

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Максимова Владимира Владимировича  
**«Катализаторы на основе полиметаллических сульфидов переходных металлов, модифицированные калием, для синтеза кислородсодержащих органических соединений из синтез-газа»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Ближайшие десятилетия технический прогресс будет оставаться тесно связанным с наличием запасов газовых, нефтяных и угольных природных ресурсов. Неуклонное утяжеление нефти, поступающей на переработку, мотивирует объективный запрос лабильного обновления и адаптации катализаторов гидроочистки нефтяных фракций применительно к иным процессам переработки, в частности, к конверсии синтез-газа для получения спиртовых (оксигенатных) присадок, обеспечивающих повышение октановых чисел моторного топлива и снижение токсичных выхлопов в атмосферу. Представленная к рассмотрению диссертационная работа выполнена в русле приоритетного направления и бесспорно является актуальной как в научном, так и в практическом аспектах.

Автором использованы катализаторы, приготовленные на основе сульфида молибдена, модифицированного щелочным металлом и различными S-металлами-промоторами. Такого рода «сульфидный» подход позволяет исключить стадию очистки синтез-газа от примесей серы, что упрощает технологическую схему и снижает производственные затраты.

Впервые выполнено комплексное исследование влияния модификатора (калия) и различных металлов-промоторов (Nb, Fe, Co, Ni) на образование и функционирование активных центров в реакциях конверсии синтез-газа и этанола. Представлено новое понимание роли металла-модификатора (K) и металлов-промоторов (Nb, Fe, Co, Ni) в формировании и механизме работы активной фазы сульфидных катализаторов в реакциях синтеза оксигенатов и их производных. Предложен механизм конверсии синтез-газа на молибден-сульфидных катализаторах, позволяющий связать селективность образования целевых продуктов с составом катализатора. Впечатляют примеры визуализации при обсуждении названных моментов.

Материал диссертации достаточно полно опубликован, в том числе в журналах, входящих в перечень ВАК, прошел апробацию на конференциях различного уровня.

Автореферат хорошо оформлен, форма представления графического материала безупречна, сделанные выводы соответствуют материалу и поставленной цели работы. Объем и логика построения эксперимента, а также свобода владения подходами к обработке и интерпретации результатов, впечатляют.

Работа выполнена на высоком методическом уровне, с привлечением широкого набора современных физико-химических методов анализа – ПЭМ ВР, РФЭС, РФА, ТПД ( $\text{NH}_3$ ), ВЖХ и др., содержит элементы научной новизны и практической значимости.

Вместе с тем, по содержанию автореферата возникли следующие вопросы.

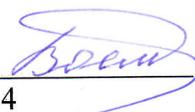
1. Согласно формулировке автора, цель данной работы состоит «в исследовании роли K как модификатора, а металлов Nb, Fe, Co, Ni как промоторов активной фазы катализаторов на основе полиметаллических сульфидов переходных металлов, на их каталитическую активность и селективность в реакциях конверсии синтез-газа и этанола». Чем обусловлен в названном ряду металлов выбор Nb?
2. Стр. 18: «в средах различных инертных ( $\text{Ar}$ , He,  $\text{N}_2$ ) и реакционной ( $\text{H}_2$ ) атмосфер, выход различных оксигенатов в реакции конверсии этанола для  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{KMoS}_2$ ,  $\text{CoMoS}_2$ ,  $\text{KCoMoS}_2$  снижался в ряду:  $\text{Ar} > \text{N}_2 > \text{He}$ ». В качестве основной причины такого рода результатов рассматривается фактор увеличения вязкости среды, что, в свою очередь, обуславливает углубление конверсии за счет затруднения десорбции/адсорбции реагентов или продуктов реакции на активных центрах катализаторов. Причина влияния среды для «неинертного» водорода на выход

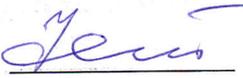
- этилацетата (рис. 5.1) также состоит лишь в его низкой вязкости? Какая степень чистоты использованных газов, какое количество и какой состав присутствующих в них примесей (вода, кислород и т.д.)?
3. Стр. 21. На схеме 5.1 приведены варианты маршрутов дегидрирования этанола. Какого типа кислородные связи имеются в виду? Некоторые приведенные автором структуры соответствуют кислороду в 3-х и 4-х валентном состоянии.
  4. Соискатель утверждает (стр. 22), что «ранее выполненные квантово-химические расчеты показали возможность адсорбции CO, а также, диссоциативный характер адсорбции H<sub>2</sub>, с формированием гидридного (атомарный) водорода на S-ребре». О чем идет речь: о гидридном (степень окисления H<sup>-1</sup>) или атомарном водороде?

Обозначенные вопросы не снижают общего положительного впечатления от этой интересной диссертационной работы, которая, безусловно, вносит существенный вклад в развитие химии каталитических систем. Полученные соискателем результаты востребованы для формирования всесторонней картины механизмов действия каталитических систем в реакциях конверсии синтез газа и этанола, содержат методологию практически ценного их дизайна.

По объему выполненной экспериментальной работы, характеру решаемых проблем и важности полученных результатов для соответствующей области исследований, представленная работа удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Максимов Владимир Владимирович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Дата составления отзыва: 21.03.2022 г.

Восмериков Александр Владимирович  А.В. Восмериков  
634055, г. Томск, пр. Академический, д. 4  
тел. сл. (3822)491-021; e-mail: pika@ipc.tsc.ru  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН)  
Директор, заведующий лабораторией каталитической  
переработки легких углеводородов  
Доктор химических наук (специальность 02.00.13 – Нефтехимия)  
Профессор (специальность 02.00.13 – Нефтехимия)

Федушак Таисия Александровна  Т.А. Федушак  
634055, г. Томск, пр. Академический, д. 4  
тел. сл. (3822)492-491; e-mail: taina@ipc.tsc.ru  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН)  
Старший научный сотрудник лаборатории каталитической  
переработки легких углеводородов  
Кандидат химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия;  
02.00.04 – Физическая химия)

«Подписи Восмерикова А.В. и Федушак Т.А. заверяю».  
Заместитель директора по научной работе  
ИХН СО РАН,  
доктор химических наук



 С.В. Кудряшов