

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию Манаенкова Олега Викторовича
«Каталитические системы для процессов синтеза платформенных соединений
из возобновляемого сырья», представленную на соискание учёной степени
доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ**

Необходимость разработки новых, высокоэффективных и экономически выгодных способов синтеза ценных химических соединений из биомассы в настоящее время вышла за рамки чисто научной проблемы, что нашло отражение также и в нормативных документах по устойчивому развитию (Распоряжение Правительства РФ от 14 июля 2021 г. N 1912-р Об утверждении целей и основных направлений устойчивого (в том числе, зелёного) развития РФ). В этом контексте актуальной задачей является разработка новых гетерогенных каталитических систем для синтеза платформенных соединений из растительных полисахаридов, в первую очередь, целлюлозы. Требуется решить множество проблем, связанных со стабильностью катализаторов, их отделением и регенерацией, повышением селективности реакций, заменой органических растворителей, уменьшением негативного воздействия на окружающую среду и т.д. Всё это, как справедливо отмечает автор исследования, требует выполнения фундаментальных требований химического, технологического, экономического, социального и экологического характеров. Решение этих проблем позволит существенно снизить себестоимость востребованных промышленностью соединений, получаемых из возобновляемых источников, к которым относятся, сорбит, маннит, этилен- и пропиленгликоль, глюконовая и глюкаровая кислоты, упоминаемые в диссертации.

Вышеизложенное является обоснованием актуальности диссертационного исследования Манаенкова Олега Викторовича, цель которого заключается в разработке новых катализаторов, в том числе, катализаторов с магнитными свойствами, для конверсии целлюлозы и инулина в сахарные спирты, гликоли, глюконовую и глюкаровую кислоты. Для достижения поставленной цели автором работы были последовательно решены следующие основные задачи: разработаны

методы синтеза гетерогенных катализаторов, адаптированные к использованию в гидротермальных условиях процессов гидролитического гидрирования, гидрогенолиза целлюлозы, гидролитического гидрирования инулина и гидролитического окисления целлобиозы на основе благородных металлов и носителей разного типа, в том числе, обладающих магнитными свойствами; проведены физико-химические исследования разработанных каталитических систем и их тестирование в процессах конверсии растительных полисахаридов с целью определения катализаторов, обладающих максимальной активностью и стабильностью; исследовано влияние условий (температуры, времени реакции, режима перемешивания, соотношения катализатор/субстрат и т.д.) на конверсию исходного сырья, выход и селективность по целевым продуктам; проведено математическое моделирование изучаемых реакций; разработаны лабораторные технологические регламенты на синтез катализаторов и процессы конверсии растительных полисахаридов с их использованием.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в формировании научно-технического задела по созданию методов получения платформенных соединений (гекситов, гликолей, глюконовой и глюкаровой кислот) из возобновляемого сырья. Автором получены новые данные о влиянии условий процесса на конверсию полисахаридов и селективность по основным продуктам. Впервые для процессов синтеза гликолей из целлюлозы и маннита из инулина были предложены магнитные Ru-содержащие катализаторы. Также впервые для процесса гидролитического окисления целлобиозы были использованы Pt-содержащие гетерогенные каталитические системы на основе сверхсшитого полистирола. Проведено формальное описание кинетики исследованных процессов.

Диссертационная работа Манаенкова О.В. оформлена традиционным образом и состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложений. Текст работы изложен на 378 страницах, а также содержит 102 рисунка и 60 таблиц. В списке литературы приведены ссылки на цитируемые работы в количестве 427 наименований.

Во введении приведено обоснование актуальности диссертационного исследования, цель и задачи работы, её научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава диссертационной работы посвящена аналитическому обзору и обобщению современных данных в области каталитической конверсии целлюлозы и инулина.

Во второй главе работы приводятся методики синтеза Ru-содержащих катализаторов на основе свёрнутого полистирола (СПС), а также описание методик проведённых исследований: методики физико-химических исследований катализаторов, методика проведения процесса гидролитического гидрирования целлюлозы до сорбита. Приводятся результаты математического моделирования данного процесса. В частности, было показано, что наиболее эффективным является катализатор 3 % Ru/СПС MN270. При температуре 205 °C; давлении H_2 60 бар за 60 мин конверсия исходной целлюлозы составляет 64,0 %; селективность по сорбиту - 43,5 %.

Третья глава содержит методики синтеза Ru-содержащих катализаторов, обладающих магнитными свойствами, которые были использованы в реакции гидрогенолиза целлюлозы до этиленгликоля и пропиленгликоля. Также приводятся результаты математического моделирования процесса. Автором исследования, в частности, показано, что магнитные катализаторы 5 % Ru- Fe_3O_4 - SiO_2 и 3 % Ru- Fe_3O_4 -СПС MN270 эффективно и в полном объёме отделяются от реакционной массы внешним магнитным полем и сохраняют свои магнитные свойства после кратного использования. При 255 °C, 60 бар H_2 , 50 мин и использовании $Ca(OH)_2$ суммарный выход гликолей для обоих катализаторов составил 40-42 % при 100 %-ной конверсии исходной целлюлозы. Катализаторы также были охарактеризованы разными методами исследования, произведена оценка их магнитных свойств и стабильности в гидротермальных условиях реакции.

В четвёртой главе приведены результаты исследования процесса гидролитического гидрирования инулина в присутствии указанных магнитноотделяемых катализаторов и результаты математического моделирования

процесса. В частности, показано, что при использовании полимерного катализатора 3 % Ru-Fe₃O₄-СПС MN270 выход маннита составил 48,7 %. Однако, с учётом меньшего содержания рутения, производительность 3 % Ru-Fe₃O₄-СПС MN270 по манниту оказывается больше в 1,8 раза – 92,7 ч⁻¹ против 50,7 ч⁻¹ для 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂.

В пятой главе автором изложены методики синтеза катализаторов состава М/СПС MN270, где М = Pt, Au, Pd, Ru, а также результаты их физико-химических исследований. Данные катализаторы были протестированы в процессе гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот. Наиболее эффективным в реакции оказался катализатор на основе платины: конверсия целлобиозы составила 100 %, а селективность по глюконовой и глюкаровой кислотам – 21,6 и 63,4 %, соответственно. Приводятся результаты математического моделирования процесса гидролитического окисления целлобиозы в присутствии платинового катализатора.

Выводы с достаточной полнотой отображают наиболее значимые результаты диссертационного исследования.

Основное содержание диссертации было изложено в 197 печатных работах, в том числе, в изданиях, рекомендованных ВАК и приравненных к ним. Результаты работы докладывались на множестве международных и всероссийских конференциях в виде устных и стендовых сообщений. Автореферат полной мере отражает сущность проведённых исследований.

Достоверность полученных экспериментальных данных обусловлена использованием современных методов исследования катализаторов, поверенного аналитического оборудования, аттестованных методик, общепринятых и признанных в научном сообществе расчётных подходов.

Научная значимость диссертационной работы Манаенкова О.В. заключается в формировании научных основ процессов конверсии растительных олиго- и полисахаридов в востребованные платформенные соединения с использованием гетерогенных катализаторов нового типа, в том числе, с магнитными свойствами.

Положения, выносимые автором на защиту, обоснованы и демонстрируют детальную проработку вопросов синтеза гетерогенных катализаторов и проведения реакций гидролитического гидрирования, гидрогенолиза, гидролитического окисления углеводных субстратов с целью получения платформенных соединений с использованием синтезированных каталитических систем.

По содержанию диссертационной работы необходимо сделать следующие замечания:

1) Первая задача сформулирована некорректно. На мой взгляд, на текущем уровне развития мировой науки она не может быть решена в области гетерогенного катализа, где используются очень сложные многокомпонентные каталитические системы, а также в случае реакций с неоднородными полимерными субстратами. Кроме того, выходы продуктов и стабильность катализаторов обуславливаются не только и не столько структурными особенностями каталитических систем, но их составом и условиями эксплуатации.

2) Почему с увеличением содержания Ru в составе каталитической системы, синтезированной с применением MN100, удельная площадь поверхности (модель БЭТ) растет, ведь автор утверждает, что происходит блокирование пор носителя металлосодержащими частицами?

3) Повлиял ли тип полимера на восстанавливаемость Ru в ходе обработки каталитических систем в токе водорода?

4) О каком внутреннем объёме идет речь в случае систем, нанесенных на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$? Проводился анализ пористости, однако из представленных данных очевидно, что введение металла практически не влияет на удельную площадь поверхности. Это говорит о том, что металл-катализатор находится на поверхности оксидов, а не в объёме.

5) Если, по утверждению автора, в процессе гидролитического окисления целлобиозы при кратном использовании катализатора происходила постепенная деградация СПС, то приводило ли это к вымыванию платины в раствор?

6) Изменялись ли магнитные свойства катализаторов после их кратного использования в исследуемых реакциях?

7) На странице 43 автор указывает «При использовании СКВ основными продуктами являются сахара, при использовании СубКВ – продукты их пиролизного разложения», хотя обычно процесс гидролиза превалирует в субкритической воде.

8) Возможно, описание экспериментальных методик, используемых в работе, следовало бы немного сократить, поскольку они достаточно известны и не несут особой смысловой нагрузки применительно к полученным результатам.

10) В тексте диссертации и автореферата встречаются опечатки и неточности.

Вышеприведённые замечания не снижают научную ценность и значимость результатов исследования. По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа Манаенкова О.В. отвечает требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утверждённого приказом №103ОД от 14.09.2023 г. (с последующими редакциями). Автор работы, Манаенков Олег Викторович, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Яковлев Вадим Анатольевич, доктор химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ», Руководитель Инжинирингового центра Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Почтовый адрес:

630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, дом 5, Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

тел. +7 (383) 3306254

e-mail: yakovlev@catalysis.ru

д.х.н.

Яковлев В.А.

Подпись д.х.н., руководителя Инжинирингового центра Яковлева Вадима Анатольевича заверяю,

Заместитель директора по научной работе ИК СО РАН, к.х.н. Казаков М.О.

10.11.2025

