

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования

«Российский государственный университет
нефти и газа (национальный исследовательский
университет) имени И.М. Губкина»

(РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина)

119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 65, корп. 1

Тел.: (499) 507-88-88 (многоканальный);

Факс: (499) 507-88-77

E-mail: com@gubkin.ru; http://www.gubkin.ru

ОКПО 02066612; ОГРН 1027739073845

ИНН/КПП 7736093127/773601001

16 сентября 2020 № 630/5259

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

Я, Вишнецкая Марина Викторовна, д.х.н., проф., согласна быть официальным оппонентом диссертационной работы Евдокименко Николая Дмитриевича *«Влияние условий процесса и состава моно- и биметаллических железосодержащих катализаторов на гидрирование диоксида углерода»*, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ в диссертационный совет Д 002.222.02 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Доктор химических наук
профессор кафедры промышленной экологии
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

М.В. Вишнецкая



Ю.Е. Ширяев

Сведения об официальных оппонентах

1. ФИО оппонента: Вишнецкая Марина Викторовна

2. ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация: д.х.н., профессор, 02.00.15 – кинетика и катализ

3. список публикаций оппонента:

1. Томский И.С., Вишнецкая М.В., Вахрушин П.А., Томская Л.А. Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракции на ванадий-молибденовых катализаторах // Нефтехимия, 2017, Т. 57, № 5, с.586-591
2. Матросова О.В., Вишнецкая М.В. Парциальное окисление н-бутанола с участием низкотемпературного синглетного кислорода на ванадий-молибденовых оксидах // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина, 2017, № 3/276, с. 69-78.
3. Вишнецкая М.В., Иванова М. С., Мельников М. Я. Превращения CO₂ в двухфазных системах C₈F₁₈-H₂O и C₆F₆-H₂O // Вестник Моск.ун-та, сер.2. химия, 2018,— Т. 59, № 5. С. 387-392.
4. Иванова М., Вишнецкая М., Скреплева И., Томский К. Каталитическая очистка газовых выбросов от диоксидов углерода и серы. Экология и промышленность России. 2019;23(1):46-49.
5. Panina Y., Smirnova T., Vishnetskaya M., Mkrtychan V. Assessment of Hydrocarbon Pollution Influence on Quality of the City Soil. Ecology and Industry of Russia. 2018;22(5):59-63. (In Russ.).
6. Матросова О. В., Вишнецкая М. В., Окисление сульфитов на ванадий_молибденовых оксидах // Журн.физ.химии, 2014, том 88, № 1, с. 27–31.
7. Вишнецкая М.В., Скреплева И.Ю., Свичкарёв О.М., Мельников М. Я. Превращения CH₄ и CO₂ в трифторуксусной кислоте // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 2014, № 9, с.20-25.
8. Бойков Е. В., Вишнецкая М. В. Очистка сырого бензола от примесей тиофена// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 2014, № 9, с.35-39.
9. Вишнецкая М.В., Свичкарёв О.М., Иванова М.С., Мельников М. Я. Активация метана в трифторуксусной кислоте// Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина, 2014, № 3/276, с. 69-78.
10. Вишнецкая М.В., Мельников М. Я. Особенности превращения органических и неорганических веществ в трифторуксусной кислоте // Журн.физ.химии, 2016, том 90, № 9, С. 1434–1436.
11. Вишнецкая М.В., Вахрушин П.А., Матросова О.В., Окислительное обессеривание моторных топлив кислородом воздуха на ванадий-молибденовых катализаторах// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 2019, № 6 (291), с.34-37.

12. Иванова М., Вишнецкая М., Томский К. Каталитическая очистка газовых выбросов от CO₂// Вестник Северо-Восточного Федерального Университета им. М.К. Аммосова. 2019. № 1 (69), С. 24-31.

4. полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

5. занимаемая должность: Профессор кафедры промышленной экологии

Д.х.н., проф.,

Профессор кафедры промышленной экологии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

М.В. Вишнецкая

Подпись М.В. Вишнецкой заверяю



М.П.

Подпись М.В. Вишнецкой заверяю

Начальник
отдела кадров Ю.Е. Ширяев

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Евдокименко Николая Дмитриевича «Влияние условий процесса и состава моно- и биметаллических железосодержащих катализаторов на гидрирование диоксида углерода», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Для поддержания экологического равновесия необходимо, чтобы лимитирующей стадией глобального процесса кругооборота углекислого газа было его образование, а не потребление. Однако повседневная индустриальная и бытовая деятельность человека, особенно в последние несколько десятилетий, привела к тому, что медленной стадией стало потребление, а не образование CO_2 , который является основным компонентом парниковых газов. Постоянный рост уровня содержания этого газа в атмосфере наблюдается с начала индустриальной эпохи. Его техногенный дисбаланс в экосфере часто рассматривают как одну из возможных причин глобального изменения климата. Поэтому уменьшение этого дисбаланса относится к одной из наиболее актуальных мировых проблем.

Природа не справляется с поддержанием допустимых концентраций CO_2 в атмосфере и человечество само вынуждено заняться этой проблемой. Одним из способов решения задачи быстрой утилизации лишнего CO_2 является его использование в качестве строительного блока для синтеза различных органических соединений.

Разработка принципиально новых каталитических процессов с участием CO_2 является в настоящее время ключевым фактором не только успешного решения глобальных проблем экологии и энергоносителей, но и технико-экономических нефтехимии. В этом отношении диоксид углерода как потенциально возможный исходный реагент для получения ценных органических продуктов представляет особый интерес благодаря его дешевизне и доступности, удобстве транспортировки, а также относительной

безопасности. В то же время, в химической промышленности реализовано весьма ограниченное число процессов с участием CO_2 .

Все перечисленные выше обстоятельства определяют высокую степень *актуальности* представленную работу Евдокименко Н.Д.

Сформулированные в диссертации заключения вполне *обоснованы* и базируются на представительном ряде изученных объектов, а также разнообразии экспериментальных подходов. Действительно, в диссертации синтезировано и исследовано более семи десятков моно- и биметаллических железосодержащих катализаторах, отличающихся структурными и текстурными характеристиками, а также химическим составом. Для каждого из этих материалов с применением широкого набора современных экспериментальных методов исследования каталитических материалов (ТПВ- H_2 , УФ-, ИК-Фурье, DRIFT-CO, СЭМ, ПЭМ и ГХ) получены детальные физико-химические характеристики.

Высококвалифицированное применение экспериментальной техники для решения поставленных в диссертации задач, большой объем полученной информации, а также критический анализ собственных экспериментальных данных и литературных сведений обеспечивает высокую степень *достоверности* главных результатов диссертационного исследования и основанных на них общих выводов.

К наиболее интересным и важным в теоретическом и практическом аспектах результатам, которые были получены в диссертационной работе, необходимо, по мнению оппонента, отнести следующие:

1. Проведено комплексное исследование и установлены основные закономерности гидрирования CO_2 в широком диапазоне давлений и температур на моно- и биметаллических железосодержащих катализаторах. Высказаны предположения о роли добавок на протекание гидрирования CO_2 на поверхности этих катализаторов.

2. **Найдены оптимальные условия приготовления и составы железосодержащих катализаторов, включая природу прекурсора, природу растворителя, количественные содержания железа и промотора. Впервые установлено, что при использовании добавки калия наблюдается увеличение активности катализатора в гидрировании CO_2 только в случае последовательного нанесения калия и железа с промежуточным этапом сушки; оптимальное содержание калия составляет 0,025-0,1%; по результатам исследований было сделано предположение, что добавка калия приводит к увеличению адсорбции CO_2 на катализаторе.**

3. **Впервые показано, что введение добавок меди и цинка в железосодержащий катализатор приводит к увеличению скорости гидрирования CO_2 и селективности образования углеводородов C_{2+} , а также к увеличению вероятности роста цепи этих углеводородов.**

В целом, анализ диссертации Н. Д. Евдокименко как квалификационной работы показывает, что в ней поставлены и решены актуальные и важные в теоретическом и практическом аспектах задачи – установление основных закономерностей протекания гидрирования CO_2 на моно- и биметаллических железосодержащих катализаторах в широком диапазоне давлений и температур с образованием углеводородных продуктов.

В то же время рассматриваемая диссертация в рамках критериев, предъявляемых к квалификационным работам, не свободна от недостатков, из которых, по мнению оппонента, наиболее существенными являются следующие:

1. **Многие вопросы были бы сняты, если были бы приведены данные об активности и селективности катализаторов во времени, т.е. данные о стабильности образцов.**

2. **Данные табл. 3.17 (диссертации) показывают, что на поверхности отработанных образцов, промотированных Ni, Cu и Co, содержание железа в 2-5 раз больше, чем на свежем. Желательно было бы пояснить полученные**

данные. Как выход железа на поверхность влияет на активность катализатора? Как быстро это происходит? Каков может быть конечный результат? Вызывает удивление логика округления цифр в диссертации (табл. 3.17) по сравнению с данными, приведенными в автореферате (табл.5). $59,90 \rightarrow 59$; $7,6 \rightarrow 7$; $7,47 \rightarrow 8$; $19,64 \rightarrow 19$ и т.д.

3. В тексте имеется немало утверждений, которые желательно было бы пояснить. Так, автор констатирует факт, что использование спиртов (метанола, этанола, пропанола-2, бутанола-1) для приготовления пропиточного раствора приводит к снижению каталитической активности, причем активность катализатора снижается с увеличением длины углеродной цепи спирта. Причина такого эффекта не уточняется. Аналогичное замечание о введении добавки калия. В работе показано, что введение до 0,5% масс. активность катализатора возрастает в 1,5 раза. При дальнейшем увеличении содержания калия активность начинает плавно снижаться до уровня активности непромотированного катализатора. Комментарий и объяснение отсутствуют.

Хотя диссертация написана хорошим литературным языком, некоторых погрешностей не только стилистических, но и терминологических можно было избежать при более тщательном редактировании текста работы. Так, автор повсеместно использует термин «вероятность роста цепи», не уточняя, что речь идет о длине углеводородного скелета, а не о радикальных стадиях. Далее, «характеристики носителей катализаторов определяли из изотерм адсорбции» стр. 57; «полосы оксида циркония» стр. 112; «кривых селективностей» стр. 133, а также допущенные небрежности в оформлении текста, особенно в последних частях диссертации (3.4.2.3. стр. 140, 144, 146, 149, 151, 152). Опечатка в автореферате (табл.5) $5\%Fe_0,1\%Ni/ZrO_2(La)$ отработанный Me 00;

Полученные в процессе предельные и непредельные углеводороды C_2-C_{10} целесообразно использовать только как компоненты нефтехимического и органического синтезов, но не в энергетической отрасли, поскольку тогда было бы выгоднее сжигать водород.

Отмеченные недостатки, хотя и несколько портят хорошее впечатление от работы, однако не определяют общую положительную оценку ее. В целом, анализ диссертации как квалификационной работы показывает, что в ней подробно исследованы ранее не описанные в научной и патентной литературе закономерности.

Считаю, что представленная к защите работа Н. Д. Евдокименко удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности " специальности 02.00.15 - катализ.

Автореферат и опубликованные работы автора полностью соответствуют содержанию диссертации и достаточно полно отражают его.

Доктор химических наук
(специальность 02.00.15 – Кинетика и катализ)
профессор кафедры промышленной экологии
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

Вишнецкая Марина Викторовна

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 65

Телефон: 89168595222

Адрес электронной почты: mvvishnetskaya@mail.ru