

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., профессора Таран Оксаны Павловны
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**

Диссертационное исследование Манаенкова Олега Викторовича **нацелено** на разработку новых каталитических систем, в том числе с магнитными свойствами, для процессов конверсии растительных полисахаридов в платформенные соединения. Работа находится на стыке нескольких актуальных направлений химии: катализа, технологии переработки биомассы и «зелёной» химии. Разработка эффективных методов получения платформенных соединений из возобновляемого растительного сырья является важной научной и технической задачей современной химии, химической технологии и катализа в контексте перехода к устойчивой «зелёной» экономике и поиска альтернатив ископаемым ресурсам. Растительные углеводы и их производные (сорбит, пропиленгликоль, этиленгликоль, глюконовая и глюкаровая кислоты) нашли широкое применение в фармацевтической промышленности для стабилизации лекарственных форм различного строения, а также для получения важных химических продуктов. Однако их современное промышленное производство основано на нефтехимических, биотехнологических и электрокаталитических способах. Каталитические технологии конверсии растительной биомассы в рассматриваемые платформенные соединения представляют привлекательную альтернативу существующим методам, поскольку обеспечивают более высокую производительность и меньшую себестоимость. Несмотря на проводимые в последние годы интенсивные исследования в области получения платформенных соединений с использованием гомогенных и гетерогенных катализаторов, особенности применения гетерогенных каталитических систем – в частности, на

основе биметаллических и магнитоотделяемых наночастиц — изучены недостаточно полно.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что тема диссертационной работы Манаенкова Олега Викторовича безусловно **актуальна**. Цель и задачи, сформулированные автором диссертационной работы, находятся в русле **современного** направления развития катализа для переработки растительного сырья. Для выполнения поставленной цели были успешно решены задачи аналитического, теоретического и прикладного характера. Разработаны методы оценки каталитической активности в реакциях получения сорбита, маннита, этиленгликоля, пропиленгликоля, глюконовой и глюкаровой кислот, оценена активность синтезированных катализаторов различного строения в вышеуказанных реакциях, определено влияние состава наночастиц и текстурных свойств катализатора на их активность, разработаны методы контроля активности и селективности катализаторов в реакциях получения платформенных соединений, получены кинетические закономерности протекания реакции получения сорбита, маннита, этиленгликоля, пропиленгликоля, глюкаровой и глюконовой кислот на исследованных катализаторах.

Научная новизна выполненного исследования заключается в получении новых данных об особенностях протекания реакций получения платформенных соединений, на основе полученных данных предложены схемы реакций, рассчитаны математические модели процессов и определены их кинетические параметры. Впервые для процессов гидрогенолиза целлюлозы гидролитического гидрирования инулина были предложены магнитные Ru-содержащие катализаторы. Для процесса гидролитического окисления целлобиозы впервые 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. Проведено формальное описание кинетики процесса.

Рассматриваемая диссертационная работа построена традиционным образом, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы. Текст работы изложен

на 378 страницах, с учётом приложений, содержит 102 рисунка и 60 таблиц. Список литературы включает 427 ссылок на отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** дана постановка проблемы, определена цель, сформулированы задачи исследования, приведена краткая характеристика работы.

В **первой главе** проведен глубокий анализ литературы по рассматриваемой проблеме и обобщены современные данные в области каталитической конверсии растительных полисахаридов. Рассмотрены строение и свойства растительных полисахаридов (целлюлозы и инулина), использование полисахаридов в качестве сырья для производства химикатов и топлив, процессы их гидролитического гидрирования и гидрогенолиза с использованием различных каталитических систем и растворителей. В заключение литературного обзора делаются выводы о перспективных направлениях исследований.

Вторая глава работы посвящена разработке и исследованию каталитических систем на основе свёрнутого полистирола для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы. В главе приведены основные методы и методики проводимых исследований, включая методики проведения реакции гидрогенолиза целлюлозы и инулина, методики физико-химического исследования использованных катализаторов. Синтезированные катализаторы были протестированы в реакции гидролитического гидрирования целлюлозы. Показано, что наиболее эффективным является катализатор 3 % Ru/СПС MN270, использованный в дальнейших исследованиях. С целью подбора адекватной кинетической модели, удовлетворительно описывающей экспериментальные данные, были проанализированы различные пути протекания реакции и предложена схема реакций.

Третья глава диссертации рассматривает результаты исследований, направленных на разработку магнитоотделяемых каталитических систем для процесса гидрогенолиза целлюлозы. Глава содержит методики синтеза магнитоотделяемых Ru-содержащих катализаторов, результаты их исследований, результаты исследования процесса гидрогенолиза целлюлозы до гликолей в присутствии магнитных катализаторов, результаты математического

моделирования процесса гидрогенолиза целлюлозы. Определено, что размер частиц магнетита составляет 40 ± 5 нм, а размер Ru-содержащих НЧ – $2,0 \pm 0,5$ нм. Средний размер наночастиц магнетита в случае полимерного катализатора оказался значительно больше, чем для катализатора на основе мезопористого SiO_2 , что может быть связано с отличием в методиках синтеза магнетита, в частности, из-за разной природы используемого прекурсора. Показано, что Fe_3O_4 также выступает в роли сокатализатора, и при его отсутствии селективность по гликолям снижается практически в 2 раза. Стабильность магнитного катализатора 5 % Ru- Fe_3O_4 - SiO_2 была продемонстрирована в трёх последовательных циклах использования, в которых не было зафиксировано заметного уменьшения селективности по гликолям.

Четвертая глава рассматривает результаты исследования процесса гидролитического гидрирования инулина в присутствии магнитоотделяемых Ru-содержащих катализаторов, результаты математического моделирования указанного процесса. Показано, что при использовании полимерного магнитного катализатора 3 % Ru- Fe_3O_4 -СПС MN270 выход маннита составил 48,7 % при прочих равных условиях. Однако с учётом меньшего содержания рутения в полимерном катализаторе, производительность 3 % Ru- Fe_3O_4 -СПС MN270 по манниту оказывается больше в 1,8 раза – $92,7 \text{ ч}^{-1}$ против $50,7 \text{ ч}^{-1}$ для 5 % Ru- Fe_3O_4 - SiO_2 .

Пятая глава работы обсуждает исследование процесса гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот и содержит методики синтеза катализаторов M/СПС MN270 ($M = \text{Pt}, \text{Au}, \text{Pd}, \text{Ru}$), результаты их исследований, результаты исследования процесса гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот в присутствии синтезированных катализаторов, результаты математического моделирования процесса гидролитического окисления целлобиозы. Наиболее эффективным в реакции оказался катализатор на основе платины: конверсия целлобиозы составила 100 %, а селективность по глюконовой и глюкаровой кислотам – 16,1 и 41,5 % соответственно. Катализатор 3 % Au/СПС MN270 оказался менее эффективным.

После окончания эксперимента в жидкой фазе было обнаружено значительное количество глюкозы, целлобионовой кислоты и незначительное количество глюконовой кислоты. Глюкаровая кислота присутствовала в очень малых (следовых) количествах. Конверсия целлобиозы при этом составила 86,2 %.

В разделе **Заключение** приведены **Выводы**, сделанные на основании полученных результатов исследований, которые соответствуют научным положениям, цели и задачам диссертационной работы. В выводах обобщены наиболее значимые результаты, а также подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования.

Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских конференциях. По результатам исследований опубликовано 197 печатных работ, в том числе 41 в изданиях, рекомендованных ВАК и приравненных к ним. Содержание опубликованных работ в полной мере отражает сущность проведенных исследований.

Автореферат отражает цели, задачи, основные положения и выводы диссертации, а по своей структуре соответствует её содержанию.

Достоверность полученных экспериментальных данных обеспечена применением современных физико-химических методов исследования катализаторов и анализа состава продуктов реакции, подтверждается сходимостью полученных результатов и отсутствием противоречий с данными ранее опубликованных работ.

Научная значимость работы заключается в изучении основ реакции получения платформенных соединений в присутствии катализаторов. Рассмотренные в работе катализаторы могут быть использованы в промышленности для получения сорбита, маннита, этиленгликоля и пропиленгликоля, глюкаровой и глюконовой кислот.

Положения, выносимые на защиту, обоснованы и показывают детальную проработку вопросов проведения реакции получения сорбита, маннита, этилен- и пропиленгликоля, глюконовой и глюкаровой кислот на исследуемых катализаторах.

Диссертационную работу Манаенкова О.В. можно охарактеризовать как **полноценное** **завершенное** научное исследование, обладающее **четкой структурой** и **логикой** исследования. Диссертация написана хорошим литературным языком, практически не содержит опечаток, оформление графического и схематического материала высокого качества.

Имеется несколько **вопросов и замечаний** к содержанию работы и изложению материала.

- 1) В разделе «1.1.3.3 Гидролиз целлюлозы в суб- и сверхкритической воде» на страницах 41-42 приведены данные по экстракции флавоноидов и пектина – не имеющие непосредственного отношения к данному разделу. Зачем это сделано?
- 2) В выводах по литературному обзору следовало бы уделить некоторое внимание требованиям, предъявляемым к активным центрам катализаторов.
- 3) Не понятно, что подразумевается под термином оптимальные параметры сушки, приведенном на 101 странице диссертации. Это технические параметры сушки – скорость сушки, глубина сушки или экономические параметры – себестоимость сушки?
- 4) На странице 106 автор приводит методику синтеза катализатора с использованием комплексного растворителя, включающего метанол и тетрагидрофуран, что является нетехнологичным для промышленного использования. Кроме того, на стадии промывки катализатора используется ацетон, вещество из списка А. Планируется регенерация для возврата растворителей в технологический цикл? Если планируется, то каким образом?
- 5) Хотелось бы увидеть в диссертации корреляционные зависимости селективности, скорости образования основных продуктов и свойств суб- и сверхкритической воды.
- 6) На стр. 171 автор утверждает « селективность по этиленгликолю (конечному продукту ретроальдольного распада глюкозы, рисунок 12) при

давлении водорода 40 бар максимальна и составляет 1,8 %». Возникает вопрос, можно ли считать селективность 1,8 % значимой величиной, достойной обсуждения? И далее, автор обсуждает значения селективности, возможно, сравнимые с ошибкой эксперимента «...(до 1,1 %), что, по всей видимости, обусловлено уменьшением количества распадающейся по ретроальдозольному механизму глюкозы, а потом медленно растёт до 1,6 %....». Какова ошибка эксперимента по сравнению со значениями вышеуказанных величин?

- 7) Из текста работы не ясно как оценивался вклад нестационарного процесса гидрогенолиза во время нагрева реакционной массы?
- 8) В работе имеется ряд орфографических, стилистических и пунктуационных ошибок и неточностей. Например: стр. 28 «.....изосорбида.....»; стр. 39 – выравнивание текста по центру, стр. 42 «...для дальнейших исследований, в целом, в области переработки [59] и биомассы [59, 71, 72], в частности»; стр. 5 «...Мпа [54]»; рисунок 8 – наличие нечитаемых символов; стр. 74 «...увеличивает выход ЭГ до 61 % и 73 %, соответственно». При этом выход практически не меняется.» Стр. 78 «...Sn-содержащие активные центры (SnO, сплав NiSn) активны ... то время как активная фаза.... Кроме того, SnO проявляет активность »; стр. 80 «... конверсии древесины эвкалипта и бумаги...». На стр. 108 приводятся пронумерованные формулы, стр. 110 «вакуум – 0,00 мм. рт. ст.». На стр. 200 «...однако функционализированные таким образом наночастицы, все еще сталкиваются с проблемами ...», стр. 206, 224 пронумерованная формула, стр. 239 «При изменении наблюдалось изменение.....», стр. 292 «и заканчивая чистой кристаллической глюкозой кислоты».

Указанные замечания носят дискуссионный характер, **не затрагивают существа работы и основных выводов.** 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). Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ. В ходе выполнения диссертационной работы автором решена важная научная задача по разработке физико-химических основ получения платформенных соединений с использованием стабильных катализаторов.

Полученные в работе результаты вносят **существенный вклад** в развитие научных основ каталитической конверсии биомассы и открывают перспективы для создания новых промышленных технологий. Таким образом, диссертационная работа Манаенкова О.В. представляет собой завершённое научное исследование, её автор **безусловно заслуживает** присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор

заведующий лабораторией каталитических превращений возобновляемых ресурсов Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Таран Оксана Павловна

Дата: 11 ноября 2025 г.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.15 – «Кинетика и катализ»

Контактные данные:

тел.: +7(391) 205-19-46, e-mail: taran.op@icct.krasn.ru

Адрес места работы: 660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24;
Институт химии и химической технологии СО РАН

Подпись сотрудника ИХХТ СО РАН

д.х.н., профессора Таран О.П. удостоверяю:

Ученый секретарь ИХХТ СО РАН



к.х.н., с.н.с. Воробьев С.А.