

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

Я, Вутолкина Анна Викторовна, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории катализа и нефтехимического синтеза кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», согласна быть официальным оппонентом диссертационной работы Анашкина Юрия Викторовича **«Селективное гидрирование диенов и гидрообессеривание модельного бензина катализитического крекинга на нанесенных KCo(Ni)Mo(W)S катализаторах»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.12 – Нефтехимия и 1.4.14 – кинетика и катализ в диссертационный совет 24.1.092.02 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»), химический факультет, e-mail: annavutolkina@mail.ru; тел. +7-965-392-51-86 (моб.)

к.х.н., с.н.с. Вутолкина А.В.

Подпись Вутолкиной А.В. заверяю:

Ларионова



## **Сведения об официальном оппоненте**

**1.ФИО оппонента:** Вутолкина Анна Викторовна

**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. Vutolkina A.V., Baigildin I.G., Glotov A.P., Pimerzin Al.A., Akopyan A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of guaiacol *via in situ* H<sub>2</sub> generated through a water gas shift reaction over dispersed NiMoS catalysts from oil-soluble precursors: Tuning the selectivity towards cyclohexene // Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 312, № 121403.
- 4.2. Glotov A.P., Vutolkina, A.V., Pimerzin Al.A., Vinokurov V.A., Lvov, Y.M. Clay nanotube-metal core/shell catalysts for hydroprocesses // Chemical Society Reviews, 2021, 50, pp. 9240-9277
- 4.3. Vutolkina A.V., Baygildin I.G., Glotov A.P., Cherednichenko K.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Dispersed Ni-Mo sulfide catalysts from water-soluble precursors for HDS of BT and DBT *via in situ* produced H<sub>2</sub> under Water gas shift conditions // Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 282, № 119616.
- 4.4. Pimerzin Al.A., Vutolkina A.V., Vinogradov N.A., Vinokurov V.A., Lvov Y.M., Glotov A.P. Core-shell catalysts with CoMoS phase embedded in clay nanotubes for dibenzothiophene hydrodesulfurization // Catalysis Today, 2021, in press.
- 4.5. Vutolkina A.V., Glotov A.P., Baygildin I.G., Akopyan A.V., Talanova M.Yu., Terenina M.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Ni-Mo sulfide nanosized catalysts from water-soluble precursors for hydrogenation of aromatics under water gas shift conditions // Pure and Applied Chemistry, 2020, 92 (6), pp. 949-966.
- 4.6. Glotov A.P., Vutolkina A.V., Pimerzin Al.A., Nedolivko V.V., Zasypalov G.O., Stytsenko V.D., Karakhanov E.A., Vinokurov V.A. Ruthenium catalysts templated on mesoporous MCM-41 type silica and natural clay nanotubes for hydrogenation of benzene to cyclohexane // Catalysts, 2020, 10 (5) № 537.

- 4.7. Vutolkina A.V., Glotov A.P., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydroconversion of 2-methylnaphthalene and dibenzothiophene over sulfide catalysts in the presence of water under CO pressure // Russian Chemical Bulletin, 2020, 69 (2), pp. 280-288.
- 4.8. Glotov A.P., Vutolkina A.V., Artemova M.I., Demikhova N.R., Smirnova E.A., Roldugina E.A., Stavitskaya A.V., Ivanov E.V., Egazar'yants S.V., Vinokurov V.A. Micro-mesoporous MCM-41/ZSM-5 supported Pt and Pd catalysts for hydroisomerization of C-8 aromatic fraction // Applied Catalysis A: General, 2020, 603, № 117764.
- 4.9. Vutolkina A.V., Glotov A.P., Zanina A.V., Makhmutov D.F., Maximov A.L., Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A. Mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 supported Ni-Mo sulfide catalysts for HYD and HDS via *in situ* hydrogen generation through a WGSR // Catalysis Today, 2019, 329pp. 156-166.
- 4.10. Glotov A.P., Levshakov N.S., Vutolkina A.V., Lysenko S.V., Karakhanov E.A., Vinokurov V.A. Aluminosilicates supported La-containing sulfur reduction additives for FCC catalyst: correlation between activity, support structure and acidity. Catalysis Today 329 (2019), 135–141.
- 4.11. Karakhanov E.A., Akopyan A.V., Golubev O.V., Anisimov A.V., Glotov A.P., Vutolkina A.V., Maximov A.L. Alkali earth catalysts based on mesoporous MCM-41 and Al-SBA-15 for sulfone removal from middle distillates // ACS Omega 4, 2019, pp. 12736–12744.

**5. Полное наименование организации, являющейся основным местом работы на момент написания отзыва:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химии нефти и органического катализа, НИЛ катализа и нефтехимического синтеза

**6. Должность оппонента:** старший научный сотрудник

к.х.н., с.н.с. Вутолкина А.В.

Подпись к.х.н., с.н.с. Вутолкиной Анны Викторовны заверяю:

Личную подпись

ЗАВЕРЯЮ:

Нач. отдела делопроизводства  
Брионова Н.С.



**ОТЗЫВ**  
официального оппонента на диссертационную работу  
Анашкина Юрия Викторовича

**«Селективное гидрирование диенов и гидрообессеривание модельного бензина катализитического крекинга на нанесенных KCo(Ni)Mo(W)S катализаторах»,** представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям

1.4.12 – Нефтехимия и 1.4.14 – Кинетика и катализ

**Актуальность темы диссертации**

На сегодняшний день, ужесточение экологических требований к моторным топливам, сопровождающееся ухудшением качества нефтяного фонда и увеличением спроса на углеводороды – одна из основных проблем топливно-энергетического комплекса. Ввиду ухудшения качества сырья и возникающей вместе с этим необходимости углубления нефтепереработки, в промышленности наблюдается тенденция к наращиванию мощностей вторичных процессов, направленных на получение компонентов товарных топлив, соответствующих жестким экологическим нормам. Одним из крупнотоннажных процессов получения компонентов товарных бензинов является каталитический крекинг. Однако, использование в качестве компонента товарного топлива бензина каталитического крекинга (БКК) ограничено. Несмотря на высокое содержание олефинов, обеспечивающих высокое октановое число ( $\approx 92$  ИОЧ), в БКК также содержатся и другие ненасыщенные углеводороды – диены, которые, ввиду склонности к полимеризации, снижают стабильность топлив и могут приводить к чрезмерному коксованию катализатора, снижению срока его службы и срока эксплуатации оборудования. Кроме того, до 90% серы в товарных топливах приходится именно на БКК. Все это обуславливает необходимость проведения гидроочистки БКК, а основным назначением процесса является снижение содержания сероорганических соединений без потерь октанового числа гидрогенизата. Иными словами, при высокой гидрообессеривающей активности катализаторы гидроочистки БКК не должны ускорять реакции гидрирования олефинов, но, вместе с тем, обладать высокой селективностью в гидрировании диенов до олефинов. Традиционные катализаторы на основе сульфидов переходных металлов, закрепленные на оксиде алюминия,

характеризуются высокой активностью в гидрировании олефиновых углеводородов, что приводит к существенному снижению октанового числа гидрогенизата. Таким образом, разработка полифункциональных каталитических систем или «пакета» катализаторов, оптимизация их состава для переработки БКК с целью удаления сернистых соединений и получения высокооктановых компонентов товарных топлив является крайне актуальной.

## **Содержание и объем работы**

Диссертационная работа изложена на 175 страницах и включает введение, обзор литературы, описание объектов и методов исследования, обсуждение полученных результатов, основные результаты и выводы, список сокращений и условных обозначений, список литературы, насчитывающий 204 источника. Работа содержит 31 таблицу и 67 рисунков.

Во **введении** обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи исследования, перечислены положения, выносимые на защиту, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, степень достоверности и апробация результатов работы, приведены публикации автора по материалам диссертационного исследования, а также обозначен личный вклад соискателя.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы по особенностям гидрооблагораживания БКК, насчитывающий 204 источника, и состоит из четырех основных разделов. В первом разделе проведен анализ состояния процессов переработки БКК в России и в мире, рассмотрены основные процессы получения высокооктановых компонентов товарных топлив, обозначены основные проблемы и перспективы того или иного процесса. Во втором разделе приводятся сведения о компонентном и структурно-групповом составе БКК, рассмотрены механизмы превращения индивидуальных компонентов углеводородных фракций в процессе каталитического крекинга, кинетические и термодинамические аспекты реакций. Отдельное внимание уделяется промышленной реализации процесса гидрооблагораживания БКК, проанализированы преимущества и недостатки существующих технологий. Следующий раздел содержит сведения о структуре активной фазы катализаторов, а также взаимосвязи физико-химических характеристик сульфидного компонента и его каталитических свойств, в т.ч. селективности в

отношении реакций гидрирования и гидродесульфуризации. Особое внимание уделяется анализу сведений о влиянии модифицирующих добавок калия на каталитические свойства систем на основе сульфидов переходных металлов. Четвертый раздел посвящен способам направленного формирования сульфидной фазы катализаторов гидроочистки, рассмотрено влияние физико-химических свойств носителя, предшественника активного компонента и способа нанесения металлов на состав и структурные характеристики частиц сульфидов, а также активность и селективность полученных катализаторов в реакциях гидрирования и гидродесульфуризации. Автором проведен критический анализ данных, содержащихся в научной и научно-технической литературе, на основании чего сформулирована цель и задачи, выбраны объекты исследования, обоснованы подходы и методы (раздел «Заключение к обзору литературы»).

Во второй главе представлены сведения об объектах и методах исследования. Автор подробно описывает методики синтеза катализаторов, методы, с помощью которых был установлен состав, подтверждена структура, определены характеристики материалов и катализаторов на их основе, методики тестирования катализаторов и определения каталитических свойств исследуемых систем.

Третья глава представляет собой один из разделов обсуждения результатов и посвящена исследованию влияния добавок калия на свойства нанесенных на оксид алюминия монометаллических и промодирированных кобальтом или никелем W-содержащих сульфидных катализаторов в совместной гидроочистке модельного сырья, содержащего тиофен и *n*-гексен-1. Автором проведено всестороннее исследование структуры катализаторов, установлен их состав, определены текстурные характеристики, геометрия и морфология частиц активного компонента. На основании экспериментальных данных об активности систем в условиях конкурирующих реакций и результатов физико-химических анализов катализаторов установлена корреляция «состав-структура-свойства», что позволило сформулировать рекомендации по их применению для селективной гидроочистки БКК. Установлено, что модификация калием монометаллических и промодирированных W-содержащих сульфидных катализаторов влияет на состав

и геометрические характеристики частиц сульфидов, приводит к снижению активности систем в гидрировании и гидродесульфуризации.

**Четвертая глава** посвящена изучению влияния природы носителя на физико-химические характеристики и каталитические свойства KCoMoS систем в процессах совместной гидроочистки смеси тиофена и гексена-1, а также гидрирования гексадиена-1,5 и терминального *n*-гептена. Соискатель провел систематизацию и всесторонний анализ данных физико-химических методов исследования катализаторов (низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, термопрограммируемая десорбция аммиака, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия) и результатов каталитических испытаний, на основании чего было установлено влияние кислотности носителя на характеристики частиц сульфидов. Выдвинуто предположение о влиянии эпитаксиального взаимодействия частиц активной фазы с TiO<sub>2</sub> на природу активных центров катализатора, что приводит к значительному повышению его активности. Рассчитана частота оборотов реакции гидрирования и гидродесульфуризации при совместной гидроочистке тиофена и *n*-гексена-1 и установлена взаимосвязь данного параметра с геометрическими характеристиками частиц. Показано, что гидроочистка БКК с высокой степенью сероочистки и, одновременно, селективным гидрированием диенов до олефинов с «сохранением» последних для KCoMoS катализаторов вне зависимости от носителя неосуществима, а соискатель приходит к выводу о необходимости подбора «пакета» катализаторов, каждый из которых обеспечивает целевые превращения.

В **пятой главе** исследуется возможность использования в качестве прекурсора для синтеза сульфидных катализаторов гидроблагораживания БКК тетратиомолибдата калия, а также влияние способов его синтеза и диспергирования при приготовлении пропиточного раствора на активность катализаторов. Проведена сравнительная оценка каталитических свойств полученных материалов и аналога, синтезированного с применением традиционных прекурсоров. Показано, что тип предшественника активного компонента и способ нанесения металлов определяет физико-химические характеристики полученных катализаторов. Установлено, что катализаторы, полученные с применением в качестве прекурсора K<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>, обладают большей

активностью и селективностью как в реакциях гидрирования, так и гидродесульфуризации, в том числе в более жестких условиях проведения процесса, в сравнении с аналогами, синтезированными путем пропитки носителя растворами «традиционных» прекурсоров.

**В выводах** приведены основные положения работы.

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Обоснованность представленных автором научных положений, результатов и выводов, сформулированных в диссертационном исследовании, определяется достаточным объемом надежного экспериментального материала, его глубоким и всесторонним анализом с опорой на устоявшиеся данные, приведенные в научной и научно-технической литературе, проведением оценки корректности полученных выводов и зависимостей. Достоверность результатов работы подтверждается использованием современных инструментальных физико-химических методов, включая низкотемпературную адсорбцию азота, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, термопрограммируемое восстановление водородом и десорбцию аммиака, ИК-Фурье спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния, газо-жидкостную хроматографию, стандартные методы испытаний катализаторов.

Основные научные положения и результаты работы прошли широкую апробацию, т.к. **опубликованы** в 4 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах из перечня ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, в том числе в высокорейтинговых журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, таких как Fuel, Applied Catalysis B: Environmental, представлены на 15 российских и международных конференциях, получены 2 патента РФ на изобретения. Публикации автора отражают содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы.

Автор ставит своей целью исследование закономерностей процесса гидроочистки, в частности, протекания реакций гидродесульфуризации и гидрирования олефинов и диенов, с применением катализаторов на основе сульфидов переходных металлов, модифицированных калием, а также выявление взаимосвязи состава носителя, физико-химических характеристик

катализаторов и его каталитических свойств в указанных реакциях. **Научная новизна работы** состоит в систематическом изучении физико-химических свойств нанесенных биметаллических сульфидных катализаторов, модифицированных калием: состава и структуры биметаллических частиц сульфидов, их размерных и геометрических характеристик, дисперсности, электронного состояния в зависимости от условий приготовления (выбор прекурсора, способ его синтеза) и типа носителя, влияния вышеперечисленных характеристик на каталитические свойства в гидрокаталитических превращениях модельного сырья, имитирующего компонентный состав БКК, в зависимости от условий процесса. Автором **впервые изучены** особенности формирования частиц активного компонента сульфидных катализаторов при использовании в качестве прекурсоров  $H_3PW_{12}O_{40}$  и  $K_2MoS_4$  в зависимости от типа носителя ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ) и установлена корреляция «состав-структура-свойства» для реакций гидропревращения сероорганических соединений и непредельных углеводородов, на основании чего предложены оптимальные с точки зрения протекающих реакций составы катализаторов.

**Практическая значимость и ценность** результатов подтверждена 2 патентами РФ на способ приготовления катализатора селективной гидроочистки олефинсодержащего углеводородного сырья (РФ 2705397) и катализатор, способ его приготовления и процесс селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга (РФ 2637808). **Научная значимость** результатов исследования заключается в создании основ приготовления и подходов к управлению свойствами катализаторов гидрогенизационных процессов, обладающих повышенной гидрообессеривающей активностью и высокой селективностью в гидрировании диенов до олефинов. Установленные автором закономерности могут лежать в основу работ по созданию методов направленного регулирования состава и структуры катализаторов с заданными свойствами (активность селективность) в гидрогенизационных процессах. Результаты проведенных в рамках диссертации исследований могут быть использованы при разработке катализаторов гидроочистки высокосернистого БКК, низкосернистого сырья с высокой концентрацией олефинов. Результаты исследований могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях и учебных заведениях, где проводится

разработка катализаторов гидрогенизационных процессов, а также ведутся работы по изучению закономерностей гидропревращения сероорганических соединений и непредельных углеводородов, в т.ч. при их совместном присутствии в составе сырья: Институте катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук, Российском государственном университете нефти и газа (научно-исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Всероссийском научно-исследовательском институте по переработке нефти, Объединенном центре исследований и разработок («РН-ЦИР»), Всероссийском научно-исследовательском и проектном институте нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности («ВНИПИ Нефть»).

### **Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям**

Диссертация Анашкина Ю.В. представляет собой полноценную научно-квалификационную работу. В ней четко сформулирована и успешно решена задача изучения закономерностей реакций гидродесульфуризации и гидрирования олефинов и диенов с применением катализаторов на основе сульфидов переходных металлов, модифицированных калием, а также выявления взаимосвязи состава носителя, физико-химических характеристик катализаторов и его каталитических свойств в указанных реакциях. По своему содержанию, решаемым задачам, используемым методам и подходам диссертация соответствует пунктам 2, 4, 5 паспорта научной специальности 1.4.12 – «Нефтехимия» и пунктам 2, 3, 5 паспорта научной специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ». В диссертационной работе использованы современные методы исследования химических превращений и катализических систем, обработки полученных результатов, аналитическое оборудование и аппаратура для проведения катализических экспериментов. Результаты диссертации прошли широкую апробацию на научных конференциях, а основное содержание представлено в 4 статьях, опубликованных в профильных журналах, рекомендованных ВАК. Изложение и оформление материалов исследования соответствует действующим стандартам и нормативной документации. Автореферат по структуре и

содержанию дает полное представление о результатах, полученных в диссертационной работе.

При прочтении диссертации и автореферата возникли следующие замечания и вопросы:

1. Таблица 1.2 – несоответствие наименования соединения по номенклатуре ИЮПАК структурной формуле его молекулы.
2. Стр. 59. Что подразумевается под «устойчивостью растворов в течение 4-10 часов»?
3. В формуле 2.1 несогласованность обозначений. Так, исходя из текста, по уравнению 2.1 рассчитывали объем пропиточного раствора, а в расшифровке «V» обозначено как объем пор. Для формулы расчета TOF (2.21 и 2.22) целесообразнее было бы привести общий вид формулы, а численные значения констант указать в расшифровке обозначений.
4. Рисунок 5.7. Корректно ли сравнивать селективность при разных значениях ОСПС?
5. Стр. 96. Петля гистерезиса для оксида титана скорее относится к типу Н3, для оксидов кремния и алюминия – к Н1, для оксида циркония — к Н2.
6. С чем связано низкое содержание CoMoS фазы в образцах KCoMo/Sup катализаторов (Таблица 4.6)?
7. На Рисунке 4.7 не представлено разложение кривой ТПВ, между тем, в Таблице 4.8 приведены значения количества поглощенного водорода для нескольких пиков. Кроме того, на рисунке максимум для шкалы температур – 550°C, в то время как, согласно данным в таблице, для образцов на основе диоксида титана и циркония характерен пик поглощения при 850°C. Аналогично, для Таблицы 5.6 и Рисунка 5.5. С чем связано появление на кривых ТПВ плеча в области температур 150-300°C?
8. Содержание молибдена уменьшается в ряду катализаторов на основе оксида кремния, алюминия, титана и циркония с 13.7 до 6.0 %масс соответственно (Таблица 4.3). По данным РФЭС, независимо от носителя, около 80%отн. молибдена приходится на MoS<sub>2</sub> (Таблица 4.6). При этом, в этом же ряду носителей, количество поглощенного водорода при восстановлении сульфидов, возрастает (Пик 1, Таблица 4.8). Аналогичный вопрос возникает и в случае (Co0.5)-K<sub>2</sub>Mo/SiO<sub>2</sub> катализаторов, для которых содержание молибдена одинаково, а количество поглощенного

водорода отличается. С чем могут быть связаны наблюдаемые закономерности?

9. Для подкрепления вывода о влиянии природы носителя на характеристики частиц активного компонента и катализитические свойства было бы полезно исследовать катализаторы, для которых плотность заполнения поверхности атомами молибдена отлична от  $4 \text{ ат}/\text{нм}^2$ .
10. В работе для носителей приведены значения pH в изоэлектрической точке. Какова методика проведения данных измерений, и какую информацию о закономерностях формирования активного компонента можно получить на основании значений pH носителя в изоэлектрической точке?
11. Из автореферата (стр. 13) «Таким образом, использование калия частично отравляло активные центры катализаторов на основе W, что также было обнаружено ранее для Mo-содержащих систем, однако, морфологический эффект в случае катализаторов на основе вольфрама отличался от наблюдавшегося для молибденовых аналогов — степень сульфидирования активных металлов уменьшалась, а средняя длина кристаллитов активной фазы незначительно увеличивалась». Корректно ли сравнение свойств катализаторов при существенно различающихся степенях сульфидирования?

В тексте диссертации также встречаются опечатки, незначительные стилистические и грамматические ошибки.

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

Учитывая актуальность, объем и достоверность проведенных 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, Анашкин Юрий Викторович, заслуживает присуждения ученой

степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.12 – «Нефтехимия» и 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент,

Старший научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа, НИЛ катализа и нефтехимического синтеза МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет



Дата: 06.06.2022

Вутолкина Анна Викторовна, кандидат химических наук (специальность 02.00.13 – «Нефтехимия»)

Подпись к.х.н., Вутолкиной Анны Викторовны заверяю:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3;

Контактный телефон: +7(965) 392 51 86

e-mail: annavutolchina@mail.ru

