

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

Я, Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф., согласен 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.

Проф., д.х.н.

*Э.А. Караханов*

Э.А. Караханов



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

Я, Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф., согласен 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.

Проф., д.х.н.



Э.А. Караханов

Личную подпись \_\_\_\_\_  
**ЗАБЕРЯЮ:**  
Нач. отдела делопроизводства  
химического факультета





## Сведения об официальных оппонентах

**1. ФИО оппонента:** Караханов Эдуард Аветисович

**2. ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация:** д.х.н., профессор, 02.00.13 - Нефтехимия

**3. список публикаций оппонента:**

1. Alkali earth catalysts based on mesoporous mcm-41 and al-sba-15 for sulfone removal from middle distillates / E. Karakhanov, A. Akopyan, O. Golubev et al. // ACS Omega. — 2019. — Vol. 4, no. 7. — P. 12736–12744.
2. Aluminosilicates supported la-containing sulfur reduction additives for fcc catalyst: correlation between activity, support structure and acidity / A. Glotov, N. Levshakov, A. Vutolkina et al. // Catalysis Today. — 2019. — Vol. 329. — P. 135–141.
3. Catalysts based on porous polyaromatic frameworks for deep oxidative desulfurization of model fuel in biphasic conditions / K. Leonid, A. Argam, P. Polina et al. // Industrial and Engineering Chemistry Research. — 2019. — Vol. 58, no. 45. — P. 20562–20572.
4. Mesoporous metal catalysts templated on clay nanotubes / A. GLOTOV, A. STAVITSKAYA, Y. CHUDAKOV et al. // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 2019. — Vol. 92, no. 1. — P. 61–69.
5. Manganese and cobalt doped hierarchical mesoporous halloysite-based catalysts for selective oxidation of p-xylene to terephthalic acid / E. Karakhanov, A. Maximov, A. Zolotukhina et al. // Catalysts. — 2019. — Vol. 10, no. 1. — P. 7.
6. Mesoporous al-hms and al-mcm-41 supported ni-mo sulfide catalysts for hyd and hds via in situ hydrogen generation through a wgsr / V. Anna, G. Aleksandr, Z. Anna et al. // Catalysis Today. — 2019. — Vol. 329. — P. 156–166.
7. Anton M., Edward K., Anna Z. Selective semi-hydrogenation of phenyl acetylene in the presence of pd nanoparticles, encapsulated into dendrimer-based networks // MOLECULAR CATALYSIS. — 2019. — Vol. 469. — P. 98–110.
8. Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks / E. Karakhanov, A. Maximov, M. Terenina et al. // Catalysis Today. — 2019.
9. Alkylation of aromatic compounds in the presence of catalysts based on mesoporous phenol-formaldehyde polymers / M. P. Boronoev, M. Gotszyun, M. Y. Talanova, E. A. Karakhanov // Petroleum Chemistry. — 2018. — Vol. 58, no. 5. — P. 412–417.
10. Core-shell nanoarchitecture: Schiff-base assisted synthesis of ruthenium in clay nanotubes / V. A. Vinokurov, A. V. Stavitskaya, Y. A. Chudakov et al. // Pure and Applied Chemistry. — 2018. — Vol. 90, no. 5. — P. 825–832.
11. Correction to: Study of the oxidation products of light oil aromatic compounds using ultrahigh resolution mass spectrometry / A. V. Stavitskaya, A. P. Glotov, E. V.

Ivanov et al. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. — 2018. — Vol. 54, no. 1. — P. 122–122.

12. Development of micro-mesoporous materials with lamellar structure as the support of niw catalysts / E. R. Naranov, A. A. Sadovnikov, A. L. Maximov, E. A. Karakhanov // Microporous and Mesoporous Materials. — 2018. — Vol. 263. — P. 150–157.

13. Hydroconversion of naphthalene in the presence of nimos/niws-alcl<sub>3</sub> catalyst systems derived from mesoporous aromatic frameworks / L. A. Kulikov, M. P. Boronoev, D. A. Makeeva et al. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. — 2018. — Vol. 53, no. 6. — P. 879–884.

14. Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts / E. A. Roldugina, E. R. Naranov, A. L. Maximov, E. A. Karakhanov // Applied Catalysis A: General. — 2018. — Vol. 553. — P. 24–35.

15. Hydrotreating of light cycle oil over supported on porous aromatic framework catalysts / E. Karakhanov, A. Maximov, Y. Kardasheva et al. // Catalysts. — 2018. — Vol. 8, no. 9.

**4. полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет

**5. занимаемая должность:** Заведующий кафедрой химии нефти и органического катализа

Д.х.н., проф.,  
заведующий кафедрой химии нефти  
и органического катализа  
Химического факультета МГУ



Э.А. Караханов

Подпись Э.А. Караханова заверяю:

М.П.





## Отзыв

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

Интенсивное использование углеродного топлива привело к значительному увеличению концентрации углекислого газа в атмосфере. Это, в свою очередь, приводит к усилению «парникового эффекта» - увеличению глобальной температуры планеты и изменению климата. В то же время, углекислый газ можно рассматривать, как дешевый и возобновляемый источник углерода, что делает задачу вовлечения углекислого газа в производство чрезвычайно важной для экологии и промышленности. Перспективным решением этой задачи является процесс, в котором  $\text{CO}_2$  реагирует с водородом в присутствии гетерогенного катализатора. При этом наиболее интересным представляется превращение углекислого газа в углеводороды. Наиболее перспективными для этого процесса являются гетерогенные катализаторы на основе соединений железа из-за их низкой стоимости, высокой активности и селективности в образовании углеводородов различного строения. Эти катализаторы требуют использования пористого носителя и введения дополнительного промотора для увеличения активности и селективности в процессе образования углеводородов при гидрировании  $\text{CO}_2$ .

Кроме того, существенное влияние на образование продуктов оказывают условия процесса гидрирования  $\text{CO}_2$ . Для создания эффективного и экономически выгодного процесса каталитической конверсии углекислого газа в углеводороды в присутствии водорода требуется проведение исследований по оптимизации условий: давления, температуры и т.д.

Все это делает задачу исследования влияния условий процесса и состава моно- и биметаллических железосодержащих катализаторов на протекание гидрирования диоксида углерода с образованием углеводородных продуктов **актуальной и практически значимой.**

В работе впервые проведено комплексное исследование и установлены основные закономерности протекания процесса гидрирования углекислого газа в широком диапазоне давлений и температур, в том числе в сверхкритической области для смеси  $H_2$ - $CO_2$ , на нанесенных железосодержащих катализаторах. Впервые проведены систематические исследования влияния различных факторов на каталитическую активность нанесенных железосодержащих катализаторов в гидрировании  $CO_2$ , в частности изучено влияние природы исходного соединения железа, комплексообразователя, растворителей, используемых для приготовления пропиточного раствора, носителя катализатора, а также содержания железа в образцах. Впервые проведены комплексные исследования свойств нанесенных биметаллических железосодержащих катализаторов с добавками калия, цинка, кобальта, никеля и меди, исследовано влияние способа введения калия и цинка в структуру катализатора на активность и селективность в гидрировании  $CO_2$ . Все это определяет **научную новизну** представленной работы.

Диссертация изложена на 188 страницах, содержит 29 таблиц и 53 рисунка. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы, трех приложений и списка условных обозначений. В списке цитируемой литературы 254 наименования.

**В литературном обзоре** рассмотрены основные направления гидрирования  $CO_2$  с образованием различных продуктов и влияние различных добавок на механизмы образования этих продуктов. Анализ имеющихся данных позволил автору сформулировать цель и основные задачи диссертационной работы.



**В главе 2** описаны используемые в работе способы синтеза образцов железосодержащих катализаторов и методы физико-химического исследования структуры и свойств катализаторов, подробно изложены методики проведения каталитических экспериментов, четко обоснованы режимы каталитических исследований на основе моделирования свойств смеси при различных давлениях и температурах. Крайне удачным представляется выбор скорости реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  в качестве параметра для оценки активности катализаторов. Важным достоинством работы является разработка методики проведения кинетических исследований проведения процесса под давлением в микрореакторах с загрузкой катализатора 1,5-2 мг. Следует отметить, что использование различных режимов каталитических исследований позволяет делать надежные выводы на влияние давления на активность и селективность работы железосодержащих катализаторов в гидрировании  $\text{CO}_2$ .

**В главе 3** приведены основные экспериментальные результаты по физико-химическим и каталитическим свойствам синтезированных моно- и биметаллических катализаторов. Учет большого числа факторов, влияющих на свойства железосодержащих катализаторов является несомненной заслугой автора. Результаты исследования влияния природы исходного соединения железа и комплексообразователя, растворителя, используемого для пропиточного раствора, носителя катализатора, содержания железа и промотора, а также способов введения калия и цинка в структуру катализаторов представляют несомненный интерес с точки зрения создания научных основ разработки высокоэффективного катализатора для процесса гидрирования  $\text{CO}_2$  в углеводородные продукты. Установленные основные закономерности протекания гидрирования углекислого газа в широком диапазоне давлений от 1 до 100 атмосфер и температур от 220 до 360 °С на нанесенных железосодержащих катализаторах могут быть использованы для создания эффективной технологии утилизации углекислого газа с одновременным получением углеводородов различного строения.

Наиболее интересными и значимыми для теории и практики гетерогенного катализа результатами диссертационной работы Евдокименко Н.Д., по мнению оппонента, являются следующие:

1. Разработка методики исследования кинетики работы катализатора в микрореакторе с загрузкой образца от 1,5-2 мг;
2. Комплексное исследование закономерностей протекания гидрирования  $\text{CO}_2$  на гетерогенных катализаторах в широком диапазоне условий, в том числе в области состояния реакционной смеси в виде сверхкритического флюида;
3. Установление зависимостей влияния большого количества факторов синтеза железосодержащих катализаторов, таких как носитель, состав, исходное соединение железа и т.д., на их активность и селективность в гидрировании  $\text{CO}_2$ ;
4. Исследование влияния широкого ряда добавок, таких как калий и переходные металлы, в железосодержащие катализаторы, способа их введения и концентрации на свойства этих катализаторов в гидрировании  $\text{CO}_2$ .

Полученные соискателем результаты являются **новыми, оригинальными** и обладают **высокой теоретической и практической значимостью**, поскольку развивают методологию создания новых экономически выгодных железосодержащих катализаторов гидрирования диоксида углерода.

Материал диссертации изложен в 3 статьях, опубликованных в журналах, включенных в международные базы данных Web of Science и Scopus, 1 патента РФ и 10 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.



По диссертации и автореферату диссертации Евдокименко Н.Д. можно сделать следующие замечания:

1. В работе отсутствуют данные по адсорбции водорода и  $\text{CO}_2$ , которые могли бы объяснить различия в каталитической активности образцов катализаторов.
2. Автор приводит результаты исследования железосодержащих катализаторов на большом количестве различных носителей, однако, в работе не обсуждается влияние характеристик носителей, таких как пористость, кислотность и т.д., на каталитические свойства образцов железосодержащих катализаторов.
3. Автором обнаружен интересный факт влияния способа введения калия в структуру катализатора; в зависимости от варианта обработки катализатора между этапами введения компонентов и очередности нанесения калия и железа активность может, как повышаться, так и снижаться. В то же время, практически не обсуждается вопрос о локализации добавок калия и переходных металлов в структуре катализатора.
4. В работе не обосновывается необходимость предварительной активации катализаторов в водороде при высокой температуре.

### **Заключение**

Научно-квалификационная работа Евдокименко Н.Д. представляет собой **завершенное комплексное исследование**. Сделанные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертации и позволяют утверждать, что диссертационная работа Евдокименко Н.Д. по своей актуальности, научной новизне, практической значимости и значительному объему новых экспериментальных результатов полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор,

Евдокименко Николай Дмитриевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Доктор химических наук  
(специальность 02.00.13 - Нефтехимия)  
заведующий кафедрой химии нефти и  
органического катализа химического  
факультета Московского государственного  
университета им. М.В. Ломоносова

Караханов Эдуард Аветисович

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, ст.3

Телефон: +7(903)615-17-76

Адрес электронной почты: [kar@petrol.chem.msu.ru](mailto:kar@petrol.chem.msu.ru)

Декан химического факультета  
Московского государственного  
университета имени М.В. Ломоносова  
чл.-корр. РАН



Калмыков Степан Николаевич