

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

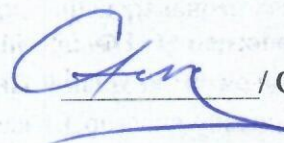
Я, **Стыценко Валентин Дмитриевич**, доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», 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», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — Кинетика и катализ (химические науки) 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 Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

 / Стыценко В.Д..

Подпись д.х.н., проф. Стыценко В.Д. удостоверяю
Ученый секретарь РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

 профессор, д.х.н. Глебова Е. В.



30 октября 2025 г.

Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Картавой Кристины Евгеньевны на тему: «Раскрытие циклов циклогексана и декалина на гетерогенных родийсодержащих катализаторах: влияние носителя, модифицирующих добавок и способа приготовления», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — Кинетика и катализ (химические науки).

Фамилия, имя, отчество	Стыценко Валентин Дмитриевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	д.х.н., 02.00.13 - Нефтехимия
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Губкинский университет
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Кафедра физической и коллоидной химии
Почтовый индекс, адрес организации	119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 65, корп. 1
Веб-сайт	https://www.gubkin.ru/
Телефон	
Адрес электронной почты	vds41@mail.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Aleksandr Glotov, Andrei Novikov, Anna Stavitskaya, Vladimir Nedolivko, Dmitry Kopitsyn, Alexandra Kuchierskaya, Evgenii Ivanov, Valentine Stytsenko, Vladimir Vinokurov, and Yuri Lvov. Nanoreactors based on hydrophobized tubular aluminosilicates decorated with ruthenium: highly active and stable catalysts for aromatics hydrogenation. <i>Catalysis Today</i>, 2020. 2. Aleksandr Glotov, Anna Vutolkina, Aleksey Pimerzin, Vladimir Nedolivko, Gleb Zasypalov, Valentine Stytsenko, Eduard Karakhanov, and Vladimir Vinokurov. Ruthenium catalysts templated on mesoporous mcm-41 type silica and natural clay nanotubes for hydrogenation of benzene to cyclohexane. <i>Catalysts</i>, 10(5):537, 2020

3. Dmitry Melnikov, Marina Reshetina, Andrei Novikov, Kirill Cherednichenko, Anna Stavitskaya, Valentine Stytsenko, Vladimir Vinokurov, Wei Huang, and Aleksandr Glotov. Strategies for palladium nanoparticles formation on halloysite nanotubes and their performance in acetylene semi-hydrogenation. *Applied Clay Science*, 232:106763, 2023.
4. Dmitry Melnikov, Valentine Stytsenko, Elena Saveleva, Mikhail Kotelev, Valentina Lyubimenko, Evgenii Ivanov, Aleksandr Glotov, and Vladimir Vinokurov. Selective hydrogenation of acetylene over Pd-Mn/Al₂O₃ catalysts. *Catalysts*, 10(6):624, 2020
5. Valentine D. Stytsenko, Dmitry P. Melnikov, Aleksandr P. Glotov, and Vladimir A. Vinokurov. Kinetic regularities and mechanism of acetylene hydrogenation over PdMn catalyst. *MOLECULAR CATALYSIS*, 533:112750, 2022.
6. Gleb Zasypalov, Vladimir Klimovsky, Egor Abramov, Anna Vutolkina, Ekaterina Mustakimova, Sergey Verevkin, Valentin Stytsenko and Aleksandr Glotov. Hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds over Ni- and Pt-catalysts supported on hydrophobized halloysite nanotubes. *Sustainable Energy and Fuels*, 8, 3976-3993, 2024.
7. G.A. Kireev, N.R. Demikhova, Maria Rubtsova, Ekaterina Smirnova, M.V. Reshetina, V.D. Stytsenko, V. A. Vinokurov, A.P. Glotov. Synthesis and application of Pt-containing catalysts based on mordenite zeolite and natural halloysite nanotubes in the gas-phase isomerization of C-8 aromatic fraction. *Chemical Engineering Journal*, 476:146597, 2023.
8. Aljajan Yamen, Stytsenko Valentin, Rubtsova Maria, Glotov Aleksandr.. Hydroisomerization Catalysts for High-Quality Diesel Fuel Production. *Catalysts*, 476:146597, 2023.
9. Mazurova Kristina, Miyassarova Albina, Eliseev Oleg, Stytsenko Valentin, Glotov, Aleksandr. Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts for Selective Production of Diesel Fraction. *Catalysts*, 476:146597, 2023.
10. G. O. Zasypalov, V. A. Klimovsky, E. S. Abramov, E. E. Brindukova, V. D. Stytsenko, and A. P. Glotov. Hydrotreating of lignocellulosic bio-oil (a review). *Petroleum Chemistry*, 63(10):1143–1169, 2023.
11. Argam Akopyan, Polina Polikarpova, Anna Vutolkina, Kirill Cherednichenko, Valentine Stytsenko, and Aleksandr Glotov. Natural clay nanotube supported Mo and W catalysts for

	exhaustive oxidative desulfurization of model fuels. <i>Pure and Applied Chemistry</i>, 93(2):231–241, 2021. 12. Aljajan, Yamen, Stytsenko, Valentin, Rubtsova Maria, Glotov Aleksandr. ZSM-48 zeolite catalysts for hydroisomerization of linear paraffins, diesel and sustainable aviation fuels production: synthesis, characterization, and application. <i>Catalysis Reviews - Science and Engineering</i> 2025.
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

Доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»



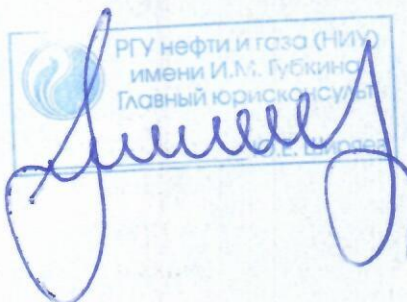
/ Стыценко В.Д.

Подпись д.х.н., проф. Стыценко В.Д. удостоверяю
Ученый секретарь РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина



профессор, д.х.н.
Глебова Е. В.

«30» 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

В настоящее время, вслед за ужесточением экологических стандартов для моторных топлив (по Еуро 6), повысились требования к дизельному топливу по ГОСТ 32511-2013. Например, цетановое число (ЦЧ) должно быть выше 51 п., а содержание полиароматических и ароматических углеводородов в дизтопливе не должно превышать 8 и 40% об. При увеличении глубины переработки нефти в товарное дизельное топливо вовлекается все больший объем дизельной фракции, полученной в процессах каталитического крекинга и висбрекинга. Эти фракции содержат значительное количество ароматических и нафтеновых углеводородов, цетановое число которых находится в диапазоне от 0 (метилнафталин) до 42 п. (метилдекалин). Поэтому в последние годы активно разрабатываются и внедряются процессы, направленные на глубокое гидропревращение ароматических соединений дизельной фракции, а также и других средних дистиллятов для повышения качества товарных продуктов.

Можно ожидать, что при более глубоком превращении шестичленных циклов нафтеновых углеводородов с образованием алкилциклогексанов и n-парафинов значения цетановых чисел продуктов будут повышаться. Например, при раскрытии одного кольца в декалине (ЦЧ= 36) могут образоваться бутилциклогексан (ЦЧ= 47) и диэтилциклогексан (ЦЧ= 39), а при полном раскрытии колец образуются n-декан (ЦЧ= 77), 2-метилнонан (ЦЧ= 54) и др. алканы.

Наиболее целесообразным представляется проведение раскрытия нафтенового цикла в присутствии соответствующего твердого катализатора на основе переходных металлов VIII группы, обладающих активностью в реакциях гидрогенолиза, таких как: Pt, Ir, Pd, Ru на носителях. Родийсодержащие катализаторы мало изучены [35].

Сохранение высокой селективности по продуктам раскрытия цикла C_nH_{2n} нафтенов является сложной задачей, поскольку как интермедиаты, так и алкановые продукты легко подвергаются дальнейшему гидрогенолизу и крекингу с образованием низших алканов C_1-C_{n-x} .

Рассматриваемая работа направлена на получение и детальное исследование нанесенных родийсодержащих катализаторов, с использованием физико-химических свойств, а также определение каталитической активности и селективности в реакции раскрытия шестичленных колец циклогексана и декалина в атмосфере водорода.

В связи с изложенным диссертационная работа Картавой К.Е. является актуальной в научном и прикладном аспекте.

Цель и задачи работы

Целью работы являлась разработка твердых родийсодержащих катализаторов и исследование влияния свойств носителя, модифицирующих добавок и способа их приготовления на активность в реакции раскрытия шестичленных циклов циклических углеводородов на примере циклогексана и декалина. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- 1) Синтез родийсодержащих катализаторов с использованием различных носителей, модифицирующих добавок, методов приготовления и прекурсоров родия;
- 2) Исследование состава и строения полученных материалов рядом физико-химических методов анализа - РФЭС, СЭМ-РСМА, РФА, ПЭМ, ТПВ-Н₂, ИК спектроскопия диффузного отражения (DRIFT), низкотемпературная адсорбция азота;
- 3) Изучение каталитической активности и селективности полученных катализаторов в реакциях раскрытия шестичленных циклов циклогексана и декалина.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа изложена на 129 страницах, включая 58 рисунков, 22 таблицы. Библиографический список состоит из 121 наименований. Диссертация содержит: введение, обзор литературы, экспериментальную часть, описание результатов и их обсуждение, выводы и список литературы.

Во **введении** приведено обоснование актуальности темы, определены цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

1. Оптимальный оксидный носитель, используемый для получения родийсодержащего катализатора, предназначенного для раскрытия С₆-циклов нафенов, должен содержать Льюисовские и Бренстедовские кислотные центры.
2. Оптимальным способом получения родиевых катализаторов для реакции раскрытия шестичленных циклов в циклических углеводородах является осаждение на кислотный носитель наночастиц родия из соответствующего раствора.

3. Использование оксида титана в качестве модифицирующей добавки к оксиду циркония, выступающему как основной носитель родиевого катализатора, позволяет существенно повысить селективность реакции раскрытия цикла в циклогексане по целевому продукту н-гексану.

В обзоре литературы описано современное состояние исследований каталитической реакции раскрытия С6-колец циклических углеводородов для повышения цетанового числа. Рассмотрен механизм реакции раскрытия С6-циклов декалина и циклогексана. Обсуждается влияние состава и свойств катализатора на его активность в реакции раскрытия С6 цикла. Описаны реакции раскрытия С6-цикла на монометаллических, биметаллических и полиметаллических каталитических системах. Приведены результаты термодинамического анализа для раскрытия нафтеновых колец в циклогексане и декалине. Сделан вывод о корреляции конверсии декалина и выхода продуктов раскрытия циклов с Бренстедовской кислотностью.

На основании литературных данных уточнены цель и задачи научного исследования.

В экспериментальной части приведен перечень использованных реагентов, методики приготовления носителей и катализаторов (всего 20 образцов). Описаны методы и приборы, использованные для характеристики физико-химических свойств полученных катализаторов.

В качестве замечаний следует отметить следующее:

- 1) Хотя в тексте (с. 31) написано, что «температуру восстановления определяли на основе ТПВ-Н₂ (рис. 3.1), из рисунка видно, что принятая температура восстановления 450°С неоправданно высока, достаточно было бы 300°С.
- 2) На с. 33 и 34 указано «с) нанесение наночастиц родия, полученных смешением RhCl₃ с водой, и добавлением PVP. В качестве восстановителя использовали боргидрид натрия». Возникает вопрос, а в пунктах а) и б) наночастицы родия не получают?

Результаты и их обсуждение изложены в 4й главе диссертации.

Материал главы разделен на 7 разделов, в которых обсуждаются результаты влияния различных факторов на каталитическую активность родиевых катализаторов. В разделе 4.1 фактором является природа носителя. В 4.2 - влияние добавок кальция на каталитическую активность катализаторов на основе Al₂O₃ и ZrO₂. В 4.3. Описано влияние соотношения церия и циркония на активность катализаторов Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂. В разделе 4.4.- влияние промотирующих добавок на свойства носителя на основе оксида циркония. В 4.5-фактором

являются добавки оксида вольфрама WO_3 . В 4.6. Описано влияние способа нанесения родия на носитель ZrO_2 на свойства катализатора Rh/ZrO_2 . В разделах 4.1- 4.6 полученные катализаторы протестированы в реакции раскрытия цикла циклогексана, и в разделе 4.7. Рассмотрено влияние прекурсора родия на раскрытие цикла декалина.

Следует отметить, что все катализаторы и носители тщательно охарактеризованы с использованием комплекса современных физико-химических методов. Это изотермы адсорбции-десорбции азота с использованием методов БЭТ, БДХ и t-графика. Микрофотографии СЭМ и ЭДС спектры были получены с помощью электронного микроскопа с энергодисперсионным спектрометром. ИК-Фурье спектры диффузного отражения с использованием молекулы-зонда CD_3CN . Температурно-программируемое восстановления водородом, рентгенофазовый анализ и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Более того, 17 катализаторов протестированы при 275-350°C и $P=4$ МПа в реакции раскрытия цикла циклогексана, и 3 образца - в раскрытии цикла декалина при 370°C и $P=4-12$ МПа.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, их достоверность

Научные положения, выводы и рекомендации, изложенные в рецензируемой диссертации, обеспечиваются анализом российской и зарубежной научно-технической литературы, а также выбором и использованием семи современных физико-химических методов исследования. Достоверность экспериментальных данных обусловлена воспроизводимостью полученных результатов.

Основные результаты диссертационной работы прошли апробацию при участии в трех международных конференциях, результаты также опубликованы в четырех рецензируемых журналах, рекомендованных Минобрнауки РФ и индексируемых Web of Science, Scopus и РИНЦ.

Научная новизна и практическая значимость работы

Автор работы - Картавова К.Е. получила ряд принципиально новых результатов.

Впервые проведено комплексное исследование влияния оксидного носителя на физико-химические свойства родиевых катализаторов, а также на их активность и селективность в реакции раскрытия шестичленных циклов в циклических углеводородах на катализаторах с различными носителями с варьированием их составов как в качественном, так и в количественном отношении.

Предложены высокоэффективные гетерогенные катализаторы на основе родия с оптимальной кислотностью оксидного носителя, в частности, с использованием коммерческого носителя на основе диоксида кремния с добавками оксидов магния и кальция.

Показано, что наиболее эффективным способом приготовления родийсодержащих катализаторов является осаждение наночастиц металлического Rh на оксидный носитель. Проведены испытания полученных в работе катализаторов в реакции раскрытия шестичленного цикла в бициклическом нафтене декалине.

Результаты, полученные в работе Картавой К.Е., могут быть рекомендованы для использования в научных организациях, разрабатывающих новые катализаторы: Институте катализа СО РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Институтах органической химии им. Н.Д. Зелинского и нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Полученные результаты могут быть использованы промышленными предприятиями для оптимального использования в качестве компонентов дизельного топлива.

Замечания и вопросы по работе

- 1) В работе не проанализирована область протекания реакции при $P=4-12$ МПа и $T=275-370^\circ\text{C}$. Можно предполагать, что превращение циклогексана при T выше 300°C протекает в диффузионной области. На это указывают данные слабой зависимости конверсии от температуры для катализатора Rh/ZrO₂ - 58% и 59% при 325 и 350 $^\circ\text{C}$, соответственно.
- 2) В разделах 4.2-4.6 ни в таблицах, ни в рисунках не указана массовая скорость подачи циклогексана, что не позволяет оценить скорость процесса раскрытия кольца циклогексана.
- 3) На с.59 написано, что образец Rh/SiO₂ и обладает наименьшей способностью к восстановлению, но из рис. 4.16 видно, что этот образец легко восстанавливается при 43 $^\circ\text{C}$.
- 4) Вывод на с. 61 о том, что добавка кальция заметно увеличивает конверсию циклогексана, справедлив только до 0,5%, так как с увеличением содержания Са > 0,5%, конверсия циклогексана снижается, как видно из табл. 4.7.
- 5) Не ясно, почему катализатор Rh/ZrO₂, обеспечивающий наиболее высокий выход н-гексана из модельного циклогексана, не использован в процессе превращения декалина в алкилнафтоновые и парафиновые углеводороды, представляющем практический интерес.
- 6) В работе не выяснена возможность непрерывной работы каталитических материалов, что важно для практического применения разработанных автором катализаторов.

Опечатки и неудачные выражения в диссертации немногочисленны.

Отметим, например, что в названии термин «гетерогенных» ... катализаторах следовало бы заменить на «твердых» ... катализаторах.

На с. 9 написано, что «Rh как активный металл широко используется... за счет его высокой селективности и приемлемой себестоимости». Это не так, поскольку даже в ряду благородных металлов родий почти в 2 раза дороже золота и в 5 раз дороже Pt и Pd.

Заключение

Приведенные замечания не снижают научный уровень, практическую ценность рецензируемой диссертации и общее благоприятное впечатление от рассматриваемой работы. Диссертация написана грамотным языком, характерным для научно-технических работ. Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертации. **В рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи** – выявлено влияние природы носителя на формирование и функционирование активной фазы на основе родия в процессе гидроконверсии нафтеных углеводородов в парафиновые, что **имеет значение для развития** каталитического гидропревращения ароматических и нафтеных углеводородов дизельной фракции.

Актуальность темы, степень обоснованности выводов и научных положений работы, достоверность и новизна результатов позволяют заключить, что диссертация Картавой К.Е. является законченной научно квалификационной работой, имеющей важное практическое и теоретическое значение для разработки катализаторов раскрытия нафтен с образованием алканов с целью улучшения качества дизельных топлив. Работа отвечает всем требованиям пп. 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 заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14- Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:
доктор химических наук, профессор
10 ноября 2025 г.



Стыценко В.Д.



Сведения о составителе Отзыва:

Стыщенко Валентин Дмитриевич, доктор химических наук, профессор.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», профессор кафедры физической и коллоидной химии.

19991, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1,

телефон **8(916)527-2326**, адрес электронной почты **vds41@mail.ru**