

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

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

Постепенный переход от углеводородного к возобновляемому сырью в синтезе ценных продуктов во многом предопределяет новые направления исследования в области науки о катализе. Традиционный подход, основанный на функционализации и активации углеводородов, синтезе из них олефинов и ароматических углеводородов, а затем введении гетероатомов с получением различных органических соединений и мономеров при переработке возобновляемого сырья претерпевает своеобразное «обращение». Для получения продуктов необходимым является удаление части кислорода и функциональных групп с использованием различных подходов, на место гидрокрекинга и крекинга тяжелых углеводородов приходят реакции деполимеризации кислородсодержащих полимеров на основе фенолов (лигнин) и сахаров (различные полимеры на основе гексоз и пентоз, прежде всего целлюлоза и гемицеллюлозы). Соединение такой деполимеризации с превращением образующихся фрагментов в функциональные соединения различной природы в one-pot каталитических процессах становится чрезвычайно важным для использования биосырья в промышленности. Разработка таких процессов, в частности за счёт разработки и создания новых версий катализаторов для совмещенных гидролиза и гидропревращений, ретроконденсации для сахаров, является важной задачей. Это подтверждает **актуальность** проводимых в работе Манаенкова О.В. исследований, направленных на создание катализаторов превращения полисахаридов в «молекулы-платформы» для последующего синтеза мономеров и химических продуктов высокой добавленной стоимости.

В соответствии с поставленной целью и для решения обозначенных в работе задач автор провел комплекс исследований, включающий в себя разработку гетерогенных

каталитических систем для процессов гидролитического гидрирования, гидрогенолиза целлюлозы, гидролитического гидрирования инулина и гидролитического окисления целлобиозы, исследование строения и свойств этих новых катализаторов в указанных реакциях, определение оптимальных параметров процессов каталитической конверсии растительных полисахаридов, при которых достигается рост выхода сахарных спиртов, гликолей, глюконовой и глюкаровой кислот; исследование кинетики указанных процессов с использованием ряда таких катализаторов

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературных источников, включающего 427 наименований. Материал работы изложен на 366 страницах машинописного текста, 10 страницах приложений, содержит 60 таблиц и 102 рисунка

Во введении дано обоснование актуальности, новизны и практической значимости диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена методология исследования.

Первая глава посвящена обобщению и анализу литературных данных по гидропревращениям целлюлозы и инулина, направлению протекания реакций и особенностям использования различных типов катализаторов. Определены металлы, прежде всего рутений, которые обеспечивают конверсию полисахаридов в полиолы в условиях гидроирования-гидролиза.

Во второй главе представлены данные по синтезу катализаторов на основе свёрнутого полистирола и соединений рутения, описаны основные особенности поведения указанных катализаторов в гидролитическом гидрировании целлюлозы, приведены данные по влиянию строения и состава катализаторов на селективность процесса. В разделе приведены данные по влиянию отдельных параметров (температура, давление водорода, время протекания процесса) на выходы продуктов реакции, проведено математическое моделирование реакции.

В третьей, главе диссертационной работы представлены экспериментальные данные по синтезу и использованию магнитоотделяемых рутений содержащих катализаторов в гидропревращении целлюлозы в различных условиях, приведены

соответствующие методики синтеза и проведения реакций, результаты оптимизации условий реакции и моделирования кинетики, приведено обсуждение полученных результатов.. На основании проведенных исследований установлены оптимальные условия гидрогенолиза целлюлозы.

Четвертая глава связана с исследованиями гидрогенолиза инулина с использованием магнитоотделяемых катализаторов. Как и предыдущие главы, она объединяет соответствующие методики проведения эксперимента, синтеза катализаторов, данные по исследованию его физико-химических и каталитических свойств.

Наконец, **пятая глава** работы описывает синтез и использование катализаторов на основе сверхсшитого полистирола М/СПС MN270 ($M = Pt, Au, Pd, Ru$), и результаты исследования процесса гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкарной кислот, катализируемого указанными системами. Автор представил в этой главе и часть литературного обзора по методам синтеза указанных кислот и их окислению.

Важно отметить, что автором разработаны катализаторы, демонстрирующие относительно высокие каталитические показатели при переработке соответствующих полисахаридов, хотя высокая селективность достигается лишь в отдельных случаях. Особо следует отметить следующие результаты:

А) Автором разработаны методы синтеза гетерогенных каталитических систем, предназначенных для гидротермальных условий процессов гидролитического гидрирования, гидрогенолиза целлюлозы, гидролитического гидрирования инулина и гидролитического окисления целлобиозы. При этом особо следует указать на использование сверхсшитого полистирола в качестве носителя, который устойчив в воде в субкритическом состоянии.

Б) Показано, что для проведения гидролитического гидрирования микрокристаллической целлюлозы до сорбита, процессов гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы в среде субкритической воды до гликолей наиболее активными являются рутенийсодержащие системы. Для первого процесса был получен катализатор на основе сверхсшитого полистирола, содержащих 3 % Ru и установлены

оптимальные условия реакции (205 °С; парциальное давление H_2 60 бар; 60 мин; соотношение Ru/целлюлоза 0,042 ммоль рутения в составе катализатора на 1 г целлюлозы), при которых конверсия целлюлозы составляет 64,0 %; селективность по сорбиту - 43,5 %. Для проведения второго процесса были предложены магнитоотделяемые катализаторы 5 % Ru- Fe_3O_4 - SiO_2 и 3 % Ru- Fe_3O_4 -СПС MN270, которые обеспечивали в присутствии гидроксида кальция в оптимальных условиях выход гликолей в 42 % при конверсии субстрата 100 %. Указанные катализаторы оказались активны в гидролитическом гидрировании инулина до маннита, который в оптимальных условиях образовывался с выходом более 40 %. Благодаря наличию магнетита катализаторы легко отделялись от продуктов реакции с использованием магнита и могли быть использованы повторно.

В) Найден эффективный катализатор для процесса гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот - Pt-содержащий катализатор на основе свёрнутого полистирола (3 % Pt/СПС MN270), который обеспечивает выход глюкаровой кислоты 63,4 %. Максимальный выход глюконовой кислоты составлял 21,6 %

В диссертации значительное внимание уделено исследованию полученных каталитически активных материалов. Все катализаторы были охарактеризованы различными физико-химическими методами, получены данные об их количественном и качественном составе, пористости, характеристиках активной фазы, определена стабильность катализаторов в условиях реакции. Были проведены кинетические эксперименты и предложены формальные кинетические модели, описывающие исследуемые процессы. Также следует указать, что авторами разработаны лабораторные регламенты синтеза катализаторов 3 % Ru/СПС MN270, 5 % Ru- Fe_3O_4 - SiO_2 , проведены опытно-промышленные испытания пилотных установок синтеза указанных катализаторов

Оценивая представленную к защите докторскую диссертацию Манаенкова О.В., следует, в первую очередь, подчеркнуть, что в ней получены важные результаты фундаментальных и поисковых исследований, направленные на создание новых катализаторов процессов превращения целлюлозы и инулина для таких процессов как гидролитическое гидрирование, гидрогенолиза целлюлозы, гидролитического гидрирования инулина и гидролитического окисления целлобиозы. Автор получил ряд

новых научных результатов, расширяющих современные представления о закономерностях протекания указанных процессов с использованием предложенных систем и особенностях каталитического действия этих систем в превращении полисахаридов. Кроме того, в результате систематического изучения различных факторов, влияющих на каталитические свойства предложенных катализаторов установлены оптимальные условия соответствующих процессов, обеспечивающие приемлемые выходы целевых продуктов. **Практическая ценность** диссертации заключается в том, что её результаты могут служить основой для получения эффективных катализаторов превращения полисахаридов в такие продукты как сорбит, маннит, этиленгликоль, пропиленгликоль, глюконовую и глюкаровую кислоты. Это делает перспективным промышленную реализацию полученных результатов.

Материал диссертационной работы представляет интерес для специалистов, работающих в области гетерогенного катализа, нефтехимии и органического синтеза, а также для специалистов, занимающихся получением и изучением свойств катализаторов на основе полимерных носителей, поиском направлений их возможного применения в химии. На основании полученных экспериментальных результатов и их всестороннего анализа автором сделаны выводы, которые позволяют заключить, что поставленные в работе задачи им успешно решены. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

Хотелось бы отметить некоторые замечания по работе, которые не снижают её ценности, высокий научный уровень и практическую значимость.

1. Автор не выделил отдельно экспериментальную часть работы, включив ее в отдельные главы, что не всегда позволяет ясно излагать полученные результаты и ведет к повторениям в тексте и неудобству в восприятии результата.

2. Автор не сохранил единый подход к описанию результатов и приведения литературных данных. Введения к каждой главе в отношении выбора катализаторов со ссылками на литературу кажутся органичными, но что касается пятой главы, то она выглядит «отдельно» от всей работы благодаря включению в обсуждения результатов собственно раздела литературного обзора. Связанная с окислением полисахаридов, сама глава отличается от основного материала работы и такое помещение литературных подглав

подчеркивает это. Хотелось бы, чтобы автор был последователен и, либо включал соответствующие части в обсуждение, отказавшись от литературного обзора, либо поместил эту часть в первую главу

3. Значительное количество данных, приводимых автором на рисунках и в таблицах касается конверсии и селективности процесса. В таблицах приведены выходы и селективности с указанием первого знака после запятой, что в целом выглядит сомнительно. Представляется, что без использования статистической обработки такое представление результатов не имеет смысла с учетом использованных методов анализа – достаточно было бы привести данные без десятых.

4. Результаты по гидрогенолизу целлюлозы и инулина, как правило, приводятся при 100 % конверсии целлюлозы, а селективность по приведенным в таблицах продуктам оказывается около 40 %. Возникает вопрос, что представляют собой остальные продукты, являются ли они продуктами превращения моносахарида, сохраняющего число атомов углерода в целлюлозе и инулине, или являются продуктами превращения целевых продуктов. Что это за соединения и насколько правомерны кинетические схемы в этом случае. Даже там, где ряд соединений (например, в газовой фазе) определены, количество неустановленных по структуре веществ довольно велико и автор предпринял лишь попытку их качественного определения. Так, например, зависимости $X \sim \theta$ для гидрирования/гидрогенолиза глюкозы показывает, что неопределенные продукты являются скорее продуктами превращения глюкозы и сорбита (на это же указывают значения констант скорости) и определение их состава было бы достаточно важным.

5. Важными являются данные по повторному использованию катализаторов, которые в ряде случаев отсутствуют (превращение целлюлозы в сорбит) или приводятся при 100 % конверсии субстрата. Последнее не позволяет без кинетики оценить степень дезактивации катализатора в условиях процесса. Кроме того, важными являлись бы данные по особенностям изменения строения и валентного состояния металла на поверхности катализатора, изменения площади поверхности, объема пор и др. С учетом условий превращений стабильность структуры носителя особенно важна для систем на основе оксида кремния. Также хотелось бы иметь данные по степени сохранения магнитно-активных частиц окиси железа на катализаторах.

6. Не очень понятно, почему лабораторные регламенты названы регламентами на производство. Речь идет о синтезе в лабораторных условиях, а не с использованием промышленных аппаратом и такое выражение неудачно.

Высказанные замечания не затрагивают основных выводов и положений диссертационной работы, представляющей собой законченное научное исследование, выполненное на высоком теоретическом и практическом уровнях в области нефтехимии и катализа. Результаты получены с использованием современных физико-химических методов анализа и не вызывают сомнений. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием широкого спектра современных физико-химических методов исследования и подтверждена представительными данными каталитических измерений. Все это позволяет квалифицировать работу как важное достижение в области создания катализаторов для превращения полисахаридов в молекулы-платформы.

Основные результаты диссертации представлены в 41 статье в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, в том числе, рекомендованных перечнем ВАК, многочисленных тезисах и сборниках докладов и 3 патентах РФ.

В целом можно отметить, что диссертационная работа, направленная на создание новых фундаментальных подходов к получению новых катализаторов превращения полисахаридов с получением ценных химических продуктов низкомолекулярной природы (ди- и полиспирты, гидрокислоты), выявление оптимальных условий соответствующих процессов, построение их кинетических моделей по своей актуальности, научной и практической значимости полностью соответствует 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), предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор, Манаенков Олег Викторович, заслуживает присуждения ему учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент: директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Доктор химических наук (специальность 02.00.13 – Нефтехимия), профессор, академик
РАН Максимов Антон Львович

Я, Максимов Антон Львович, согласен на автоматизированную обработку персональных
данных, приведенных в настоящем документе.



/Максимов А.Л./

Подпись Максимова Антона Львовича заверяю.

Учёный секретарь ИНХС РАН

д-р хим. наук, доцент



/ Ю.В. Костина /



Дата составления отзыва: 12.11.2025 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии
наук (ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Тел. (495) 955-42-01

E-mai: director@ips.ac.ru