

В диссертационный совет 24.1.092.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

## СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Акопян Аргам Виликович, доктор химических наук, доцент кафедры химии нефти и органического катализа Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Стрекаловой Анны Алексеевны на тему: «Медьсодержащие катализаторы для селективного гидрирования непредельных соединений и сложных эфиров» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152–ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertaczionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте  
Доктор химических наук, доцент кафедры химии нефти и органического катализа Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова



А.В. Акопян

Подпись д.х.н. А.В. Акопян удостоверяю



15 сентября 2023 г.

**Сведения об официальном оппоненте**  
 по диссертации Стрекаловой Анны Алексеевны  
 «Медьсодержащие катализаторы для селективного гидрирования непредельных соединений и сложных эфиров» по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Акопян Аргам Виликович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (1.4.12)
Ученое звание	Без ученого звания
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО МГУ
Ведомственная принадлежность организации	Правительство Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Кафедра химии нефти и органического катализа
Почтовый индекс, адрес организации	119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет
Веб-сайт	<a href="http://www.chem.msu.ru/">http://www.chem.msu.ru/</a>
Телефон	+7-495-939-1227
Адрес электронной почты	arvchem@yandex.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Eseva E. Cobalt-manganese spinel structure catalysts for aerobic oxidative desulfurization // Eseva E., Dunko A.V., Latypova S., Grafov O., Cherednichenko K., Motyakin M.V., Anisimov A.V., <u>Акопян А.</u> // Fuel. – 2024. - № 357. – P. 129689.</li> <li>2. Tarkhanova I.G. Heterogeneous Catalytic Processes of Oxidative Desulfurization with Participation of Ionic Liquids. A Review //</li> </ol>

Tarkhanova I.G., Bryzhin A.A., Anisimov A.V., Akopyan A.V., Karakhanov E.A. // Doklady Chemistry. – 2023. - № 508. – P. 37–55.

3. Polina D. Polikarpova. Combined Heterogeneous Catalyst Based on Titanium Oxide for Highly Efficient Oxidative Desulfurization of Model Fuels / Polina D. Polikarpova, Anna O. Koptelova, Anna V. Vutolkina, Argam V. Akopyan // ACS Omega 2022. - № 7 (51). – P. 48349–48360.
4. Akopyan A.V. Molybdenum-containing catalysts based on porous aromatic frameworks as catalysts of oxidation of sulfur-containing compounds / A. V. Akopyan, E. A. Eseva, M. O. Lukashov, L. A. Kulikov // Petroleum Chemistry. — 2023.
5. Akopyan A.V. High-performance heterogeneous oxidative desulfurization catalyst with brønsted acid sites / A. V. Akopyan, A. O. Shlenova, P. D. Polikarpova, A. V. Vutolkina // Petroleum Chemistry. — 2022. — Vol. 62 (7) — P. 636–642.
6. Akopyan A.V. New type of catalyst for efficient aerobic oxidative desulfurization based on tungsten carbide synthesized by the microwave method / A. V. Akopyan, R. A. Mnatsakanyan, E. A. Eseva et al. // ACS Omega. — 2022. — Vol. 7, no. 14. — P. 11788–11798.
7. Eseva E. A. Heterogeneous catalysts containing an anderson-type polyoxometalate for the aerobic oxidation of sulfur-containing

	<p>compounds / E. A. Eseva, M. O. Lukashov, K. A. Cherednichenko, I. S. Levin, <u>A. V. Akopyan</u> // Industrial and Engineering Chemistry Research. — 2021. — Vol. 60, no. 39. — P. 14154–14165.</p> <p>8. Akopyan A. V. Immobilized multifunctional ionic liquids for highly efficient oxidation of sulfur-containing compounds in model fuels / <u>A. V. Akopyan</u>, A. O. Shlenova, K. A. Cherednichenko, P. D. Polikarpova // Energy and Fuels. — 2021. — Vol. 35, no. 8. — P. 6755–6764.</p> <p>9. Акопян А. В. Катализаторы на основе модифицированного никелем и оксидом алюминия карбида молибдена в гидрировании углеводородов и гидрообессеривании / <u>А. В. Акопян</u>, П. Д. Поликарпова, Э. А. Караханов и др. // Химическая технология. — 2021. — Т. 22, № 6. — С. 267–273.</p> <p>10. Акопян А. В. Гидрирование алкенов на карбидах молибдена и вольфрама / <u>А. В. Акопян</u>, П. Д. Поликарпова, О. И. Форофонтова и др. // Химическая технология. — 2019. — № 7. — С. 305–311.</p>
<p>Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его</p>	<p>Не являюсь</p>

научный руководитель?	
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь

 / Акопян А. В.

Подпись д.х.н. Акопян А. В. удостоверяю

«15» сентября 2023 г.



## ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук А.В. Акопяна на диссертационную работу Стрекаловой Анны Алексеевны на тему «Медьсодержащие катализаторы для селективного гидрирования непредельных соединений и сложных эфиров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ

### **Актуальность темы:**

Рост и развитие промышленного производства продуктов тонкого органического синтеза сопряжено с разработкой новых более эффективных катализаторов, обеспечивающих получение целевых продуктов с минимальным протеканием побочных реакций, которые зачастую являются причиной экологических загрязнений. При этом процессы селективного гидрирования занимают значительную долю в основном и тонком органическом синтезе. В этой связи разработка новых катализаторов для процессов селективного гидрирования – актуальная и практически важная задача. С одной стороны, разработка новых более эффективных каталитических систем позволит расширить спектр получаемых продуктов и более интенсивно вовлекать в переработку возобновляемое биосырье. С другой стороны – разработка новых катализаторов позволит решить экологические проблемы, возникающие в традиционных процессах гидрирования: отходы токсичных катализаторов, содержащих хром, отходы от применения стехиометрических восстановителей. Поэтому важное значение приобретает разработка высокоэффективных катализаторов, которые позволяют с высокой селективностью проводить гидрирование с использованием водорода в качестве восстановителя.

Диссертационная работа Стрекаловой Анны Алексеевны на тему «Медьсодержащие катализаторы для селективного гидрирования непредельных

соединений и сложных эфиров» посвящена разработке новых эффективных медьсодержащих катализаторов. В работе использованы различные подходы к синтезу катализаторов, в том числе биметаллических катализаторов, содержащих дополнительно платину или железо. Большое внимание уделено физико-химическим исследованиям состава и структуры получаемых катализаторов.

**Целью диссертационной работы** является разработка медьсодержащих каталитических систем для процессов селективного гидрирования ацетиленовых соединений до соответствующих алкенов и конверсии сложных эфиров до соответствующих спиртов в мягких условиях проведения процесса.

### **Научная новизна исследования и полученных результатов**

В работе синтезирована линейка новых медьсодержащих катализаторов, в том числе биметаллических катализаторов, содержащих в качестве второго металла платину или железо. Изучен процесс формирования активной фазы на оксидах кремния и алюминия. Предложен новый биметаллический катализатор 1%Pt-1%Cu/SiO<sub>2</sub> для селективного гидрирования фенилацетилена до стирола. Показана зависимость активности катализатора от состояния нанесенных металлов и взаимодействия Cu и Pt в биметаллических частицах.

Разработан новый биметаллический катализатор Fe-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не содержащий благородных металлов и обеспечивающий высокую селективность при гидрировании изопренилацетата до изопренола.

### **Практическая значимость работы**

Практическая ценность работы заключается в возможности использования полученных автором результатов при разработке промышленных катализаторов гидрирования фенилацетилена до стирола, а также селективного гидрирования сложных эфиров до спиртов. Важным достоинством работы является разработка активного биметаллического катализатора, не содержащего в своем составе благородных металлов.

### **Содержание диссертационной работы**

Во введении приводится обоснование актуальности выбранной тематики, описание областей применения медьсодержащих катализаторов, а также основные проблемы, существующие в современных процессах гидрирования непредельных соединений, сложных эфиров и т.д.

В первой главе (обзор и обобщение литературных данных) приводится современное состояние исследований в области селективного гидрирования органических соединений, а также используемых для этого процесса катализаторов. Отдельно рассмотрены методы исследования биметаллических катализаторов.

Во второй главе (экспериментальная часть) даны методики синтеза катализаторов, описаны физико-химические методы их исследования, а также методики проведения каталитических экспериментов.

В третьей главе (результаты и обсуждение) приведены полученные результаты и их обсуждение. В частности, детально исследованы физико-химические свойства полученных различными методами катализаторов. Приведены результаты каталитических экспериментов по исследованию активности и селективности полученных образцов в процессах жидкофазного гидрирования фенилацетилена и диметилэтинилкарбинола, газофазного гидрирования диметиллоксалата до этиленгликоля, а также гидрирования изопренилацетата.

**К наиболее значимым результатам диссертационной работы следует отнести следующие:**

1. Разработаны новые медьсодержащие катализаторы с использованием различных подходов к синтезу, в том числе методами пропитки, прокаливанию и с использованием редокс-метода. С применением комплекса физико-химических методов изучен процесс формирования активной фазы синтезированных медьсодержащих катализаторов. Установлено, что электронное состояние нанесенных металлов зависит от метода синтеза катализатора.



2. Разработан новый катализатор  $1\%Pt-1\%Cu/SiO_2$ , приготовленный методом последовательной пропитки и обеспечивающий высокую селективность образования стирола до 82% при практически полной конверсии фенилацетилена. Изучена возможность регенерации и повторного использования катализатора.

3. Предложен высокоактивный катализатор  $5\%Fe-5\%Cu/\gamma-Al_2O_3$ , не содержащий благородных металлов, для селективного гидрирования диметилэтинилкарбинола, позволяющий за 2,5 часа достигать практически полной конверсии субстрата с высокой селективностью 92%.

**Достоверность и надежность результатов** основывается на применении отработанных методик синтеза катализаторов, детальном изучении их свойств с применением комплекса современных физико-химических методов, в частности рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, термопрограммируемой десорбции водорода и т.д. Высокий уровень полученных результатов подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых журналах.

#### **Замечания и рекомендации по работе:**

В качестве замечаний по выполненной диссертационной работе можно указать следующие:

1. В работе для синтеза катализаторов использовались реактивы высокой степени чистоты, в частности производства Acros Organics. Вместе с тем практический интерес представляет использование для синтеза катализаторов доступных промышленных прекурсоров. Насколько это повлияет на получаемые результаты? Удастся ли сохранить высокую эффективность катализатора при использовании компонентов, производимых в промышленных масштабах?

2. К разделу 3.2 необходимо привести обобщение. Как методика синтеза влияет на основные физико-химические характеристики катализатора внутри одной группы?

3. Автор пишет, что биметаллический катализатор 1%Pt-1%Cu/SiO<sub>2</sub>Red, полученный прямой редокс-реакцией, показал низкую конверсию в реакции, а селективность по стиролу достигла всего 60%. При этом низкая конверсия объясняется тем, что оба металла в этом катализаторе находятся в окисленном состоянии (PtO и CuO). При этом непонятно, были ли попытки дополнительно восстановить активную фазу катализатора, даст ли это эффект?

4. Интерес представляет сравнение синтезированных катализаторов с известными в литературе данными, либо с промышленными катализаторами. В частности, в качестве недостатков промышленных катализаторов автор указывает быструю дезактивацию. Проводили ли сравнение срока службы лабораторного катализатора с аналогами, используемыми в промышленности? При этом зачастую автор проводил только 3 ступени регенерации? А современные катализаторы исследуемых процессов сколько ступеней регенерации выдерживают, согласно литературным данным?

5. Чем обусловлен выбор последовательности пропитки? Что будет с активностью катализатора если проводить одновременную пропитку двумя солями металлов, либо при использовании обратной последовательности пропитки?

6. В таблице 1.1 автор приводит сравнение известных в литературе образцов медьсодержащих катализаторов гидрирования диметилноксала в этиленгликоль, в том числе указывая условия проведения процесса и значения TOF. А какие значения TOF получены для лучшей каталитической системы, синтезированной в работе автором?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Автореферат и опубликованные статьи полностью отражают содержание работы. Непосредственно по теме диссертационной работы опубликованы 7 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных, в том числе 4 публикации в изданиях первого квартала. Диссертационная работа представляет собой завершённую научно-

исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне. Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

На основании проведенного анализа можно заключить, что диссертационная работа Стрекаловой А. А. «Медьсодержащие катализаторы для селективного гидрирования непредельных соединений и сложных эфиров» по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а ее автор **Стрекалова Анна Алексеевна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ.


Официальный оппонент

Акопян Аргам Виликович

Доктор химических наук, доцент кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Контактные данные:

тел.: 7(495)9391227, e-mail: arvchem@yandex.ru.

  
А.В. Акопян  
20.10.2023<sub>2</sub>

Специальность, по которой рецензентом защищена диссертация: 1.4.12 – «Нефтехимия».

Адрес места работы: 119991 Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы д.1,  
стр.3.

Личную подпись   
**ЗАВЕРЯЮ:**   
Нач. отдела делопроизводства  
химического факультета МГУ  
  
**Галустина Т.А.**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», химический факультет, кафедра химии нефти и органического катализа. Тел.: 8-495-939-1227; e-mail: arvchem@yandex.ru

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись доцента, д.х.н. Акопяна А.В. заверяю