

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук
аттестационное дело № 20/22
решение диссертационного совета
от 17 ноября 2022 года, протокол № 7

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Раткевич Екатерине Алексеевне, представившей диссертационную работу на тему «Магнитный катализатор для конверсии растительных полисахаридов в полиолы» по научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Принята к защите «06» октября 2022 г., протокол № 6 диссертационным советом РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 18 человек приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 534А от «30» декабря 2021 г.

Соискатель Раткевич Екатерина Алексеевна, «26» ноября 1990 года рождения, в 2014 году окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тверской государственный технический университет», диплом магистра (с отличием) серия 106905 номер 0000966.

В 2019 году окончила обучение по программе подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», диплом серия 106904 номер 0001652.

Диссертация выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета.

Научный руководитель: доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета Манаенков Олег Викторович.

Официальные оппоненты:

доцент, доктор химических наук, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов» Чередниченко Александр Генрихович

доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» Голубина Елена Владимировна

дали **положительные** отзывы.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»" (ИК СО РАН)

дала **положительный** отзыв.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 20 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 6 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных, и в 4 публикациях в рецензируемых изданиях.

Все работы общим объемом 68 страниц опубликованы в соавторстве. Личный вклад соискателя составляет не менее 70% и состоит в формулировании задач, анализе литературы, выборе методов и планировании исследования, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций.

Материалы диссертации апробированы в виде 9 докладов на всероссийских и международных конференциях. Монографий и депонированных рукописей не имеет. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. O.V. Manaenkov, V.G. Matveeva, P.V. Sinitzyna, E.A. Ratkevich, O.V. Kislitsa, V.Yu. Doluda, E.M. Sulman, A.I. Sidorov, J.J. Mann, Y. Losovyj, L.M. Bronstein. Magnetically Recoverable Catalysts for Cellulose Conversion into Glycols // CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS. 2016. V. 52. P. 637–642.
2. O.V. Manaenkov, E.A. Ratkevich, O.V. Kislitsa, B. Lawson, D.G. Morgan, A.A. Stepacheva, L.M. Bronstein. Magnetically recoverable catalysts for the conversion of inulin to mannitol // Energy. 2018. Iss. 154. P. 1–6.
3. О.В. Манаенков, О.В. Кислица, Е.А. Раткевич, М.Г. Сульман Магнитоотделяемый полимерный катализатор для гидрогенолиза целлюлозы // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 59–63.
4. О.В. Манаенков, Ю.Ю. Косивцов, О.В. Кислица, Е.А. Раткевич., В.Г. Матвеева. Кинетика гидрогенолиза глюкозы в присутствии магнитоотделяемого полимерного катализатора // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2021. № 4 (46). С. 37–48.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов, *все положительные*. В отзывах указывается, что представленная работа выполнена с применением современных методов исследования, характеризуется высоким научным и техническим уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук.

1. Отзыв доктора химических наук, профессора, заведующего лабораторией химии природного органического сырья Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения «Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» **Кузнецова Бориса Николаевича**.

Автор отзыва отмечает, что в последние годы возрос интерес к использованию возобновляемого растительного сырья для получения ценных химических продуктов. В подобных процессах применяются твёрдые катализаторы, которые трудно отделять от реакционной массы. Подобная проблема может быть эффективно решена путём применения катализатора с магнитными свойствами. Поэтому тема настоящей диссертационной работы, посвящённая созданию рутений содержащих катализаторов нового типа, обладающих магнитными свойствами, а также разработка научных основ конверсии целлюлозы и инулина в ценные полиолы с использованием нового катализатора является весьма актуальной. Научная новизна и практическая значимость работы заключается в осуществлении синтеза и исследовании магнитных катализаторов, содержащих рутений и наночастицы оксида железа на мезопористом оксиде кремния, а также определении оптимальных условий каталитических процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина до полиолов. К достоинствам работы можно отнести то, что синтезированный катализатор легко отделяется от реакционной массы и сохраняет стабильность при длительном использовании. Содержание автореферата соответствует специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Отзыв содержит **3 замечания**:

- 1) В диссертации имеется четвёртая глава «Обоснование технологической схемы оборудование», но в автореферате она не описана.
- 2) Отсутствуют сведения о количестве железа в рутениевых катализаторах.
- 3) Следовало бы кратко обобщить результаты математического моделирования процессов.

2. Отзыв кандидата химических наук, доцента, руководителя испытательного центра АО «Научно-исследовательского института синтетического волокна с экспериментальным заводом» (АО «ВНИИСВ») **Самсоновой Татьяны Ивановны**.

Автор отзыва отмечает актуальность диссертационной работы, связанной с развитием методов синтеза и исследования магнитоотделяемых катализаторов процессов гидрирования, а также решением важной технической проблемы – разработки новых эффективных способов

синтеза полиолов из дешёвых возобновляемых источников сырья. Преимуществом разрабатываемых катализаторов является возможность эффективного их отделения от реакционной среды. Соискателем разработан синтез и проведено комплексное исследование рутений-содержащих катализаторов гидрирования на основе мезопористого диоксида кремния с иммобилизованными наночастицами магнетита ($\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$). Впервые изучена кинетика каталитической конверсии целлюлозы в этилен- и пропиленгликоль, а также инулина в маннит. Для трактовки экспериментальных данных привлечены современные физико-химические методы изучения катализаторов и субстратов. Цели работы успешно достигнуты: соискателем предложена методика синтеза катализатора с заданными свойствами, определены общие закономерности каталитического гидрирования моносахаридов, предложена математическая модель гидрогенолиза глюкозы и фруктозы в присутствии магнитоотделяемого катализатора. Достоинством работы является практическая значимость, заключающаяся в разработке основ технологии гидрогенолиза целлюлозы до гликолей (ЭГ и ПГ) и гидролитического гидрирования инулина с получением маннита при использовании Ru-содержащих магнитных катализаторов, позволяющие в 2 раза повысить выход гликолей по сравнению с использованием промышленного катализатора, а по манниту повысить выход до 44,3%. Результаты работы могут быть использованы в дальнейшем для создания эффективных технологий конверсии растительной биомассы в ценные продукты

Отзыв содержит **1 замечание**:

1) По какому критерию был выбран носитель для разработанного Ru-содержащего магнитного катализатора, и было ли исследовано влияние на его каталитические свойства носителей другого типа, отличных от мезопористого диоксида кремния?

3. Отзыв кандидата химических наук, старшего научного сотрудника ФГБУН «Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук» (ИОХ РАН) **Ткаченко Ольги Петровны**.

Автор отзыва отмечает, что сегодня актуальной является разработка и совершенствование эффективных высокоселективных катализаторов гидрирования растительной биомассы. Научная новизна работы состоит в использовании магнитного рутенийсодержащего катализатора на мезопористом диоксиде кремния для гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина. Теоретическая значимость состоит в разработке методики синтеза и физико-химическом исследовании нового катализатора. Практическая значимость работы заключается в установлении оптимальных условий конверсии полисахаридов, позволяющих обеспечить высокую селективность по полиолам не менее 40%. Отмечается промотирующий эффект при введении в катализатор гидроксида кальция, а также показано наличие каталитических свойств магнитных частиц подложки, увеличивающих селективность по гликолям.

Отзыв содержит **1 замечание**:

1) В формулах (4, 5) не стыкуются выбранные условные обозначения: частота оборотов катализатора (TOF), $A^{\text{кат}}_k$, A^{Ru}_k в самих формулах. Кроме того, не указано количество рутения, взятого в расчёт в формуле 5: поверхностное, объёмное или заданное при приготовлении (Таблица 1).

4. Отзыв доктора химических наук, заведующей лабораторией макромолекулярной химии ФГБУН «Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» (ИНЭОС РАН) **Шифриной Зинаиды Борисовны**.

Автор отзыва отмечает, что разработка новых способов синтеза полиолов из альтернативного нефтяным источникам сырья представляет научный интерес. Настоящая диссертационная работа посвящена вопросам разработки новых гетерогенных рутенийсодержащих катализаторов с магнитными свойствами для получения полиолов путём гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина. В результате была разработана методика синтеза катализатора, отвечающая теоретически обоснованным и спрогнозированным свойствам, эффективным в процессе каталитической конверсии растительных полисахаридов. Соискателем проведены кинетические исследования, физико-химические исследования магнитоотделяемых катализаторов, определены и оптимизированы

условия реакций, обеспечивающих максимальный выход целевых продуктов. Результатом работы является также разработка основ технологии гидрогенолиза целлюлозы до гликолей и гидролитического гидрирования инулина до маннита с использованием новой каталитической системы. Отмечается, что работа обладает научной новизной и практической значимостью. Автореферат хорошо структурирован, выполненные работы изложены ясным, грамотным языком.

Отзыв содержит **1 замечание**:

1) Математические модели процессов гидрогенолиза сахаров до гликолей, предложенные автором диссертационной работы, предполагают отсутствие адсорбционных взаимодействий в системе. Было ли это подтверждено экспериментально?

5. Отзыв доктора химических наук, профессора, профессора кафедры Общая и физическая химия ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» **Кошеля Георгия Николаевича**.

Автор отзыва отмечает, что многоатомные спирты являются ценным сырьём для ряда отраслей современной промышленности. При этом основные способы их получения подразумевают использование ценного или невозобновляемого сырья. Практическая значимость работы состоит в получении этилен-, пропиленгликоля и маннита из растительных непищевых полисахаридов с выходом до 40%. Научная новизна заключается в использовании рутениевого катализатора с магнитными свойствами для гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина. Соискателем установлены основные закономерности процесса гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина, обеспечивающие максимальный выход целевых продуктов.

Отзыв содержит **3 замечания**:

1) Отсутствует информация о методике проведения экспериментов и условиях оптимизации изучаемых реакций.

2) Проиригнорированы вопросы адсорбционных явлений: не ясно, в какой области (кинетической или диффузионной) протекают гидролитические реакции.

3) Нет указаний на то, были ли выделены целевые продукты реакции, и каково их качество.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой компетентностью в области исследования физико-химических закономерностей органических реакций и математического моделирования химико-технологических процессов, которая подтверждена значительным количеством публикаций и патентов в области экспериментального исследования и практической реализации каталитических процессов промышленной органической химии и дает возможность квалифицированно оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

впервые разработана методика синтеза магнитного Ru-содержащего катализатора на мезопористом диоксиде кремния с заданными свойствами для процессов гидрогенолиза полисахаридов;

установлено, что использование магнитного Ru-содержащего катализатора позволяет в два раза повысить выход целевых продуктов гидрогенолиза целлюлозы – этилен- и пропиленгликоля – по сравнению с использованием промышленного катализатора;

предложено математическое описание основных физико-химических закономерностей гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина;

определены оптимальные условия гидролитического гидрирования инулина, обеспечивающие максимальный выход маннита 44,3% при полной конверсии инулина.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

впервые разработаны научные основы технологии конверсии целлюлозы и инулина в полиолы с использованием магнитных катализаторов. Показано, что синтезированные по разработанной методике катализаторы сохраняют стабильность в не менее трех последовательных циклах без восстановления.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики

подтверждается тем, что:

разработаны два лабораторных технологических регламента: на производство Ru-содержащего магнитоотделяемого катализатора для переработки полисахаридов и на процесс гидрогенолиза целлюлозы;

предложен способ каталитической переработки целлюлозы в гликоли с суммарным выходом до 40 %, а также инулина в маннит с выходом до 44 %.

Разработанные научные основы синтеза магнитоотделяемых катализаторов и установленные закономерности гидроконверсии полисахаридов могут стать основой для **создания технологии** селективного получения коммерчески ценных полиолов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- экспериментальные данные получены на сертифицированном оборудовании, с использованием современных физико-химических методов исследования, апробированных методик анализа, регистрации и обработки данных;
- для обработки экспериментальных данных обоснованно и грамотно использованы современные прикладные компьютерные программы;
- выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнения и согласуются с опубликованными экспериментальными данными и современными представлениями о физико-химических особенностях каталитической гидроконверсии полисахаридов.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.14. Кинетика и катализ в части направления исследований: п. 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности», п. 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах», п. 6 «Разработка новых и усовершенствование существующих каталитических процессов и технологий. Макрокинетика. Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов. Нестационарные химические превращения».

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке основных задач исследования; разработке основных экспериментальных методов, математических моделей; проведении экспериментов и обработке их результатов; систематизации и обобщении результатов исследования; их апробации; подготовке публикаций.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева «17» ноября 2022 года, протокол № 7, принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Раткевич Екатерине Алексеевне.

Присутствовало на заседании 13 членов диссертационного совета, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 5 человек, в том числе в режиме видеоконференции 2 человека.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

«за» – 13,

«против» – нет,

«воздержались» – нет.

Д.х.н. Сапунов В.Н. и д.х.н. Офицеров Е.Н. присутствовали в режиме видеоконференции.

Председатель диссертационного совета

д.х.н., профессор Р.А. Козловский

Ученый секретарь диссертационного совета

– к.х.н. М.С. Воронов

Дата «17» ноября 2022 г.

