

“УТВЕРЖДАЮ”

Проректор по научной и
инновационной деятельности
ТвГТУ

доктор экономических наук,

профессор А.А. Артемьев



2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Магнитный катализатор для конверсии растительных полисахаридов в полиолы» по научной специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ на соискание ученой степени кандидата химических наук выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет».

В процессе подготовки диссертации Раткевич Екатерина Алексеевна, «26» ноября 1990 года рождения, была аспирантом кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» с 1 октября 2015 г. по 30 сентября 2019 г. Работает ведущим специалистом по УМР центра менеджмента качества (с 21 мая 2012 г по н.в.) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет»

Документ о сдаче кандидатских экзаменов выдан Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Тверской государственный технический университет» в 2022 году. Диплом об окончании аспирантуры выдан Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Тверской государственный технический университет» в 2019 году.

Научный руководитель к.х.н., доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» Манаенков Олег Викторович.

По результатам рассмотрения диссертации Раткевич Е.А. на тему: «Магнитный катализатор для конверсии растительных полисахаридов в полиолы» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что многоатомные спирты (этилен- и пропиленгликоль и манит) являются важным сырьём для ряда отраслей промышленности и потребность в полиолах значительна, при этом основные способы их получения подразумевают использование ценного или невозобновляемого углеводородного сырья. В этой связи актуальной является разработка способов получения данных полиолов из дешёвых, возобновляемых источников. Этиленгликоль и пропиленгликоль могут быть получены гидрогенолизом целлюлозы в субкритической воде в присутствии гетерогенных катализаторов, маннит — гидролитическим гидрированием инулина. Для получения высокой селективности по полиолам необходим подбор эффективного катализатора гидрирования. Металлы платиновой группы демонстрируют высокую каталитическую активность в процессах конверсии целлюлозы, целлобиозы, лигнина и глюкозы, причём наиболее перспективны рутений содержащие гетерогенные катализаторы. Использование высокоактивных частиц на носителях с магнитными свойствами является эффективной стратегией и обуславливает значительный прогресс в области разработки новых, более эффективных каталитических систем и способов переработки растительной биомассы с их использованием.

Научная новизна заключается в следующем: впервые для процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина предложены магнитные Ru-содержащие катализаторы на подложке из мезопористого оксида кремния и равномерно распределённых наночастиц магнетита. Катализатор стабилен в гидротермальных условиях и легко отделяется от реакционной смеси внешним магнитным полем. Разработана методика синтеза магнитных катализаторов с заданными физико-химическими свойствами, проведены их исследования. Разработаны научные основы технологии конверсии целлюлозы и инулина в полиолы с использованием магнитных катализаторов. Показана стабильность катализаторов в не менее трех последовательных циклах без восстановления. Изучено влияние параметров конверсии (температура, время реакции, парциальное давление водорода, режим перемешивания, соотношение Ru/субстрат и др.) на выход основных продуктов. Определены оптимальные условия процессов.

Практическая ценность работы обусловлена представленной методикой синтеза нового катализатора с магнитными свойствами, эффективного для процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина до полиолов, а также предложенным способом переработки целлюлозы в гликоли с суммарным выходом до 40 % и инулина в маннит с выходом до 44 %.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 38 публикациях, из них 11 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных.

Публикации, в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Manaenkov O.V., Matveeva V.G., Sinitzyna P.V., Ratkevich E.A., Kislitsa O.V., Doluda V.Yu., Sulman E.M., Sidorov A.I., Mann J.J., Losovyj Y., Bronstein L.M. Magnetically Recoverable Catalysts for Cellulose Conversion into Glycols. // Chemical Engineering Transactions Vol. 52, 2016. P. 637-642.

2. Manaenkov, O. V., Ratkevich, E. A., Kislitsa, O. V., Lawson, B., Morgan, D. G., Stepacheva, A. A., ... Bronstein, L. M. (2018). Magnetically recoverable catalysts for the conversion of inulin to mannitol. Energy, 154, 1–6. doi:10.1016/j.energy.2018.04.103.

3. Manaenkov O.V., Ratkevich E.A., Kislitsa O.V., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. Magnetically Recoverable Ruthenium-Containing Catalysts for Polysaccharide Conversion // Catalysis in Industry, 10(3), 2018. P. 251–256. doi:10.1134/s2070050418030054.

4. Ratkevich E.A., Manaenkov O.V., Matveeva V.G., Kislitsa O.V., Sulman M.G., Sulman E.M. Hydrolytic hydrogenation of inulin over Ru-containing magnetically recoverable catalyst // 23rd International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2018 and 21st Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, PRES. Prague: Czech Society of Chemical Engineering. 2018. № 1. P. 485 – 486.

5. Sulman E., Sulman M., Manaenkov O., Ratkevich E., Kislitsa O. Polymeric catalysts for the process of cellulose conversion into amines // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. № 18, 2018. Iss. 4.1, P. 555 – 562. DOI 10.5593/sgem2018/4.1/S17.072.

6. Manaenkov O.V., Tiamina I.Y., Matveeva V.G., Sulman M.G., Kislitsa O.V., Ratkevich E.A. Cellulose conversion into polyols // 2018 International Conference on Environment, Chemical Engineering and Materials. Sliema. Malta. DOI: 10.1063/1.5060690.

7. Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Ratkevich E.A., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. Ru-Fe₃O₄-containing polymeric catalysts for cellulose hydrogenolysis // Chemical engineering transactions. T. 74. 2019. DOI: 10.3303/CET1974014. C. 79-84.

8. Manaenkov O., Kislitsa O., Matveeva V., Sulman M., Ratkevich E. Magnetically recoverable polymeric catalyst for cellulose hydrogenolysis // 19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM2019, Energy and Clean Technologies. 2019. P. 307-314. DOI:10.5593/SGEM2019/4.1/S17.040.

9. Sulman E., Manaenkov O., Kislitsa O., Ratkevich E., Sulman M., Matveeva V. Magnetically recoverable catalysts for cellulose and inulin conversion // Chemical Engineering Transactions, 2020, 81, <https://doi.org/10.3303/CET2081193>. P. 1153–1158.

Публикации, в рецензируемых изданиях:

1. Манаенков О.В., Бронштейн Л.М., Сеницына П.В., Матвеева В.Г., Кислица О.В., Морозова Е.С., Раткевич Е.А. Конверсия целлюлозы в гликоли с использованием магнитного катализатора // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2015. № 4. С. 67-75.

2. Манаенков О.В., Раткевич Е.А., Кислица О.В., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сульман Э.М. Магнитоотделяемый Ru-содержащий катализатор для процессов конверсии полисахаридов // Катализ в промышленности, т. 18, № 2, 2018. С. 66-71. DOI 10.18412/1816-0387-2018-2-66-71.

3. Раткевич Е.А., Манаенков О.В., Матвеева В.Г., Кислица О.В., Сульман Э.М. Гидролитическое гидрирование инулина с использованием магнитоотделяемого Ru-содержащего катализатора // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 76-81 (ВАК).

4. Манаенков О.В., Кислица О.В., Раткевич Е.А., Сульман М.Г. Магнитоотделяемый полимерный катализатор для гидрогенолиза целлюлозы. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 59-63.

5. Манаенков О.В., Косивцов Ю.Ю., Кислица О.В., Раткевич Е.А., Матвеева В.Г. Кинетика гидрогенолиза глюкозы в присутствии магнитоотделяемого полимерного катализатора // Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2021. № 4 (46). С. 37-48. DOI: 10.26456/vtchem2021.4.5.

Результаты диссертации представлены на 25 международных и всероссийских конференциях.

Публичные доклады на международных научных мероприятиях:

1) XI Конкурс проектов молодых ученых в рамках международной выставки «Химия-2017» (Экспоцентр, Москва, 2017);

2) Международный конкурс на лучшую научно-исследовательскую работу в области материаловедения (БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, 2017);

3) Международный молодёжный научный форум «Ломоносов» в рамках XXIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (МГУ, Москва, 2017);

4) Международный онлайн конгресс «Фундаментальные основы строительного материаловедения» (Белгород, 2017);

5) 13th European Congress on Catalysis (Florence, Italy, 2017);

6) Fourth International Conference «Catalysis for Renewable Sources: fuel, energy, chemicals» (Italy, 2017);

7) 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials» (Sochi, 2017);

8) 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (Moscow, 2018);

9) International Conference on Environment, Chemical Engineering and Materials; (Sliema; Malta; 2018);

10) 18th International Multidisciplinary Scientific Geoconference, SGEM 2018 (Albena; Bulgaria; 2018);

11) конференция «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» в рамках II-го Международного биотехнологического симпозиума "Bio-Asia - 2018" (Барнаул, 2018);

12) 19th International Scientific Geoconference SGEM (Albena, 2019);

13) XI International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Sochi, 2019);

14) X научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Ростов-на-Дону, 2019);

15) 14th EuropaCat – European Congress on Catalysis «Catalysis without Borders» (Aachen, Germany, 2019);

16) 5th International Congress on Catalysis for Biorefineries – CatBior 2019 (Turku Abo, Finland, 2019);

17) VI Международная научная конференция «Теория и практика процессов химической технологии (Марушкинские чтения)» (Уфа, 2021).

Публичные доклады на всероссийских научных мероприятиях:

1) III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 2017);

2) III Всероссийская научно-практическая конференция «Саморазвивающаяся среда технического университета» (Тверь, 2018);

3) Студенческая научная школа–конференция «Дни науки в ИГХТУ» (Иваново, 2018);

4) IV Всероссийский научный симпозиум (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». (Иваново–Суздаль, 2019);

5) IV Всероссийская научно-практическая конференция «Саморазвивающаяся среда технического вуза: научные исследования и экспериментальные разработки» (Тверь, 2019);

6) XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (Архангельск, 2020);

7) XXXI Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 90-летию со дня рождения профессора В. М. Жуковского (Екатеринбург, 2021);

8) XI Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации» (Новосибирск, 2021).

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

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Раткевич Е.А. является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Раткевич Е.А. они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Магнитный катализатор для конверсии растительных полисахаридов в полиолы» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», состоявшемся «09» июня 2022 года, протокол № 14. В обсуждении приняли участие: д.х.н., профессор Матвеева В.Г.; д.т.н., профессор Косивцов Ю.Ю.; д.х.н., профессор Долуда В.Ю.; заведующий кафедрой БХС, д.х.н., профессор Сульман М.Г.

Принимало участие в голосовании 34 человека. Результаты голосования:
«За» - 34 человека, «Против» - 0 человек, воздержались - 0 человек, протокол
№ 14 от «09» июня 2022 г.

Заведующий кафедрой БХС, д.х.н., профессор

 М.Г. Сульман

Секретарь заседания



Г.Н. Демиденко