

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, 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 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-dissertacionnyix-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.и.н. К.П. Курылев

20 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	Михаленко Ирина Ивановна
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия)
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.,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)	<ol style="list-style-type: none"> 1. 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>Chemistry Select.</i> – 2022. – № 7 (45). 2. 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 /

	<p>Mikhalenko I.I., Pylinina A.I., Knyazeva E.I. // <i>Petroleum Chemistry</i>. – 2020. - № 10 (60). – 1176–1183.</p> <p>3. 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.</p> <p>4. Mikhalenko, I.I. Characteristics of hydrogen sorption/desorption for palladium foil doped by yttrium / <u>Mikhalenko, I.I.</u>, Gorbunov, S.V., Roshan, N.R., Chistov, E.M., Burkhanov, G.S. // <i>Journal of Physics: Conference Series</i>. – 2018. - № 1134(1). – P. 012040</p> <p>5. Vakhrushev, N.E. The Effect of Microwave Treatment on the Adsorption Capacity of AlZr(Yb) Oxide Powders / Vakhrushev, N.E., <u>Mikhalenko, I.I.</u>, Il'icheva, A.A., Konovalov, A.A. // <i>Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces</i>. – 2023. - № 59(3). – P. 349–356.</p> <p>6. Murga, Z.V., Nanocarbon formation in dry reforming of methane over supported Ni. / Murga, Z.V., Mikhalenko, I.I., Eyubova, S., Gasymov, V. // В книге: <i>Advances in synthesis and complexing. Сборник тезисов Пятой Международной научной конференции</i>. В 2-х частях. – 2019. – С. 19.</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</p>	<p>Не являюсь</p>

соискатель ученой степени, его 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

/ Михаленко И.И./

Подпись д.х.н., проф. Михаленко И.И. удостоверяю

Ученый секретарь Ученого совета РУДН,
д.и.н.

« 22 » сентября 2023 г.

К. П. Курылев

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Стрекаловой Анны Алексеевны «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

Диссертация А.А. Стрекаловой посвящена разработке новых методик синтеза нанесенных на оксид кремния и гамма-оксид алюминия моно- и биметаллических медьсодержащих (Pt-Cu, Fe-Cu) катализаторов, их характеристики и исследованию каталитических свойств в жидкофазном селективном гидрировании тройной связи до двойной – фенилацетилена до стирола (1. ФА→С) и диметилэтинилкарбинола до диметилвинилкарбинола (2. ДМЭК→ДМВК) в автоклаве, газофазного гидрирования в проточных условиях диметилноксала до этиленгликоля (3. ДМО→ЭГ) и конверсии изопренилацетата в изопренол (4).

Актуальность темы диссертации очевидна с научной и практической точек зрения, поскольку к биметаллическим системам на основе элементов 1В и VIIIВ групп и раньше и сейчас особый интерес у специалистов в области гетерогенного катализа. Целью данной работы является поиск доступных, активных, селективных, работающих в мягких условиях нанесенных биметаллических катализаторов на основе меди, без благородного металла или с его пониженным содержанием.

Практическая значимость работы. Исследования показали высокую эффективность катализаторов Cu/SiO₂, Cu/Al₂O₃, Pt-Cu/SiO₂, Pt-Cu/Al₂O₃, Fe-Cu/SiO₂, Fe-Cu/Al₂O₃ в реакциях получения стирола (1) и изопренола (4). В образовании стирола наибольшая селективность у образца 1%Pt-1%Cu/SiO₂, что связано с взаимодействием Cu⁺² и Pt⁰, Pt⁺² (научная новизна). Автор не уточняет характер взаимодействия, возможно это наночастицы сплава или кластеры Pt_xCu_y. В образовании изопренола в мягких условиях (2 МПа, 170 °С) с селективностью 82% лучший катализатор 5%Fe-5%Cu/Al₂O₃, полученный

последовательной пропиткой с прокаливанием (рис.3.18, с.93). Не отмечен в практической значимости и вывод 4, в котором указаны более высокие показатели конверсии ДМО и селективности по этиленгликолю у бинарных катализаторов Pt-Cu/SiO₂ (данные в табл.3.7 на стр.89).

Научная новизна работы в диссертации и в автореферате отражена очень скромно, несмотря на имеющиеся интересные факты о зарядовом состоянии элементов активной фазы (спектры ТПВ-H₂ на стр.78), влиянии природы носителя (спектры ИКСДО-CO на стр.82 для инертного SiO₂ и кислотного Al₂O₃), обогащении поверхности катализатора Pt-Cu/SiO₂ платиной (РФЭ-спектры, стр. 73-74). Можно выделить и синергетический эффект в гидрировании диметилэтинилкарбинола с катализатором 5%Fe-5%Cu/Al₂O₃, который объяснен взаимодействием железа Fe₂O₃ с медью Cu^{+δ} (вывод 3).

Соискатель А. А. Стрекалова синтезировала и исследовала 24 системы с коммерческими носителями SiO₂ и γ-Al₂O₃. Две серии катализаторов включали 19 образцов, полученных пропиткой носителя (Cu/SiO₂, Cu/Al₂O₃ с 1 и 5% Cu, Fe/SiO₂, Fe/Al₂O₃ с 0.5, 1,5% Fe, 1%Pt/SiO₂ и Fe-Cu состава 1-1, 5-5 % соответственно и Pt-Cu с 1-1 и 1-5%), и 4 образца (Cu/SiO₂, Fe-Cu/SiO₂ с содержанием меди 1 и 5% в монокомпонентных и 0.5-5% и 5-5% в бинарных системах Fe-Cu), которые были получены методом осаждения с мочевиной. Образец 1%Pt-1%Cu/SiO₂ был приготовлен и редокс-методом. Прекурсорами меди, железа являлись соли-нитраты, а платины H₂PtCl₆. После синтеза образцы подвергали высушиванию и прокаливанию на воздухе при 300°C без или с последующим восстановлением в H₂ при 300°C. Автор кратко и четко изложила методики синтеза, термических обработок, включила их в обозначение образцов (стр.51-57).

Тестирование каталитической активности в перечисленных процессах проводилось при одной температуре, она не превышала 170°C. Длительность реакций в автоклаве фирмы «Parr» с пробоотборником составляла 5-6 часов. Состав реакционной смеси анализировали на газо-жидкостном хроматографе «Хроматэк-Кристалл-5000», используя внутренний стандарт.

Для исходных катализаторов проводилась характеристика объектов методами температурно-программированного восстановления (ТПВ-Н₂), рентгенофазового анализа (РФА) инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (ИКСДО-СО), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Диссертация Стрекаловой А.А. изложена на 116 страницах, включая список литературы (193 наименования), 28 рисунков и 22 таблицы, состоит из введения, 3-х глав, выводов, списка литературы и списка сокращений и условных обозначений. Структура рукописи диссертации традиционная – литературный обзор (глава 1), экспериментальная часть (глава 2), результаты и их обсуждение (глава 3). В главе 3 четыре подраздела: 3.1 включает список катализаторов, 3.2 – физико-химические свойства катализаторов, 3.3 – результаты каталитических опытов для реакций гидрирования ФА, ДМЭК, ДМО и конверсии изопренилацета.

Достоверность результатов и обоснованность сделанных выводов обеспечивает применение комплекса современных методов исследования свойств и активности Cu-содержащих катализаторов с обсуждением и привлечением данных литературы, а также апробацией результатов (7 статей в высокорейтинговых журналах, Патент РФ, тезисы конференций).

Соискатель участвовала в качестве исполнителя в Гранте Президента РФ для поддержки молодых ученых.

Научно-квалификационная работа А.А. Стрекаловой содержит ряд решений получения селективных биметаллических нанесенных катализаторов жидкофазного гидрирования ацетиленовых соединений до соответствующих алкенов и конверсии изопренилацетата в изопренол.

Диссертация обладает внутренним единством, в ней представлены новые научные результаты, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в разработку селективных катализаторов для четырех процессов, имеющих практическое значение.

Автореферат отражает содержание диссертации.

Диссертация А.А. Стрекаловой соответствует п.3, п.5 паспорта научной специальности 1.4.14. «Кинетика и катализ».

Работа выполнена на высоком уровне, оставляет хорошее впечатление, которое связано с широким списком синтезированных и изученных объектов, методами их аттестации, аккуратным оформлением полученных результатов. Текст рукописи построен логично, написан лаконично и легко читается.

Имеются некоторые пожелания по оформлению, вопросы по методике и замечания общего характера:

1. Таблице 3.1 было бы целесообразно указать обозначение катализатора, а отдельным столбцом реакции (их четыре), в которых образец использовался. В тексте диссертации нет таблицы 4 из автореферата.
2. Оппонент не нашел в диссертации сравнение активности одного и того же катализатора разных реакциях. Отдельно этот момент не отмечен.
3. При отборе пробы из автоклава она может содержать частицы катализатора, проводилось ли центрифугирование перед анализом?
4. Странно, что поверхность обогащена платиной, а не более летучей медью.
5. После катализа характеристики нанесенной фазы изменяются, данных по исследованию свойств «отработанного» катализатора, к сожалению, нет.

Указанные замечания не снижают значимости полученных соискателем результатов и выводов диссертационного исследования, представляющего законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится ряд решений в части методики синтеза новых катализаторов для селективного жидкофазного гидрирования в мягких условиях.

Заключение. Учитывая актуальность, объем и достоверность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость результатов, считаю, что диссертационная работа Стрекаловой Анны Алексеевны ««Медьсодержащие катализаторы для селективного гидрирования непредельных соединений и сложных эфиров» удовлетворяет всем требованиям, установленным п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (с изменениями № 335 от 21.04.2016, № 748 от 02.08.2016, № 650 от

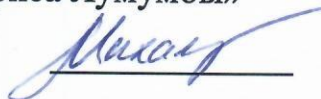
29.05.2017, № 1024 от 28.08.2017, № 1168 от 01.10.2018), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор, Стрекалова Анна Алексеевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент:

Михаленко Ирина Ивановна

Профессор кафедры физической и коллоидной химии,
факультета физико-математических и естественных наук
Федерального государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования «Российский университет
дружбы народов имени Патриса Лумумбы»

профессор, д.х.н.



Михаленко Ирина Ивановна

24.10.2013

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: mikhailenko_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