

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

аттестационное дело № 33/25
решение диссертационного совета
от 28 ноября 2025 года, протокол № 9

О присуждении ученой степени доктора химических наук Манаенкову Олегу Викторовичу, представившему диссертационную работу на тему «Каталитические системы для процессов синтеза платформенных соединений из возобновляемого сырья» по научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Принята к защите «18» сентября 2025 г., протокол № 7 диссертационным советом РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 20 человек приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от «30» декабря 2021 года № 534А с изменениями, внесенными приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от «26» октября 2023 года № 307А, приказом проректора по науке и инновациям РХТУ им. Д.И. Менделеева от «27» сентября 2024 года № 247А.

Соискатель Манаенков Олег Викторович, «15» июня 1979 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Влияние физико-химической модификации на массоперенос в альгинатных гидрогелях» по научной специальности 02.00.04. Физическая химия защитил в 2005 году, в диссертационном совете, созданном на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

Соискатель работает с 2007 года по настоящее время доцентом кафедры биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет».

Диссертация выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет».

Научный консультант: профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» Сульман Михаил Геннадьевич.

Официальные оппоненты:

академик РАН, доктор химических наук, директор ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук» Максимов Антон Львович

профессор, доктор химических наук, заведующая лабораторией каталитических превращений возобновляемых ресурсов Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, обособленного подразделения ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» Таран Оксана Павловна

доктор химических наук, руководитель Инжинирингового центра ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» Яковлев Вадим Анатольевич дали **положительные** отзывы.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) дала **положительный** отзыв.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 197 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе: – в 41 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных и в рецензируемых изданиях, в том числе рекомендованных перечнем ВАК; – в 20 статьях в сборниках и научных ежегодниках организаций.

Материалы диссертации апробированы в виде 133 докладов на всероссийских и международных конференциях, получено 3 патента Российской федерации. Монографий и депонированных рукописей не имеет. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Все работы 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.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1 . **Манаенков О.В.**, Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Кислица О.В., Долуда В.Ю., Сидоров А.И., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. Ru-содержащие катализаторы на полимерной основе для конверсии целлюлозы в полиолы. Катализ в промышленности. 2014. № 2. С. 65-72.

2. **Manaenkov O.V.**, Matveeva V.G., Sulman E.M., Filatova A.E., Makeeva O.Yu., Kislitza O.V., Sidorov A.I., Doluda V.Yu., Sulman M.G. Ru-Containing Polymeric Catalysts for Cellulose Conversion to Polyols. Topics in Catalysis. 2014. Volume 57. Issue 17-20. P. 1476-1482.

3 . **Манаенков О.В.**, Кислица О.В., Филатова А.Е., Долуда В.Ю., Сульман Э.М., Сидоров А.И., Матвеева В.Г. Конверсия целлюлозы в многоатомные спирты в субкритической воде. «Сверхкритические флюиды: Теория и Практика». Том 10. № 3. 2015. С. 16-25.

4. **Manaenkov O.V.**, Kislitza O.V., Matveeva V.G., Sulman E.M., Mann J.J., Losovyj Y., Morgan D.G., Pink M., Bronstein L.M., Stein B.D., Lependina O.L., Shifrina Z.B. Ru-Containing Magnetically Recoverable Catalysts: A Sustainable Pathway from Cellulose to Ethylene and Propylene Glycols. ACS Applied Materials & Interfaces. 2016. T. 8. № 33. С. 21285-21293.

5. Matveeva V.G., Sulman E.M., **Manaenkov O.V.**, Filatova A.E., Kislitza O.V., Sidorov A.I., Doluda V.Yu., Sulman M.G., Rebrov E.V. Hydrolytic hydrogenation of cellulose in subcritical water with the use of the Ru-containing polymeric catalysts. Catalysis Today, 2017, 280. P. 45–50.

6. **Манаенков О.В.**, Раткевич Е.А., Кислица О.В., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сульман Э.М. Магнитноотделяемый Ru-содержащий катализатор для процессов конверсии полисахаридов. Катализ в промышленности. Т. 18, № 2, 2018. С. 66-71.

7. **Manaenkov O.V.**, Ratkevich E.A., Kislitsa O.V., Lawson B., Morgan D.G., Stepacheva A.A., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M., Bronstein L.M. Magnetically recoverable catalysts for the conversion of inulin to mannitol. *Energy*, 154 (2018) 1-6.

8. **Manaenkov O.V.**, Kislitsa O.V., Matveeva V.G., Sulman E.M., Sulman M.G., Bronstein L.M. Cellulose Conversion Into Hexitols and Glycols in Water: Recent Advances in Catalyst Development. *Frontiers in Chemistry*. 2019. Vol. 7. 834. 8pp.

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

10. Степачева А.А., Маркова М.Е., **Манаенков О.В.**, Гавриленко А.В., Сидоров А.И., Сульман М.Г., Косивцов Ю.Ю., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. Модификация поверхности сверхсшитого полистирола. Новые подходы к синтезу полимерстабилизированных катализаторов. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020. № 4. С. 721-730.

11. **Manaenkov O.V.**, Kosivtsov Y., Sapunov V., Kislitsa O., Sulman M., Bykov A., Sidorov A., Matveeva V. Kinetic Modeling for the “One-Pot” Hydrogenolysis of Cellulose to Glycols over Ru@Fe₃O₄/Polymer Catalyst. *Reactions*, 2022, 3, 1-11.

12. **Manaenkov O.V.**, Kislitsa O., Ratkevich, E., Kosivtsov, Y., Sapunov V., Matveeva V. Hydrolytic Oxidation of Cellobiose Using Catalysts Containing Noble Metals. *Reactions*, 2022, 3, 589-601.

13. **Манаенков О.В.**, Кислица О.В., Матвеева В. Г., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г. Кинетика процесса гидролитического гидрирования инулина до маннита на Ru-содержащем магнитном катализаторе. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2023. Т. 66. № 8. С. 70-76.

14. **Manaenkov O.V.**, Nikoshvili L., Bykov A., Kislitsa O., Grigoriev M., Sulman M., Matveeva V., Kiwi-Minsker L. An Overview of Heterogeneous Catalysts Based on Hypercrosslinked Polystyrene for the Synthesis and Transformation of Platform Chemicals Derived from Biomass. *Molecules*, 2023, 28, 8126.

На диссертацию и автореферат поступило 11 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 № 103ОД от 14.09.2023 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук.

1. Отзыв доктора химических наук, главного научного сотрудника научно-исследовательской лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья **Прозорова Дмитрия Алексеевича**

Автор отзыва отмечает, что работа посвящена разработке научных основ создания каталитических систем жидкофазного гидрирования полисахаридов. В работе предложены способы синтеза Ru и Pt-содержащих катализаторов на основе пористой матрицы сверхсшитого полистирола, показана возможность использования предложенных подходов к созданию аналогичных систем на основе

Pd и Au. Показаны подходы к моделированию реакций восстановления полисахаридов до целевых сахарных спиртов, гликолей, глюконовой и глюкаровой кислот. Это свидетельствует об актуальности представленной работы. Отдельно отмечается, что в тексте диссертации и автореферата приводятся подробное описание методик синтеза и испытания исследуемых катализаторов.

Отзыв содержит **2 вопроса и замечания**:

- 1) В таблицах 3 и 4 автореферата представлены результаты анализа проб гидрогенизата. Спектр соединений для анализа достаточно широкий, скорее всего требующий сложной пробоподготовки, включающей в себя препаративное разделение, что само по себе является сложной научной задачей. Однако в автореферате методика анализа не описана и ссылок на неё нет.
- 2) В таблице 6 автореферата приведено содержание Ru в нанесенном катализаторе, рассчитанное по данным РФА. Обычно РФА используют как метод качественного анализа, каким образом определяли концентрацию из дифрактограмм? Какова погрешность такого определения?

2. Отзыв доктора химических наук, профессора, директора института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова» **Васильева Александра Викторовича**

Автор отзыва отмечает, что работа посвящена разработке новых катализаторов для превращения природных полисахаридов – целлюлозы и инулина – в практически значимые продукты: сорбит, маннит, этиленгликоль, пропиленгликоль, глюконовая и глюкаровая кислоты. Эти вещества являются соединениями-платформами для промышленного получения полимеров, пищевых добавок, медицинских препаратов и др. Это определяет актуальность представленной работы. В результате предложены новые гетерогенные катализаторы конверсии полисахаридов на основе Ru, Pt и Fe. Автором работы разработаны методики синтеза и представлена всесторонняя характеристика физико-химических свойств указанных каталитических систем, продемонстрирована их эффективность в процессах гидролитического гидрирования и гидрогенолиза целлюлозы и инулина, а также в окислении целлобиозы. Предложены обоснованные пути превращения исходных углеводов в конечные продукты, основанные на кинетических измерениях и математическом моделировании. Результаты диссертации имеют большое значение для химии и технологии возобновляемых растительных ресурсов и способствует технологическому суверенитету России.

Отзыв содержит **3 вопроса и замечания**:

- 1) Не рассматривал ли автор диссертации возможность проведения процессов каталитического гидролитического гидрирования целлюлозы и инулина в присутствии добавки небольшого количества минеральной кислоты, чтобы гидролиз этих полисахаридов до моносахаридов протекал быстрее и с большей селективностью? А металлический катализатор принимал бы участие в процессе гидрирования моносахаридов. Возможно, это увеличило бы выход целевых полиолов и снизило бы количество неидентифицируемых побочных продуктов?
- 2) Что из себя представляют (какое строение имеют) побочные продукты процессов гидролиза-гидрирования полисахаридов, выход которых достигает до 40% (табл. 3 и 4)?
- 3) Интересный факт, зафиксированный в исследовании Манаенкова О.В. –

образование довольно большого количества метана почти 15% в превращениях целлюлозы (табл. 3). Не пытался ли автор диссертации проводить работу, направленную на увеличение селективности получения метана? Это открывает новые возможности использования растительного сырья для получения промышленно значимых углеводородов.

3. Отзыв доктора химических наук, профессора кафедры физической химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» **Голубиной Елены Владимировны**

Автор отзыва отмечает, что работа посвящена разработке новых каталитических систем, в том числе с магнитными свойствами, для процессов конверсии растительных полисахаридов в платформенные соединения. Поиск подобных гетерогенных каталитических систем является востребованной задачей современной промышленности. Наличие в структуре биомассы готовых углеводородных фрагментов делает её перспективным источником углеводородного сырья. Автор отзыва отмечает актуальность и обоснованность тематики диссертационного исследования, его высокий научный уровень. В работе предложены способы синтеза Ru- и Pt-содержащих гетерогенных катализаторов на основе пористой матрицы сверхсшитого полистирола и Ru-содержащих гетерогенных катализаторов с магнитными свойствами на основе мезопористого диоксида кремния и сверхсшитого полистирола. Проведено систематическое исследование каталитической конверсии целлюлозы, инулина, целлобиозы, а также проанализированы математические модели процессов конверсии этих соединений. Материал автореферата даёт полное представление о проделанной работе и обоснованности сформулированных выводов. Особо отмечается, что в работе уделено внимание разработке технологических лабораторных регламентов на производство катализаторов 3% Ru/СПС MN270, 5% Ru-Fe₃O₄-SiO₂, проведено опытно-промышленное испытание пилотных установок синтеза этих катализаторов.

Отзыв содержит **3 вопроса и замечания:**

- 1) Как разделяли вклады RuO₂ и гидратированного оксида рутения (RuO₂ * nH₂O) и полным в спектрах РФЭС?
- 2) Из текста автореферата не ясно, как рассчитывали величину производительности (A). Относится ли она к интегральной характеристике реакции или мгновенной величине при определённой конверсии?
- 3) В таблицах 5, 11, 15 не приведены размерности констант скоростей.

4. Отзыв доктора технических наук, профессора, заведующей кафедрой «Общая химия и технология силикатов» ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова» **Яценко Елены Альфредовны**

Автор отзыва отмечает, что получение т.н. «платформенных молекул» из биомассы – ключевой элемент перехода к биоэкономике. Подобные соединения, как глюконовая, левоулиновая кислоты, глицерин и др., являются строительными блоками для синтеза широкого спектра продуктов от полимеров до биотоплива. Создание технологий их производства является глобальной научной задачей, требующей фундаментальных решений. В решении этой задачи центральное место занимает разработка новых высокоэффективных катализаторов переработки полисахаридов, позволяющих повысить селективность конверсии биомассы, а также снизить себестоимость и энергозатраты конечных продуктов. На основании

этого автор отзыва отмечает, что работа соискателя актуальна. Научная новизна работы заключается в формировании задела по созданию технологий синтеза сорбита, маннита, этиленгликоля, пропиленгликоля, глюконовой и глюкаровой кислот; разработаны методики синтеза Ru-содержащих и Pt-содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола, получены новые данные о влиянии условий процесса на конверсию полисахаридов и селективность по основным продуктам. Практическая значимость состоит в разработке лабораторных регламентов на синтез катализаторов, а также процессы гидролитического гидрирования и гидрогенолиза целлюлозы и инулина; проведены опытно-промышленные испытания по получению разработанных катализаторов.

Отзыв содержит **4 замечания**:

- 1) Не ясно, почему научная новизна не была оформлена традиционным способом, с выделением конкретных пунктов новизны и их краткого описания. В текущем виде описанию не хватает конкретики.
- 2) При первом упоминании соединений следовало приводить их химическую формулу (маннит, эритрит, ксилитат и т.д.).
- 3) Рисунки следовало сформировать таким образом, чтобы все данные были различимы (рисунки 5, 11, 14 и др.). В текущем многие кривые сливаются.
- 4) В таблице 8 отсутствует разбиение на а) и б), но в тексте они упоминаются (стр. 18 автореферата).

5. Отзыв доктора химических наук, член-корреспондента РАН, заместителя директора по научной работе ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» **Мартьянова Олега Николаевича** и кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Отдела физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» **Чибирева Андрея Михайловича**

Авторы отзыва отмечают, что возобновляемая растительная биомасса является повсеместно доступным и практически неисчерпаемым сырьём для крупнотоннажных промышленных химических процессов. При этом переработка биомассы в целом представляется очень сложной и многоуровневой проблемой. Перспективным вариантом решения проблемы может стать разработка каталитических систем, узко нацеленных на селективные превращения отдельных групп химических компонентов биомассы с выходом на платформенные соединения – ключевые полупродукты для синтеза социально значимой и коммерчески востребованной химической продукции. Отмечается, что цель данной работы является актуальной, а запланированные результаты исследования – высоковостребованными. Сформулированы девять задач исследования. В работе соискатель сфокусировал внимание на химических трансформациях макромолекулярных полисахаридов (целлюлоза, инулин, целлобиоза), поставив задачу выхода на низкомолекулярные полиолы – сорбит, маннит, этиленгликоль, пропиленгликоль, глюконовую и глюкаровую кислоты. Планировалось провести оценку активности синтезированных катализаторов через влияние состава наночастиц и текстурных свойств катализатора, а также изучить кинетические закономерности протекания реакций на этих катализаторах. Отмечена научная новизна работы, которая заключается в использовании магнитных Ru-содержащих

катализаторов в гетерогенно-катализируемых процессах гидрогенолиза целлюлозы, гидролитического гидрирования инулина и гидролитического окисления целлобиозы.

Отзыв содержит **4 вопроса и замечания**:

1) Стр. 7, методика получения Ru-содержащих катализаторов на основе свёрнутого полистирола, в которой использовался метод пропитки полистирола по влагеёмкости. Соискатель утверждает, что указанная методика *«позволяет синтезировать катализаторы с заданным содержанием рутения»*. Однако, данные таблицы 1 указывают на то, что предложенная методика может обеспечить *лишь примерное* содержание рутения, которое всегда оказывается ниже ожидаемого. Кроме того, возникают сомнения, что рентгенофлуоресцентный анализ рутения в катализаторе, на результаты которого полагается соискатель в этом вопросе, способен обеспечить необходимую точность количественных оценок.

2) Стр. 8, информация о среднем размере Ru-содержащих наночастиц во всех образцах синтезированных катализаторов. Соискатель утверждает, что *«вне зависимости от содержания металла в полимере»* средний размер Ru-содержащих наночастиц всегда *«составляет 1.1-1.3 нм»*. В качестве подтверждения приводится изображение ПЭМ высокого разрешения (Рисунок 2). Однако приведённый здесь масштаб изображения (отрезок 2 нм) даёт несколько иную оценку размеру изображённой частицы рутения – 2.3*2.0 нм. Объяснение соискателя, что на микрофотографии изображён агломерат *«двух частиц с формой близкой к сферической, размерами около 1 нм»*, не находит визуального подтверждения тем, что изображено на Рисунке 2. С чем связана такая нестыковка данных и какие данные однозначно подтверждают заявленный размер наночастиц рутения?

3) Стр.9, обсуждение РФЭС-анализа состава рутения на поверхности исходного и восстановленного катализатора. Соискатель не привёл соответствующих спектров, поэтому сложно оценить степень соответствия параметров реальных спектров и обработанных данных, просуммированных на Рисунке 3. Но приведённое в тексте обобщающее утверждение, что *«на поверхности Ru присутствует в двух валентных состояниях Ru(0) и Ru(IV), что даёт основания говорить о формировании двух типов активных центров»* вызывает вопрос. Во-первых, на Рисунке 3 указаны четыре типа соединений рутения – металлический Ru⁰, RuO₂, RuO₂*nH₂O и RuO₄²⁻, отвечающих *трём* разным степеням окисления рутения – 0, 4+, 6+. Во-вторых, металлический рутений составлял не более 8% от общего его содержания в катализаторе. Чем объясняется такое низкое содержание металлического рутения после процедуры восстановления катализатора? И в-третьих, *на этом этапе исследования*, какие у соискателя были основания говорить о *«двух типах активных центров»*? Каким образом подтверждалась и дискриминировалась активность упомянутых разных центров?

4) Продолжение вопроса 3. Соискатель считает, что оптимальными реакционными условиями *«гидролитического гидрирования целлюлозы»* до сорбита являются следующие: катализатор 3%Ru/СПС MN270, температура 205°C, давление H₂ 60 бар, время 60 минут. Что происходит с упомянутым катализатором в этих условиях? Проводился ли РФЭС-анализ частиц рутения после реакции? Имеются ли у соискателя экспериментальные данные для обсуждения влияния выбранных реакционных условий на состояние нанесённого рутения?

Вызывает также вопрос форма представления выводов, которые по своей

формулировке больше походят на слабо конкретизированное обобщение-заключение, чем на строго структурированные выводы.

6. Отзыв доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» **Пахомова Павла Михайловича**

Автор отзыва отмечает, что создание технологий получения платформенных соединений из биомассы – одно из важнейших направлений современной химической промышленности. Тематика работы посвящена разработке новых каталитических систем, используемых в процессах конверсии полисахаридов. Продукты этих процессов – сахарные спирты, гликоли, глюконовая и глюкаровая кислоты – востребованные платформенные соединения, это обуславливает актуальность диссертационного исследования. Работа является фундаментальным исследованием, направленным на использование магнитоотделяемых каталитических систем при переработке возобновляемых источников сырья. Определены наиболее эффективные катализаторы – композиты на основе свёрнутого полистирола и мезопористого оксида кремния, содержащие рутений и другие благородные металлы; установлены оптимальные условия проведения процессов. Были разработаны методы синтеза указанных катализаторов, выявлены закономерности протекания процессов гидролитического гидрирования целлюлозы, инулина, а также гидролитического окисления целлобиозы, предложены схемы реакций, рассчитаны математические модели и определены их параметры. Практическая значимость подтверждается результатами опытно-промышленных испытаний пилотных установок синтеза разработанных катализаторов.

Отзыв содержит **3 вопроса и замечания:**

- 1) Из текста автореферата непонятно, как повлияло изменение скорости перемешивания на наблюдаемую скорость реакции и селективность по целевым продуктам.
- 2) Было ли исследование влияния свойств целлюлозы (степени полимеризации, кристалличности, размеров частиц) на процесс её гидролитического гидрирования?
- 3) Автореферат не лишён грамматических ошибок и неточностей.

7. Отзыв доктора химических наук, доцента, профессора Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» **Голубевой Елены Николаевны**

Автор отзыва отмечает, что в последние десятилетия внимание мирового сообщества привлекает проблема повышения эффективности переработки возобновляемых ресурсов, в частности лигноцеллюлозной биомассы, в продукты с добавленной стоимостью. Диссертационная работа посвящена разработке новых гетерогенных каталитических систем на основе благородных металлов, нанесённых на полимерные носители, а также неорганические носители, что является актуальной задачей при получении платформенных соединений из биомассы. Гетерогенно-каталитические системы на неорганических носителях можно впоследствии отделять от катализата с помощью внешнего магнитного поля, что повышает возможности их отделения, регенерации и рецикла. Синтезированные катализаторы предназначены для процессов гидролитического гидрирования и гидрогенолиза целлюлозы и инулина до сорбита и маннита и гликолей, а также для гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот. Соискателем впервые показано, что применение указанных выше катализаторов

позволяет получать целевые продукты с хорошим выходом. Синтезированные катализаторы охарактеризованы с помощью современных физико-химических методов анализа. Особо отмечен грамотный кинетический анализ, позволивший получить качественные и количественные характеристики исследуемых процессов. Результаты работы достоверны, могут стать основой для разработки практически значимых процессов переработки растительных полисахаридов. Актуальность дополнительно подтверждается тем, что работа проводилась в рамках научно-технических проектов при поддержке РНФ и РФФИ, а полученные диссертантом решения защищены патентами РФ. Полученные результаты работы соответствуют современным тенденциям перехода к использованию возобновляемого сырья для получения различных органических молекул-платформ.

Отзыв содержит **4 вопроса и замечания:**

- 1) В качестве одной из задач работы указано: «Провести теоретическое обоснование и прогнозирование свойств гетерогенных каталитических систем для процессов гидролитического гидрирования, гидрогенолиза целлюлозы, гидролитического гидрирования инулина и гидролитического окисления целлобиозы». Из автореферата не совсем ясно, в чём состояло теоретическое обоснование.
- 2) Согласно приведённым схемам реакций, в частности, схеме гидрирования/гидрогенолиза глюкозы, в системе могут накапливаться газообразные продукты. Учитывался ли данный факт при расчёте конверсии/селективности, при выводе формально-кинетических уравнений?
- 3) Рисунок 3. Что за проценты указаны по оси ординат?
- 4) На подписи к рисунку 5 обозначения экспериментальных и теоретических значений идут в произвольном порядке, что затрудняет восприятие материала.

8. Отзыв доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника лаборатории механохимии ФГБУН Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук **Ломовского Олега Ивановича** и кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории механохимии ФГБУН Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук **Подгорбунских Екатерины Михайловны**

Авторы отзыва отмечают, что актуальность развития каталитических способов переработки возобновляемого сырья сегодня подтверждается существованием множества государственных программ, включающих стратегию перехода к углерод-нейтральной экономике с акцентом на переработку биомассы и разработку новых экологически чистых технологий. Поэтому настоящее диссертационное исследование, направленное на разработку новых каталитических систем, в т.ч. с магнитными свойствами, для процессов конверсии полисахаридов в ценные соединения обладает научной и актуальной прикладной значимостью. Полученные результаты важны для понимания фундаментальных основ кинетических реакций гидролитического гидрирования и гидрогенолиза целлюлозы и инулина, а также гидролитического окисления целлобиозы в платформенные соединения. Полученные знания необходимы для решения прикладных задач по созданию гетерогенных каталитических систем нового типа, в т.ч. обладающих магнитными свойствами, и разработки технологических регламентов на синтез катализаторов и процессы каталитической конверсии полисахаридов в сорбит, маннит, гликоли, глюконовую и глюкаровую кислоты,

востребованные в химической, топливной, фармакологической и пищевой промышленности.

Отзыв содержит **4 вопроса и замечания**:

- 1) Значительная часть работы посвящена разработке катализаторов с определёнными магнитными свойствами. Не приведены обоснования необходимости применения таких систем.
- 2) Из текста автореферата не ясно, в виде какого соединения находится Ru в составе катализаторов. Приведены ПЭМ изображения Ru-содержащей наночастицы, но непонятно, каким образом установлено наличие в ней рутения.
- 3) На стр. 16 приведена такая формулировка: «Рефлексы RuO_2 отсутствуют, что указывает на аморфность RuO_2 ». Как аморфная фаза была идентифицирована именно как соединение RuO_2 ?
- 4) На рисунке 7 отсутствует масштабный отрезок, что не позволяет оценить размер Ru-содержащей фазы.

9. Отзыв доктора химических наук, заведующей лабораторией макромолекулярной химии ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» **Шифриной Зинаиды Борисовны**

Автор отзыва отмечает, что диссертация посвящена актуальной научной задаче – разработке и исследованию металлсодержащих гетерогенных катализаторов для процессов каталитической конверсии полисахаридов в платформенные химические соединения. Работа направлена на развитие фундаментальных и прикладных основ каталитических процессов переработки биомассы, а тема полностью соответствует современным приоритетам химии возобновляемых ресурсов и энергосберегающих ресурсов. В исследовании сочетаются методы синтеза катализаторов, их физико-химическая характеристика и кинетическое моделирование реакций. Соискателем разработаны Ru- и Pt-содержащие катализаторы, в том числе магнитно-отделяемые системы на основе $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ и сверхсшитого полистирола. Впервые предложено их применение в процессах гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина, а также в гидролитическом окислении целлобиозы. Применение магнитоотделяемых катализаторов представляют интерес в контексте быстрого и эффективного извлечения из реакционной массы с помощью магнитного поля. Результаты работы могут быть использованы для разработки промышленных процессов получения гликолей, многоатомных спиртов и кислот из возобновляемого сырья.

Отзыв содержит **2 вопроса и замечания**

- 1) В автореферате приведены системы дифференциальных уравнений, описывающие формальные кинетические модели исследуемых процессов. Однако в них не учитывается влияние парциального давления водорода и концентрации катализатора, хотя эти параметры экспериментально варьировались. Следовало бы уточнить, рассматриваются ли модели как эмпирические при фиксированных условиях или предполагается более общая зависимость скоростей от указанных факторов. Это повысило бы физико-химическую интерпретируемость кинетических уравнений.
- 2) Указанные в тексте размеры Ru-наночастиц (1.1-1.3 нм) не вполне согласуются с представленными ПЭМ-изображениями, где по масштабной линейке видны кластеры около 2-2.5 нм. В автореферате отсутствуют гистограммы распределения частиц по размерам. Для подтверждения заявленной монодисперсности следовало

бы привести статистические данные измерений или сослаться на них в диссертации.

10. Отзыв доктора технических наук, доцента, профессора базовой кафедры «Моделирование и проектирование процессов и аппаратов химических технологий» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» **Чураковой Светланы Константиновны**

Автор отзыва отмечает, что синтез платформенных соединений из биомассы в последние годы приобретает важное значение для решения задач химической промышленности. Работа посвящена разработке новых каталитических систем для процессов конверсии полисахаридов в платформенные соединения. Отмечается несомненная научная и практическая значимость работы. Приводится краткий обзор глав диссертации. Отмечается, что в работе найдены научные и технологические подходы к решению актуальной проблемы создания технологий синтеза платформенных соединений из возобновляемого сырья. Основные результаты исследования достаточно полно изложены в опубликованных автором материалах. Апробация работы на конференциях различного уровня, а также наличие патентов РФ подтверждает научную значимость проведённых исследований.

Отзыв содержит **2 вопроса и замечания:**

- 1) В автореферате много опечаток. Например, «физико-химические особенности и технологические параметры ..., способствующих». На стр. 5 в одном абзаце два одинаковых предложения «Проведено формальное описание кинетики..». Стр. 23 «проводилось показало».
- 2) Какие Ru-содержащие наночастицы формировались в случае применения MN100 в качестве носителя?

11. Отзыв доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой Технологии неорганических веществ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» **Нараева В.Н.**

Автор отзыва отмечает, что в мире наблюдается устойчивый интерес к разработке новых технологий, использующих возобновляемое сырьё для производства востребованных химических веществ. Актуальность проблем разработки каталитических процессов глубокой переработки биомассы делает настоящую работу современной и востребованной. В настоящем исследовании соискатель провёл научно обоснованный анализ и обобщить опыт учёных из различных стран в области каталитической конверсии полисахаридов, особенно в среде «зелёного» растворителя – чистой воды в сверхкритическом состоянии. Отмечается, что одним из самых активных и используемых катализаторов гидролитического гидрирования и гидрогенолиза целлюлозы и инулина являются катализаторы, содержащие металлы платиновой группы. А гетерогенизация высокоактивных частиц на различных носителях может рассматриваться как одно из наиболее перспективных направлений разработки катализаторов для конверсии биомассы, что делает работу соискателя весьма актуальной. В ней было проведено фундаментальное исследование – формирование научно-технического задела по созданию технологий синтеза сорбита, маннита, гликолей, глюконовой и глюкаровой кислот из возобновляемого сырья. Впервые предложены магнитные Ru-содержащие катализаторы для процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина, разработаны методики синтеза

катализаторов, проведено их исследование. Отмечается, что научная новизна полученных результатов подтверждается патентами РФ. Внимания заслуживают опытно-промышленные испытания по синтезу разработанных в исследовании катализаторов. В целом полученные результаты могут быть использованы при разработке и совершенствовании технологий каталитической конверсии полисахаридов (целлюлозы) в соединения, которые широко применяются в различных отраслях промышленности.

Отзыв содержит **2 вопроса и замечания:**

- 1) Не описана методика каталитического эксперимента: тип реактора, как отбирались пробы на анализ. Только по мере прочтения текста становится понятным, что использовался автоклав. Какой марки? Как осуществлялось перемешивание?
- 2) Почему в случае магнитоотделяемых катализаторов в качестве носителя использовался силикагель? Перед методикой синтеза таких катализаторов необходимо было не только обосновать выбор носителя, но и привести текстурные характеристики и марку используемого силикагеля. Некоторые результаты, например, удельная поверхность, приводятся дальше, но как насчёт внутридиффузионных осложнений?

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 предложен и охарактеризован:

- Ru-содержащий катализатор на основе сверхсшитого полистирола 3% Ru/СПС MN270, обеспечивающий в реакции гидролитического гидрирования целлюлозы в среде субкритической воды максимальный выход сорбита 27,8%;
- магнитный Ru-содержащий катализатор на носителе $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{СПС}$, обеспечивающий в реакции гидрогенолиза целлюлозы в среде субкритической воды максимальный выход гликолей (этилен- и пропиленгликоля), равный 42%, при полной конверсии целлюлозы;
- магнитный Ru-содержащий катализатор на носителе $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{СПС}$, обеспечивающий в реакции гидролитического гидрирования инулина при полной его конверсии максимальный выход маннита 44,3 и 48,7%, соответственно;

впервые получена и охарактеризована Pt-содержащая гетерогенная каталитическая система на основе сверхсшитого полистирола 3% Pt/СПС MN270. Данный катализатор проявляет высокую активность в реакции гидролитического окисления целлобиозы, позволяющий получать в оптимальных условиях глюконовую кислоту с выходом 63,4% при полной конверсии целлобиозы.

Следует отметить, что показатели процессов при использовании вышеуказанных катализаторов сопоставимы или превышают аналогичные показатели, известные из литературных данных.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

изложены основные подходы к синтезу нового типа гетерогенных каталитических систем на основе благородных металлов, обладающих магнитными свойствами, проявляющих высокую эффективность в процессах конверсии целлюлозы, инулина и целлобиозы в платформенные соединения;

предложены схемы реакций гидролитического гидрирования, гидрогенолиза целлюлозы, а также гидролитического окисления целлобиозы, разработаны формальные кинетические модели процессов и определены параметры этих моделей.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны:

- способ получения магнитоотделяемых каталитических систем на основе Ru и Pt, гетерогенизированных на сверхсшитом полистироле и композите мезопористого силикагеля с Fe_3O_4 , значительно упрощающий сепарацию и рецикл катализаторов;
- лабораторные регламенты на производство Ru-содержащего полимерного катализатора, а также магнитоотделяемого катализатора для переработки полисахаридов;
- лабораторные регламенты на процессы гидролитического гидрирования инулина, гидролитического гидрирования и гидрогенолиза целлюлозы.

Практическая значимость дополнительно подтверждается актами наработки полимерных и магнитных Ru-содержащих катализаторов на пилотных установках, проведённых на предприятиях ООО «Клариант (РУС)» и ООО «НПФ Химмедсервис». Получены патенты РФ на изобретение: № 2497800 «Способ каталитической конверсии целлюлозы в гекситолы»; № 27372594 «Способ синтеза полимерного магнитоотделяемого сорбента»; № 2775227 «Способ получения фурфуроливого спирта с помощью магнитоотделяемого катализатора».

Разработанные катализаторы нового типа, в т.ч. обладающие магнитными свойствами, а также установленные закономерности гидролитического гидрирования, гидрогенолиза, гидролитического окисления полисахаридов могут стать основой для создания технологии получения платформенных соединений из возобновляемых источников сырья.

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 согласуются с опубликованными экспериментальными данными и современными представлениями о каталитических процессах гидрирования и окисления 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. 2 «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и

