

“УТВЕРЖДАЮ”

Врио проректора по научной и
инновационной деятельности ТвГТУ
доктор химических наук, профессор
М.Г. Сурьман



05 июня 2025г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Манаенкова Олега Викторовича на тему: «Каталитические системы для процессов синтеза платформенных соединений из возобновляемого сырья» по научной специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ на соискание ученой степени доктора химических наук выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет».

Манаенков Олег Викторович, «15» июня 1979 года рождения, работает в Тверском государственном техническом университете с сентября 2000 года. Начал работу в должности старшего лаборанта кафедры биотехнологии и химии. В 2002 году поступил в очную аспирантуру Тверского государственного технического университета. В 2005 году защитил диссертацию на соискание учёной степени кандидата химических наук. После защиты успешно работал старшим преподавателем, а с 2007 года по настоящее время работает доцентом кафедры биотехнологии и химии.

Научный консультант д.х.н. (02.00.04 Физическая химия), профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» Сурьман Михаил Геннадьевич.

По результатам рассмотрения диссертации Манаенкова Олега Викторовича на тему: «Каталитические системы для процессов синтеза платформенных соединений из возобновляемого сырья» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что, разработка технологий производства химикатов из биомассы является на текущий момент глобальной задачей, решение которой требует выполнения фундаментальных требований химического, технологического, экономического, социального и экологического характеров. Таким образом, поиск и разработка новых катализаторов для процессов конверсии полисахаридных компонентов растительной биомассы в платформенные соединения является актуальной научной задачей, решение которой позволит создать эффективные технологии синтеза широкого спектра платформенных соединений и интегрировать их в существующие химические производства с наименьшими затратами.

Проведено фундаментальное исследование, направленное на решение важной народнохозяйственной задачи – формирование научно-технического задела по созданию технологии синтеза ценных и востребованных веществ из возобновляемого сырья. Получены новые данные о способах синтеза и модификации гетерогенных каталитических систем, в том числе, обладающих магнитными свойствами, предназначенных для гидротермальных процессов. Впервые изучены физико-химические

основы и кинетические аспекты процесса гидролитического гидрирования микрокристаллической целлюлозы в присутствии Ru-содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола в среде субкритической воды. Разработаны методики синтеза катализаторов, проведены их физико-химические исследования. Получены новые данные о влиянии условий проведения процесса на конверсию целлюлозы и селективность по основным продуктам. Проведено формальное описание кинетики процесса.

Впервые для процессов гидрогенолиза целлюлозы до гликолей и гидролитического гидрирования инулина до маннита были предложены Ru-содержащие катализаторы на мезопористом оксиде кремния и сверхсшитом полистироле, обладающие магнитными свойствами. Разработаны методики синтеза катализаторов, разработаны физико-химические основы технологии конверсии целлюлозы в этиленгликоль и пропиленгликоль с использованием магнитных катализаторов. Получены новые данные о влиянии параметров процесса конверсии на выход основных продуктов. Проведено формальное описание кинетики процесса.

Также впервые для процесса гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот были использованы Pt-содержащие гетерогенные каталитические системы на основе сверхсшитого полистирола. Получены новые данные о влиянии условий проведения процесса на конверсию целлобиозы и селективность по основным продуктам. По результатам кинетических исследований предложена схема реакции гидролитического окисления целлобиозы, проведено формальное описание кинетики процесса.

Научная новизна результатов, полученных при проведении диссертационного исследования, также подтверждается патентами РФ на изобретение: № 2497800, № 2737259, № 2775227.

Теоретическая значимость исследования заключается в разработке научных основ процессов конверсии целлюлозы, инулина и целлобиозы в сорбит, маннит, этиленгликоль, пропиленгликоль, глюконовую и глюкаровую кислоты с использованием гетерогенных каталитических систем нового типа, в том числе, обладающих магнитными свойствами. Предложены математические модели исследуемых реакций; определены новые аспекты влияния состава катализатора, условий проведения процессов на конверсию исходного сырья, селективность и выход продуктов; проведены исследования разработанных катализаторов, позволившие получить новые данные об их структуре и свойствах.

Практическая значимость исследования заключается в решении народнохозяйственной задачи по созданию научно-технического задела технологий синтеза сорбита, маннита, гликолей, глюконовой и глюкаровой кислот из целлюлозы, инулина и целлобиозы. Разработаны лабораторные технологические регламенты на синтез катализаторов, а также процессы гидролитического гидрирования и гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина. На базе ФГБОУВО «ТвГТУ», предприятий ООО «Клариант (РУС)», ООО «НПФ Химмедсервис», проведены опытно-промышленные испытания по синтезу разработанных катализаторов.

Диссертационное исследование было выполнено в рамках реализации научно-технических проектов при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-03-31568, № 12-08-33072 мол_а_вед, № 13-08-00126 А, № 15-08-00455, № 18-08-00404 А, № 16-08-00401 А, № 15-38-20345 мол_а_вед, № 18-29-06004_мк, № 18-58-80008 БРИКС_т, № 20-08-00079) и Российского научного фонда (гранты № 19-19-00490, № 18-19-0240, № 15-13-20015. Полученные в ходе исследования материалы имеют очевидную практическую направленность и могут быть использованы для создания эффективных, экологически безопасных промышленных технологий каталитической конверсии растительной биомассы в востребованные химические соединения.

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

Основное содержание диссертационной работы изложено в 197 публикациях, включая 41 статью в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, в том числе, рекомендованных перечнем ВАК, 20 статей в сборниках и научных ежегодниках организаций, 133 тезисов докладов и 3 патентах РФ.

Наиболее значимые публикации по теме диссертации:

1. Манаенков О.В. Новый тип Ru-содержащего катализатора для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы / О.В. Манаенков, В.Ю. Долуда, А.Е. Филатова, О.Ю. Макеева, Э.М. Сульман, А.И. Сидоров // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2013. – Т. 56. – № 8. – С. 97-101. (*Scopus, Web of Science*).
2. Манаенков О.В. Ru-содержащие катализаторы на полимерной основе для конверсии целлюлозы в полиолы / О.В. Манаенков, А.Е. Филатова, О.Ю.Макеева, О.В. Кислица, В.Ю. Долуда, А.И. Сидоров, В.Г. Матвеева, Э.М. Сульман // Катализ в промышленности. – 2014. – № 2. – С. 65-72. (*Scopus, Web of Science*)
3. Manaenkov O.V. Ru-Containing Polymeric Catalysts for Cellulose Conversion to Polyols / O.V. Manaenkov, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, A.E. Filatova, O.Yu. Makeeva, O.V. Kislitsa, A.I. Sidorov, V.Yu. Doluda, M.G. Sulman // Topics in Catalysis. – 2014. – Vol. 57. – Is. 17-20. – P. 1476-1482. DOI: 10.1007/s11244-014-0338-9. (*Scopus, Web of Science*)
4. Манаенков О.В. Конверсия целлюлозы в многоатомные спирты в субкритической воде / О.В. Манаенков, О.В. Кислица, А.Е. Филатова, В.Ю. Долуда, Э.М. Сульман, А.И. Сидоров, В.Г. Матвеева // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. – 2015. – Т. 10. – № 3. – С. 16-25. (*Scopus, Web of Science*)
5. Manaenkov O.V. Ru-Containing Magnetically Recoverable Catalysts: A Sustainable Pathway from Cellulose to Ethylene and Propylene Glycols / O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, J.J. Mann, Y. Losovyj, D.G. Morgan, M. Pink, L.M. Bronstein, B.D. Stein, O.L. Lependina, Z.B. Shifrina // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – Vol. 8. – Is. 33. – P. 21285-21293. DOI: 10.1021/acsami.6b05096. (*Scopus, Web of Science*)
6. Matveeva V.G. Hydrolytic hydrogenation of cellulose in subcritical water with the use of the Ru-containing polymeric catalysts / V.G. Matveeva, E.M. Sulman, O.V. Manaenkov, A.E. Filatova, O.V. Kislitsa, A.I. Sidorov, V.Yu. Doluda, M.G. Sulman, E.V. Rebrov // Catalysis Today. – 2017. – Vol. 280. – P. 45-50. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.09.001. (*Scopus, Web of Science*)
7. Манаенков О.В. Магнитоотделяемый Ru-содержащий катализатор для процессов конверсии полисахаридов / О.В. Манаенков, Е.А. Раткевич, О.В. Кислица, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман, Э.М. Сульман // Катализ в промышленности. – 2018. – Т. 18. – № 2. – С. 66-71. DOI: 10.18412/1816-0387-2018-2-66-71. (*Scopus, Web of Science*)
8. Manaenkov O.V. Magnetically recoverable catalysts for the conversion of inulin to mannitol / O.V. Manaenkov, E.A. Ratkevich, O.V. Kislitsa, B. Lawson, D.G. Morgan, A.A. Stepacheva, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman, L.M. Bronstein // Energy. – 2018. – Vol. 154. – P. 1-6. DOI: 10.1016/j.energy.2018.04.103. (*Scopus, Web of Science*)
9. Раткевич Е.А. Гидролитическое гидрирование инулина с использованием магнитоотделяемого Ru-содержащего катализатора / Е.А. Раткевич, О.В. Манаенков, В.Г. Матвеева, О.В. Кислица, Э.М. Сульман // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2018. – Т. 61. – № 7. – С. 76-81. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5679. (*Scopus, Web of Science*)
10. Manaenkov O.V. Cellulose Conversion Into Hexitols and Glycols in Water: Recent Advances in Catalyst Development / O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, M.G. Sulman, L.M. Bronstein // Frontiers in Chemistry. – 2019. – Vol. 7. – 834. DOI: 10.3389/fchem.2019.00834. (*Scopus, Web of Science*)
11. Manaenkov O.V. Ru-Fe₃O₄-containing Polymeric Catalysts for Cellulose Hydrogenolysis / O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, E.A. Ratkevich, V.G. Matveeva, M.G.

Sulman, E.M. Sulman // Chemical Engineering Transactions. – 2019. – Vol. 74. – P. 79-84. DOI: 10.3303/CET1974014. (*Scopus*)

12. Манаенков О.В. Магнитноотделяемый полимерный катализатор для гидрогенолиза целлюлозы / О.В. Манаенков, О.В. Кислица, Е.А. Раткевич, М.Г. Сульман // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2020. – Т. 63. – №. 2. – С. 59-63. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6062. (*Scopus, Web of Science*)

13. Stepacheva A.A. Magnetically separable Ru-containing catalysts in supercritical deoxygenation of fatty acids / A.A. Stepacheva, Y.V. Lugovoy, O.V. Manaenkov, A.I. Sidorov, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman // Pure and Applied Chemistry. – 2020. – Vol. 92. – Is. 6. – P. 817-826. DOI: 10.1515/pac-2019-1012. (*Scopus, Web of Science*)

14. Степачёва А.А. Модификация поверхности сверхсшитого полистирола. Новые подходы к синтезу полимерстабилизированных катализаторов / А.А. Степачёва, М.Е. Маркова, О.В. Манаенков, А.В. Гавриленко, А.И. Сидоров, М.Г. Сульман, Ю.Ю. Косивцов, В.Г. Матвеева, Э.М. Сульман // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2020. – № 4. – С. 721-730. (*Scopus, Web of Science*)

15. Manaenkov O. Kinetic Modeling for the “One-Pot” Hydrogenolysis of Cellulose to Glycols over Ru@Fe₃O₄/Polymer Catalyst / O. Manaenkov, Y. Kosivtsov, V. Sapunov, O. Kislitsa, M. Sulman, A. Bykov, A. Sidorov, V. Matveeva // Reactions. – 2022. – Vol. 3. – Is. 1. – P. 1-11. DOI: 10.3390/reactions3010001. (*Scopus, Web of Science*)

16. Manaenkov O. Hydrolytic Oxidation of Cellobiose Using Catalysts Containing Noble Metals / O. Manaenkov, O. Kislitsa, E. Ratkevich, Y. Kosivtsov, V. Sapunov, V. Matveeva // Reactions. – 2022. – Vol. 3. – Is. 4. – P. 589-601. DOI: 10.3390/reactions3040039. (*Scopus, Web of Science*)

17. Манаенков О.В. Кинетика процесса гидролитического гидрирования инулина до маннита на Ru-содержащем магнитном катализаторе / О.В. Манаенков, О.В. Кислица, В.Г.Матвеева, Ю.Ю. Косивцов, М.Г. Сульман // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66. – № 8. – С. 70-76. DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6898. (*Scopus, Web of Science*)

18. Manaenkov O. An Overview of Heterogeneous Catalysts Based on Hypercrosslinked Polystyrene for the Synthesis and Transformation of Platform Chemicals Derived from Biomass / O. Manaenkov, L. Nikoshvili, A. Bykov, O. Kislitsa, M. Grigoriev, M. Sulman, V. Matveeva, L. Kiwi-Minsker // Molecules. – 2023. – Vol. 28. – Is. 24. – 8126. DOI: 10.3390/molecules28248126. (*Scopus, Web of Science*)

19. Пат. 2497800 Российская Федерация, МПК C07C 31/26, C07H 3/06, C07C 29/70, B01J 23/46. Способ каталитической конверсии целлюлозы в гекситолы. / Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Сульман Э.М., Сульман М.Г., Сидоров А.И., Цуркан И.И., Цуркан Г.Г., Кислица О.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Тверской государственный технический университет" - № 2012143179/04; заявл. 09.10.2012; опубл. 10.11.2013. Бюл. № 31. – 7 с.

20. Пат. 2737259 Российская Федерация, МПК B01J 20/00, B01J 13/02, B01J 20/26, C08F 257/02, C08K 3/22. Способ синтеза полимерного магнитноотделяемого сорбента. / Манаенков О.В., Кислица О.В., Раткевич Е.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Тверской государственный технический университет" - № 2020113795; заявл. 03.04.2020; опубл. 26.11.2020. Бюл. № 33. – 7 с.

21. Пат. 2775227 Российская Федерация, МПК B01J 37/02, B01J 37/08, B01J 32/00, B01J 35/10, B01J 21/04, B01J 21/16, B01J 31/06. Способ получения фурфуролового спирта с помощью магнитноотделяемого катализатора / Манаенков О.В., Антонов Е.В., Быков А.В., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сальникова К.Е.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего

профессионального образования "Тверской государственный технический университет" - № 2021113282; заявл. 07.05.2021; опубл. 28.06.2022. Бюл. № 19. – 8 с.

Наиболее значимые конференции с международным участием:

1. Sulman E. Conversion of cellulose in subcritical water over Ru-containing polymeric catalyst / E. Sulman, O. Manaenkov, O. Makeeva, A. Filatova, V. Doluda, A. Sidorov, V. Matveeva, M. Sulman // Abstracts of Europacat XI. – Lyon, France, 2013. – 3-T4-144.
2. Manaenkov O.V. A New Type of Catalyst for Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose / O.V. Manaenkov, A.E. Filatova, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, Kislitza O.V., A.I. Sidorov, V.Yu. Doluda, M.G. Sulman, A.A. Stepacheva // Abstracts of EuropaCat XII. Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources. European Congress on Catalysis. – Kazan, 2015. – P. 1431-1432.
3. Manaenkov O. Magnetically recoverable catalysts for cellulose hydrogenolysis / O. Manaenkov, O. Kislitza, V. Matveeva, E. Sulman, E. Ratkevich, V. Doluda // 8th International IUPAC Symposium "Macro- and Supramolecular Architectures and Materials": book of abstracts of MAM-17. – Sochi, 2017. – P. 134.
4. Manaenkov O.V. Ru-Containing Polymeric Catalyst for the Process of Cellulose Conversion / A.E. Filatova, O.V. Kislitza, Y.V. Lugovoy, E.M. Sulman, V.G. Matveeva, V.Yu. Doluda, A.I. Sidorov // 10th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection. Renewable Energy Sources. – Bled, Slovenia, 2017. – P. 111-122.
5. Ratkevich E.A. The Cellulose Hydrogenolysis to Low Alcohols Catalyzed by Ru-Containing Magnetically Recoverable Catalysts / E.A. Ratkevich, O.V. Manaenkov, V.G. Matveeva, O.V. Kislitza, E.M. Sulman, L.M. Bronstein // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level: abstracts of 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists. – Moscow, 2018. – PP-I-15 – P. 149-150.
6. Manaenkov O.V. Ru-Fe₃O₄-SiO₂ Catalyst for Polysaccharide Conversion / O.V. Manaenkov, E.M. Sulman, O.V. Kislitsa, E.A. Ratkevich, V.G. Matveeva, M.G. Sulman // XI International Conference "Mechanisms of Catalytic Reactions"(MCR-XI): book of abstracts. – Sochi, 2019. – PP-IV-31 – P. 333-334.
7. Manaenkov O.V. Hydrolytic oxidation of cellobiose in the presence of a Pt-containing polymeric catalyst / O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, E.A. Ratkevich, M.G. Sulman, V.G. Matveeva // 2nd International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (RKMC2021): book of abstracts. – Budapest, Hungary, 2021. – T08 – P. 63.
8. Manaenkov O.V. Magnetically recoverable polymeric catalyst for cellulose hydrogenolysis / O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, E.A. Ratkevich, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman // XXIV International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-24): abstracts. – Milan, Italy – Novosibirsk, Russia, 2021 – P. 363.
9. Манаенков О.В. Гидролитическое гидрирование инулина в маннит с использованием магнитноотделяемого катализатора / О.В. Манаенков, О.В. Кислица, Е.А. Раткевич, В.Г. Матвеева, Ю.Ю. Косивцов, М.Г. Сульман // РОСКАТАЛИЗ. IV Российский конгресс по катализу: Сборник тезисов докладов. – Казань, 2021. – С. 528-529.
10. Манаенков О.В. Гидролитическое окисление целлобиозы до глюконовой кислоты / О.В. Манаенков, О.В. Кислица, В. Г.Матвеева // XII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». Тезисы докладов. – Тверь, 2023. – С. 55-56.
11. Манаенков О.В. Окисление целлобиозы до глюконовой кислоты / О.В. Манаенков, О.В. Кислица, А.А. Степачёва // XXV Международная конференция по химическим реакторам (ХимРеактор-25). Сборник тезисов. – Тюмень, 2023. – С. 267-268.
12. Manaenkov O.V. Kinetics of catalytic oxidation of cellobiose to gluconic and glucaric acids / O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, V.G. Matveeva // Mechanisms of Catalytic Reactions (MCR-XII) XII International Conference. – Vladimir, 2024. – P. 99-100.

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 и 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 Манаенкова О.В. является завершённой 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 Манаенкову О.В., 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», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Каталитические системы для процессов синтеза платформенных соединений из возобновляемого сырья» рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора 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 «5» мая 2025 года, протокол № 14. В обсуждении приняли участие: д.т.н., профессор Косивцов Ю.Ю., д.х.н., профессор Матвеева В.Г., д.х.н., профессор Долуда В.Ю., заведующий кафедрой БХС, д.х.н., профессор Сульман М.Г.

Принимало участие в голосовании 32 человека. Результаты голосования: «За» - 32 человека, «Против» - нет, воздержались - нет, протокол № 14 от «5» мая 2025 г.

Председатель заседания:
д.т.н., профессор

Ю.Ю. Косивцов

Секретарь заседания

Г.Н. Демиденко

