 – С.171-176. **Импакт-фактор РИНЦ: 1.146** // Перевод: *Petroleum Chemistry*. – 2013. – V. 53, № 3. – P. 152-156. **ImpactFactor: 1.038.**

На диссертацию и автореферат поступило 10 дополнительных отзывов, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой компетентностью в области нефтехимического синтеза и катализа, а также наличием большого количества их публикаций в ведущих российских и зарубежных рецензируемых научных изданиях по вопросам, близким к проблематике диссертации. Академик Исмагилов З.Р. является одним из ведущих ученых мирового уровня в области углеродных материалов и катализа. Профессор Савостьянов А.П. является научным авторитетом в области технологических аспектов катализа и, в частности, синтеза Фишера-Тропша. Д.х.н. Хасин А.А. – эксперт в области катализа и процессов конверсии синтез-газа.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная научная проблема: создание ультрадисперсных каталитических систем, которые формируются *in situ* и/или без применения носителя, что свидетельствует о формировании нового направления в гетерогенном катализе -

катализ в дисперсных средах, и изложены научно обоснованные технологические решения в осуществлении синтеза Фишера-Тропша в присутствии ультрадисперсных катализаторов. Внедрение таких решений позволит более эффективно реализовывать современные технологические процессы нефтехимии и создавать новые.

Результаты диссертационной работы могут быть применены для создания нового подхода к реализации процессов газохимии и нефтехимии с использованием катализа в дисперсных средах.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

- Разработанные новые способы синтеза *in situ* каталитических дисперсий железо-углеводород и кобальт-углеводород обеспечивают формирование каталитически активных частиц размером 100–300 нм, активируемых *in situ*.
- Металлсодержащие наночастицы равномерно распределены в пиролизованной полимерной матрице, не требуют активации. Фазовый состав и размер частиц металла зависят от температуры пиролиза.
- Осуществление синтеза Фишера-Тропша в присутствии кобальт- и железосодержащих композиционных материалов возможно без их предварительного восстановления.
- Железо- и кобальтсодержащие каталитические дисперсии в условиях трехфазного синтеза Фишера-Тропша обладают высокой производительностью (до 3000 г/кг Fe·ч.). Наибольшую активность среди железосодержащих систем проявляет дисперсия 100Fe:8Al₂O₃:4K₂O (мас. ч.), при использовании которой выход жидких продуктов почти вдвое превышает аналогичный показатель промышленных катализаторов такого же состава. Среди кобальтсодержащих систем наилучшие показатели демонстрирует дисперсия состава 100Co:2Pd:20-50ZrO₂.
- Существенное влияние на активность и селективность дисперсии в синтезе Фишера-Тропша в условиях трехфазной системы оказывает количество оксида алюминия в высокодисперсном катализаторе 100Co:2Pd:5-50Al₂O₃ (мас.ч).
- Природа полимера, используемого для приготовления кобальт- и железосодержащих композиционных материалов, существенно влияет на каталитические свойства: наибольшей активностью обладают катализаторы, матрица которых при термодеструкции образует систему полисопряженных связей.

- Добавление полимера в состав каталитической дисперсии железо–углеводород увеличивает селективность системы в отношении углеводородов C_{5+} до 92%, а также влияет на состав образующихся жидких углеводородов и кислородсодержащих продуктов.
- Наибольшей активностью в синтезе Фишера–Тропша отличается дисперсия, содержащая в своем составе полиакрилонитрил.

На заседании 25 декабря 2020 года диссертационный совет принял решение присудить Куликовой М.В. ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» - 17, «против» - 0, недействительных голосов 0.

Председатель

диссертационного совета МГУ.02.06,

д.х.н., профессор

Э.А. Караханов

Караханов Э.А.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.02.06,

к.х.н.



Н.А. Синикова Синикова Н.А.

25 декабря 2020 года