

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии им.
Н.Д. Зелинского РАН
академику **М.П. Егорову**

Я, Ишутенко Дарья Игоревна, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории «Перспективные технологии переработки возобновляемого органического сырья и аккумулирования водорода» ФГБОУ ВО СамГТУ, согласна быть официальным оппонентом диссертационной работы 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 в диссертационный совет 24.1.092.02 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Адрес: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ»), e-mail: chtogr@samgtu.ru, dasha.ishutenko@gmail.com; тел. 8-846-278-44-82 (раб.), +7-917-118-91-15 (моб.).

к.х.н., с.н.с. Ишутенко Д.И. _____

Подпись к.х.н. Ишутенко Дарьи Игоревны заверяю:



Подпись Ишутенко Д.И.
удостоверяю, начальник управления
по персоналу и делопроизводству ФГБОУ ВО «СамГТУ»
Лисин С.Л. _____

Сведения об официальном оппоненте

1. ФИО оппонента: Ишутенко Дарья Игоревна

2. Ученая степень: кандидат химических наук

3. Специальность: 02.00.13 – Нефтехимия

4. Список публикаций оппонента по теме диссертации за последние 5 лет:

4.1. Gaeva, T.N., Varakin, A.N., Gulyaeva, L.A., Ishutenko, D.I., Kulinich, A.L., Nikulshin, P.A., Pimerzin, A.A., Vasilov, R.G. Development of Technologies and Prospects for the Introduction of Aviation Biofuels // *Biotekhnologiya*, 2020, 36(5), p. 13–30.

4.2. Ishutenko, D., Anashkin, Y., Nikulshin, P. The effect of carrier in KCoMoS-supported catalysts for hydro-upgrading of model FCC gasoline // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259, 118041.

4.3. Pimerzin, A.A., Savinov, A.A., Ishutenko, D.I., Verevkin, S.P., Pimerzin, A.A. Isomerization of Linear Paraffin Hydrocarbons in the Presence of Sulfide CoMo and NiW Catalysts on Al₂O₃—SAPO-11 Support // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2019, 92(12), p. 1772–1779.

4.4. Sheldaisov-Meshcheryakov, A.A., Solmanov, P.S., Maximov, N.M., Mozhaev, A.V., Ishutenko, D.I., Nikul'shin, P.A., Pimerzin, A.A. Influence of the Pore Structure of a Catalyst for Demetallization of Petroleum Feedstock on the Process Results // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2019, 92(10), p. 1392–1398.

4.5. Anashkin, Y.V., Ishutenko, D.I., Maximov, V.V., Pimerzin, A.A., Kogan, V.M., Nikulshin, P.A. Effect of carrier properties on the activity of supported KCoMoS catalysts in the synthesis of alcohol from syngas // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2019, 127(1), p. 301–314.

4.6. Ishutenko, D., Minaev, P., Anashkin, Y., Nikulshina, M., Mozhaev, A., Maslakov, K., Nikulshin, P. Potassium effect in K-Ni(Co)PW/Al₂O₃ catalysts for selective hydrotreating of model FCC gasoline // Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203, p. 237–246.

4.7. Pimerzin, A.A., Ishutenko, D.I., Mozhaev, A.V., Kapustin, V.M., Chernysheva, E.A., Maximova, A.V., Pimerzin, A.A., Nikulshin, P.A. Comparable investigation of spillover and cobalt promoter effects in CoMoS/CoS_x/SiO₂ catalysts for selective hydrotreating of model FCC gasoline // Fuel Processing Technology, 2017, 156, p. 98–106.

4.8. Ishutenko, D., Mozhaev, A., Salnikov, V., Nikulshin, P. Selective hydrodesulfurization of model fluid catalytic cracking gasoline over sulfided Al₂O₃-supported Anderson heteropolyoxomolybdate-based catalysts // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2016, 119(2), p. 615–627.

4.9. Nikulshin, P., Ishutenko, D., Anashkin, Y., Mozhaev, A., Pimerzin, A. Selective hydrotreating of FCC gasoline over KCoMoP/Al₂O₃ catalysts prepared with H₃PMo₁₂O₄₀: Effect of metal loading // Fuel, 2016, 182, p. 632–639.

4.10. Ishutenko, D., Nikulshin, P., Pimerzin, A. Relation between composition and morphology of K(Co)MoS active phase species and their performances in hydrotreating of model FCC gasoline // Catalysis Today, 2016, 271, p. 16–27.


5. Полное наименование организации, являющейся основным местом работы на момент написания отзыва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», лаборатория «Перспективные технологии переработки возобновляемого органического сырья и аккумулялирования водорода».

6. Должность оппонента: старший научный сотрудник



Подпись к.х.н., Ишутенко Дарьи Игоревны заверяю:

к.х.н., с.н.с. Ишутенко Д.И. 

Подпись Ишутенко Д.И.
удостоверяю, начальник управления
по персоналу и делопроизводству ФГБОУ ВО «СамГТУ»
Лисин С.Л. 

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Максимова Владимира Владимировича

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

Актуальность темы диссертации

Одна из основных проблем топливно-энергетического комплекса сегодня – качество производимого топлива, в том числе бензина, так как мировой спрос на этот вид топлива увеличивается с каждым годом, а экологические требования заметно ужесточаются. В то же время ресурсы легкой нефти истощаются, поэтому в мире уделяют все больше внимания исследованиям, направленным на расширение сырьевой базы и разработку технологий для производства компонентов жидких топлив. Одной из таких перспективных технологий является синтез высших спиртов, как компонентов высокооктанового бензина, из синтез-газа, получаемого из угля, биомассы, попутного газа. Использование спиртосодержащих компонентов топливных смесей способствует сокращению выбросов CO, NO_x и частиц сажи в атмосферу, а также благоприятно влияет на октановые характеристики топлив. Ввиду значительных запасов угля в России целесообразно использовать именно его в качестве сырья для получения синтез-газа и последующего производства высших спиртов, однако такой способ обладает существенным недостатком – получаемый из бурого угля синтез-газа может содержать в составе значительное количество примесей, в том числе сероводорода, который отравляет традиционные катализаторы синтеза спиртов из синтез-газа на основе оксидов Zn, Cr или Cu. В связи с этим, исследование катализаторов на основе полиметаллических сульфидов переходных металлов, резистентных к присутствию сероводорода, для синтеза кислород-органических соединений из синтез-газа является крайне **актуальным.**

Обоснованность и достоверность представленных автором результатов и выводов, сформулированных в диссертационном исследовании, подтверждается использованием современных физико-химических методов исследования: низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофлуоресцентная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, газовая хроматография. Кроме того, основные научные положения и результаты работы были опубликованы в высокорейтинговых журналах таких, как *Journal of Catalysis*, *Catalysis Today*, *ChemCatChem*, а также представлены на российских и международных конференциях.

Научная новизна работы заключается в комплексном исследовании влияния различных промоторов и щелочного модификатора на образование активных центров и их участия в различных стадиях процессов конверсии синтез-газа и этанола. Автором предложены механизмы конверсии синтез-газа и этанола на (K)(Co)MoS₂ катализаторах. На основании разработанной схемы превращения синтез-газа и промежуточных продуктов предложен метод синтеза кислородсодержащих соединений различных классов на MoS₂-катализаторах различного состава и показана роль отдельных компонентов активной фазы для варьирования селективности отдельных продуктов.

Практическая значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики заключается в предложенных методах управления селективностью различных кислородсодержащих продуктах в условиях конверсии синтез-газа и конверсии этанола.

Основное содержание диссертации изложено на 152 страницах. Работа содержит 14 таблиц, 40 рисунков, 6 схем и состоит из введения, пяти глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, 4 приложений и списка литературы, состоящего из 318 источников.

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна,

практическая значимость полученных результатов, степень достоверности и апробация работы, а также обозначен личный вклад автора.

Первая глава посвящена литературному обзору по производству спиртов в промышленности, их применению и способам синтеза. Подробно рассматривается конверсия синтез-газа, как один из перспективных способов производства спиртов, в том числе методы получения синтез-газа в промышленности, существующие катализаторы процесса. Подробно описываются состав, структура и свойства катализаторов на основе сульфидов переходных металлов. На основании изложенных данных обосновывается выбор объектов исследования.

Во **второй главе** представлены сведения об объектах и методах исследования. Автор описывает методики синтеза катализаторов, методы анализа физико-химических свойств, а также подходы к определению каталитических характеристик исследуемых систем.

Третья глава посвящена исследованию влияния природы промоторов (Co, Ni, Fe и Nb) и щелочного модификатора на свойства катализаторов в процессе конверсии синтез-газа. Представлены данные по текстурным характеристикам и составу исследуемых катализаторов. Оценены конверсии синтез-газа и селективности по основным и побочным продуктам на немодифицированной и модифицированной калием сериях образцов. Установлено, что промотирование M-ребра Fe, Co и Ni приводит к образованию двойных вакансий, которые являются активными центрами в конверсии синтез-газа, а промотирование S-ребра этими металлами подавляет активацию водорода, что приводит к снижению конверсии синтез-газа.

В **четвертой главе** исследуется влияния различного количества калия на свойства катализаторов в процессе конверсии синтез-газа. Проанализированы данные СЭМ и ПЭМ для исследуемых катализаторов, установлены взаимосвязи частоты оборотов активных центров в реакциях

синтеза спиртов от геометрических характеристик активной фазы катализаторов. Показано, что добавление калия способствует росту углеродной цепи образующихся спиртов. Предложен новый механизм конверсии синтез-газа в спирты на KCoMoS_2 катализаторах, основными этапами которого являются рост цепи за счет адсорбции CO , диссоциативная адсорбция H_2 , образование формильных интермедиатов на поверхности катализатора, цикл роста цепи и разделение на образование спиртов и углеводородов.

В пятой главе описаны результаты исследования процесса конверсии этанола в инертных (Ar , N_2 , He) и реакционной (H_2) средах на нанесенных MoS_2 катализаторах различного состава. Проанализирован состав получаемых продуктов на исследуемых катализаторах, среди которых обнаружены простые и сложные эфиры, спирты, альдегиды, кетоны. Предложена схема превращения этанола на MoS_2 катализаторе, включающая следующие стадии: разрыв связи C-O , разрыв связи C-C , окислительная этерификация, альдольная конденсация. Показано, что кобальт промотирует реакции этерификации, тогда как калий способствует реакциям альдольной конденсации. При этом совместное использование калия и кобальта интенсифицирует реакции разрыва C-C связей.

В выводах приведены основные положения работы.

В качестве замечаний можно отметить следующее:

1. Известно, что на поверхности сульфидных катализаторов помимо активной Co(Ni)MoS фазы присутствуют также отдельные сульфиды промотора и окисульфиды молибдена. Участвуют ли данные частицы каким-либо образом в конверсии синтез газа и этанола, например, реализуя эффект спилловера водорода?

2. Информативными были бы сведения не только о конверсии и селективности исследуемых катализаторов, но также о выходе жидких

продуктов, получаемых на исследуемых образцах. Обсуждение выхода жидких продуктов в диссертации встречается только в разделе 3.4.

3. Есть ли физический смысл в зависимости конверсии синтез-газа от объема пор?

4. В разделе 4.5 отсутствует формула для расчета частоты оборотов ТОФ.

5. Проводились ли сравнения полученных экспериментальных данных с уровнем современных импортных аналогов?

В тексте диссертации также встречаются опечатки, незначительные стилистические и грамматические ошибки, подписи к рисункам на английском языке.

Сделанные замечания не снижают ценности проведенного исследования и общего положительного впечатления от диссертационной работы, которая является законченным научным исследованием.

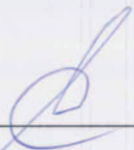
Учитывая актуальность, объем и достоверность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов считаю, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 с изменениями от 21.04.2016 №335, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Максимов Владимир Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент,

Старший научный сотрудник лаборатории «Перспективные технологии переработки возобновляемого органического сырья и аккумуляции водорода" федерального государственного бюджетного образовательного


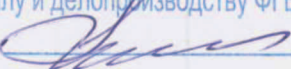
учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»

Дата: 17.03.2022


Ишутенко Дарья Игоревна, кандидат химических наук (специальность 02.00.13 – Нефтехимия)

Подпись к.х.н., Ишутенко Дарьи Игоревны заверяю:



Подпись 
удостоверяю, начальник управления
по персоналу и делопроизводству ФГБОУ ВО «СамГТУ»
Лисин С.Л. 

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации,
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Самарский государственный технический
университет».

Почтовый адрес: 440100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244;

Контактный телефон: 8(846)2423580

e-mail: dasha.ishutenko@gmail.com