

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

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Михаленко Ирина Ивановна, доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Российского университета дружбы народов имени Патриса Лумумбы», даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Картавовой Кристины Евгеньевны на тему: «Раскрытие циклов циклогексана и декалина на гетерогенных родийсодержащих катализаторах: влияние носителя, модифицирующих добавок и способа приготовления» 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-dissertacionnyx-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте
Доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Российского университета дружбы народов имени Патриса Лумумбы

Подпись д.х.н., проф. И.И. Михаленко
удостоверяю
Ученый секретарь Ученого совета РУДН




И.И. Михаленко

д.ист.н. К.П. Курылев

24 октября 2025 г.

Сведения об официальном оппоненте
по диссертации Картавой Кристины Евгеньевны
«Раскрытие циклов циклогексана и декалина на гетерогенных родийсодержащих катализаторах: влияние носителя, модифицирующих добавок и способа приготовления» по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Михаленко Ирина Ивановна
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.03)
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное Государственное Автономное Образовательное Учреждение Высшего Образования "Российский Университет Дружбы Народов Имени Патриса Лумумбы"
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГАОУ ВО РУДН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	кафедра физической и коллоидной химии
Почтовый индекс, адрес организации	117198, город Москва, Миклухо-Маклая ул., д. 6
Веб-сайт	https://www.rudn.ru/
Телефон	+7 (495) 955-08-96
Адрес электронной почты	mikhalenko-ii@rudn.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Zhukova A.I. Ethanol Dehydration Pathways on NASICON-Type $A_{0.33}M_2(PO_4)_3$ ($A=Dy, Y, Yb$ $M=Ti, Zr$) Catalysts: The Role of Hydroxyl Group Proton Mobility in Selectivity Control / Zhukova A.I., Sazonova A.D., Kharlanov A.N., Asabina E.A., Pet'kov V.I., Sedov V.A., Prokhin V.D., Osaulenko

- D.A., Fionov Yu A., Mikhalenko I.I., Fionova E.A., Zhukov D.Yu. // *Catalysts*. – 2025 – № 6 (15). – 1-16
2. Zhukova A.I. CO₂ Reforming of Ethanol over Ni/Al₂O₃-(Zr-Yb)O₂ Catalysts: The Effect of Zr:Al Ratio on Nickel Activity and Carbon Formation / Zhukova A.I., Fionov Yu., Chuklina S., Mikhalenko I.I., Fionov A., Isaikina O., Zhukov D., de Lima Alice Medeiros // *Energy and Fuels*. – 2024. – № 1 (38) – p. 482-498
 3. Zhukova A.I. Enhanced ethanol dehydrogenation over Ni-containing zirconia-alumina catalysts with microwave-assisted synthesis / Zhukova A.I., Chuklina S., Fionov Yu., Vakhrushev N., Sazonova A., Mikhalenko I., Zhukov D., Isaikina O., Fionov A., Il'icheva A. // *Research on Chemical Intermediates*. – 2024. – 50. – p. 1331–1354.
 4. Vakhrushev, N.E. The Effect of Microwave Treatment on the Adsorption Capacity of AlZr(Yb) Oxide Powders / Vakhrushev, N.E., Mikhalenko, I.I., Il'icheva, A.A., Konovalov, A.A. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2023. - № 59 (3). – P. 349–356.
 5. Vakhrushev N. The Activation of Anionic Dye Adsorption After UV Irradiation of Individual and Binary Xerogels of Aluminum and Zirconium Oxides / Vakhrushev N., Mikhalenko I., Podzorova L. // *ChemChemTech* – 2023. – № 6 (66). – p. 61-68.
 6. Chuklina S. Selectivity of Ethanol Conversion on Al/Zr/Ce Mixed Oxides: Dehydration and Dehydrogenation Pathways Based on Surface Acidity Properties / Chuklina, S., Zhukova A., Fionov Y., Kadyko M., Fionov A., Zhukov D., Il'icheva A.,

	Podzorova L., <u>Mikhalenko I.</u> // <i>ChemistrySelect.</i> – 2022. – № 7 (45). 7. Mikhalenko I.I. NASICON Catalysts with Composition $\text{Na}(\text{Cs})_{1-2x}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ for Transformations of Aliphatic Alcohols / Mikhalenko I.I., Pylinina A.I., Knyazeva E.I. // <i>Petroleum Chemistry.</i> – 2020. – № 10 (60). – p. 1176-1183. 8. Kononova E.A. Spectral-Kinetic Analysis of State of Silver Sol Particles During Synthesis in Various Media / Kononova E.A., <u>Mikhalenko I.I.</u>, Yagodovskii V.D. // <i>Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.</i> – 2020. - 56(2). – P. 277–281.
Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
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

 / Михаленко И.И./

Подпись д.х.н., проф. И.И. Михаленко
удостоверяю
Ученый секретарь Ученого совета РУДН

«23» октября 2025 г.



д.ист.н. К. П. Курылев

24 октября 2025 г.

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Картавой Кристины Евгеньевны

**«РАСКРЫТИЕ ЦИКЛОВ ЦИКЛОГЕКСАНА И ДЕКАЛИНА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ
РОДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ,
МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК И СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.14 Кинетика и катализ**

Актуальность темы исследования

Присутствие полициклических углеводородов в моторных топливах нежелательно, так как они снижают ключевые эксплуатационные показатели – цетановое число и низкотемпературные характеристики дизельных топлив для зимних и арктических условий, также они являются источниками образования частиц сажи.

В каталитической переработке тяжелых углеводородных фракций, богатых полициклическими ароматическими и нафтеновыми структурами, полициклические соединения инициируют процессы уплотнения и коксообразования. Этот комплекс проблем может быть частично решен конверсией С₆-циклов в алканы или более легкие моноциклические углеводороды на металл-оксидных катализаторах, активных в деструктивном гидрировании (гидрогенолизе).

В связи с этим тема исследования бесспорно является актуальной, поскольку стратегически связана с улучшением качества тяжелых топливных фракций.

Цель исследования – разработать родий-содержащие катализаторы реакции раскрытия шестичленных циклов углеводородов на примере циклогексана и декалина с комплексным исследованием влияния носителя, модифицирующих добавок, способа нанесения и прекурсора родия.

Научная новизна исследования и практическая значимость работы

Впервые проведено комплексное исследование влияние природы носителя с варьированием состава и количества оксидов-допантов на физико-химические свойства Rh-катализаторов, активность и селективность в реакции раскрытия шестичленных циклов циклогексана и декалина. Из большого числа синтезированных и изученных катализаторов выбраны наиболее эффективные. Предложены

нанесенные катализаторы с оптимальной кислотностью носителя, в частности для гидрогенолиза циклогексана диоксид кремния с добавками оксидов магния и кальция. Наиболее эффективным в реакции с декалином был коммерческий диоксид циркония с наночастицами родия.

Содержание диссертационной работы

Диссертация Картавой Кристины Евгеньевны изложена на 129 страницах, включая список литературы (121 наименование), содержит 58 рисунков и 23 таблиц. Работа построена по традиционному плану и содержит следующие главы: Введение, Обзор литературы, Экспериментальная часть, Результаты и их обсуждение, Результаты и выводы, Список литературы.

В литературном обзоре (глава 2) рассмотрены механизмы реакции раскрытия C_6 -циклов декалина и циклогексана, результаты исследований каталитической активности моно- и бифункциональных катализаторов с благородными нанесенными металлами.

В экспериментальной части (глава 3) автор приводит список реагентов, кратко методики синтеза носителей и Rh-содержащих систем, описывает физико-химические методы исследования носителей и катализаторов. Комплекс физико-химических методов включал метод низкотемпературной адсорбции азота (удельная поверхность, пористость), рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию с микроанализом (СЭМ-РСМА), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), спектроскопию диффузного отражения, ИК-спектроскопию диффузного отражения с Фурье-преобразованием с использованием адсорбции-десорбции зонда CD_3CN для аттестации кислотных центров (БКЦ, ЛКЦ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), термопрограммированное восстановление (ТПВ- H_2).

Соискателем были получены 32 (!) каталитические системы на основе базовых коммерческих носителей SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 .

Оксиды-допанты были Na_2O , CaO , MgO , SiO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , WO_3 .

Серия носителей $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x=0; 0,25, 0,5, 0,75, 1$) была получена темплатным методом с цетилтриметиламмония бромидом $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ в качестве темплата.

Количества CaO -допанта к носителям Al_2O_3 и ZrO_2 варьировали (0,25; 0,5; 0,75; 1%). Также варьировали количество добавки WO_3 (1,3,5 масс.%), получаемой пропиткой ZrO_2 раствором вольфрамата (VI) аммония.

Синтезированные в работе, а также коммерческие носители SiO_2 , Al_2O_3 , Al_2O_3 с добавками CaO и MgO , Al_2O_3 с добавками Na_2O и SiO_2 , ZrO_2 , а также ZrO_2 , допированный оксидами SiO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , WO_3 , пропитывали раствором $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ из расчета, что масса Rh в готовом катализаторе должна составлять 1% от массы всего катализатора.

На поверхность ZrO_2 родий наносили разными методами – пропиткой по влагоемкости, пропиткой избытком раствора $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ по объему, осаждением продуктами гидролиза мочевины, осаждением наночастиц родия из раствора RhCl_3 .

Для проведения каталитической реакции раскрытия цикла циклогексана была собрана проточная каталитическая установка, подобраны условия реакции и детектирования состава реакционной смеси в режиме *on-line* с помощью газового хроматографа Хроматэк Кристалл 5000 с пламенно-ионизационным детектором. Продукты превращения декалина (газообразные, жидкие) анализировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

Результаты работы (глава 4) изложены на 75 стр. с аттестацией синтезированных образцов физико-химическими методами исследования и каталитических испытаний в реакции раскрытия цикла циклогексана и декалина (17 стр.).

Выводы диссертации (глава 5) соответствуют поставленным задачам и согласуются с приведенными экспериментальными данными.

Среди достоинств диссертации отметим следующие: по разделам диссертации имеются выводы, что помогает выделить наиболее важные результаты в каждой серии образцов; хорошо написаны методики синтеза образцов, особое внимание к методике анализа реакционной смеси декалина (стр.37), сводимости к материальному балансу; данные ПЭМ-ВР восстановленных Rh катализаторов до катализа (стр.48-49); влияние оксидной подложки сложного состава на восстанавливаемость родия (стр.56).

Степень достоверности и апробации результатов

Достоверность результатов и обоснованность сделанных выводов обеспечивает применение комплекса современных физико-химических методов исследования полученных образцов по отработанным и новым методам синтеза родиевых нанесенных катализаторов нескольких серий и их детальным анализом. Высокий уровень работы и значимость полученных автором результатов

подтверждается наличием публикаций в журналах, рецензируемых Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК РФ и докладов на международных конференциях.

Замечания и вопросы.

1. В серии SiO_2 (1), Al_2O_3 (2), $\text{CaO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ (3), $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4) нелогичны составы трехкомпонентных носителей. Какое этому есть обоснование? Для них исследовались текстура, кристалличность носителей, но нет данных для Rh-катализаторов.
2. Физико-химические характеристики «работавших» катализаторов отсутствуют. Жаль. Также не проверена стабильность активности наиболее эффективных систем. Данные о воспроизводимости их активности и селективности были бы очень желательны.
3. Оформление. Стр. 50, видна полоса ...250 нм. А она не видна (рис. 4.13); Стр. 66, несоответствие подписи и легенды рисунка 4.21.
4. Роль Бренстедовской кислотности в увеличении селективности по н-гексану (стр. 61) катализаторов $\text{Rh/CaO/MgO/Al}_2\text{O}_3$ «не работает» при высоких температурах? Объяснение блокировкой родия оксидом кальция маловероятно в виду его небольшого количества. Важны ли БКЦ в случае образцов с более простыми по составу носителями (оксиды Zr, Ce, Al)?

Замечания не влияют на высокую оценку работы К. Е. Картавой.

Большой объем полученных результатов дает возможность поиска корреляций «состав-свойства» в будущем.

По теме диссертационной работы опубликованы 4 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных.

Автореферат диссертации и опубликованные автором работы полностью отражают её содержание.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.14 Кинетика и катализ в пунктах 3 и 5.

Заключение

Диссертационная работа по научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред.

от 11.09.2021), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Картавова Кристина Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Михаленко Ирина Ивановна

Доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии
Федерального Государственного Автономного Образовательного Учреждения
Высшего Образования "Российский Университет Дружбы Народов имени Патриса
Лумумбы"

профессор, д.х.н.

10.11.2025



Михаленко Ирина Ивановна

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов
имени Патриса Лумумбы»

117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

тел: 8 (495)-955-0896, +7(926)-315-0617

e-mail: mikhalenko_ii@pfur.ru

Согласна на обработку моих персональных данных

Подпись Михаленко И.И. заверяю

Ученый секретарь Ученого совета

Российского университета дружбы народов имени

Патриса Лумумбы, д.и.н.


К.П. Курылев