

«УТВЕРЖДАЮ»

директор Федерального государственного
бюджетного учреждение науки Институт
органической химии им. Н. Д. Зелинского
Российской академии наук

академик РАН А.О. Терентьев




«14» октября 2025

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук на
диссертационную работу МАНАЕНКОВА ОЛЕГА ВИКТОРОВИЧА,
выполненную на тему «Каталитические системы для процессов синтеза
платформенных соединений из возобновляемого сырья», представленную на
соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. -**

Кинетика и катализ

Актуальность темы. Диссертационная работа Манаенкова О.В. направлена на создание новых каталитических систем, в том числе, с магнитными свойствами, для процессов конверсии растительных полисахаридов (целлюлозы, инулина) в платформенные соединения (многоатомные спирты, гликоли, глюконовую и глюкаровую кислоты).

Актуальность исследования каталитической переработки растительного сырья обусловлена возрастающими потребностями современной химической промышленности в возобновляемых источниках органических веществ. Растительное сырье представляет собой богатый источник углерода, доступный повсеместно и обладающий значительным потенциалом для синтеза широкого спектра химически значимых продуктов. Катализаторы играют ключевую роль в повышении эффективности процессов конверсии биомассы и первичных продуктов ее переработки, обеспечивая селективность реакций и снижая энергетические

затраты. Это позволяет создавать новые технологии производства экологически чистых материалов, альтернативных нефтехимическим продуктам.

Одним из перспективных направлений является получение кислородсодержащих соединений, таких как спирты, альдегиды и кетоны, широко используемые в фармацевтике, косметологии и пищевой промышленности. Применение катализаторов на основе переходных и благородных металлов обеспечивает высокую активность и стабильность процесса, позволяя эффективно преобразовывать растительные полисахариды и лигнин в ценные химические соединения. Важным аспектом исследований также является разработка методов глубокой переработки лигнина, который традиционно считается трудно перерабатываемым компонентом биомассы.

Кatalитический подход открывает возможности для устойчивого развития химического сектора экономики, минимизации антропогенного воздействия на окружающую среду и снижения зависимости от ископаемых ресурсов. Таким образом, изучение механизмов катализа и оптимизация условий реакции представляют значительный научный интерес и имеют важное прикладное значение для решения глобальных экологических проблем и повышения энергоэффективности производственных процессов.

Таким образом, исходя из вышесказанного, можно утверждать, что тема диссертационной работы Манаенкова О.В., безусловно, имеет высокую степень актуальности. Цель и задачи, сформулированные автором, находятся в русле современного магистрального направления развития химической технологии.

Научная новизна и практическая значимость исследований. В диссертационной работе Манаенкова О.В. представлены результаты, обладающие научной новизной и практической значимостью. В частности, предложена новая методика синтеза катализаторов процесса конверсии биомассы. Получены новые данные о влиянии условий процесса на конверсию полисахаридов и селективность по основным продуктам. Проведено формальное описание кинетики исследуемых процессов. Впервые для процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина были предложены магнитные Ru-содержащие катализаторы. Также впервые для процесса гидролитического окисления целлобиозы были использованы Pt-содержащие гетерогенные катализитические системы на основе

сверххсшитого полистирола. Получены новые данные о влиянии условий проведения процесса на конверсию целлобиозы и селективность по основным продуктам. Проведено формальное описание кинетики процесса.

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.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.
Обоснованность и достоверность полученных автором результатов обусловлена использованием большого числа современных методов исследования, корректной и правильной интерпретацией полученных данных.

Результаты диссертационной работы были представлены на многочисленных конференциях, в том числе, международных.

Рекомендации по использованию результатов диссертации.
Сформулированные Манаенковым О.В. подходы к процессу переработки биомассы позволяют применить полученные данные при создании технологии каталитической конверсии растительных полисахаридов в соединения-платформы.

Краткая характеристика основного содержания диссертации.
Диссертационная работа Манаенкова О.В. состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений.

Во введении автором обосновывается актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов диссертационного исследования.

В первой главе, посвященной литературному обзору, приводятся сведения об объектах исследования. На основании анализа литературных источников автором сделан обоснованный вывод о том, что растительные полисахариды являются наиболее перспективными возобновляемыми источниками для производства химикатов с высокой добавленной стоимостью и компонентов жидкого топлива, что обусловлено большими запасами этих полисахаридов в природе и достаточно

высокой скоростью их возобновления. В связи с этим представляет интерес дальнейшее изучение и оптимизация процессов конверсии растительных полисахаридов (целлюлозы, инулина) в соединения-платформы - сахарные (многоатомные) спирты, гликоли, глюконовую и глюкаровую кислоты.

Во второй главе автором приведены разработанные и использованные в работе методы и методики исследований, проведенных на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Тверской государственный технический университет", в том числе:

- методика синтеза Ru-содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола (СПС) и его функционализированных производных;
- методики проведения физико-химических исследований СПС и катализаторов на его основе методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофлуоресцентного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, инфракрасной Фурье-спектроскопии;
- методика гидролитического гидрирования целлюлозы с использованием Ru-содержащих катализаторов на основе СПС.

В этой же главе приведено описание результатов исследования Ru-содержащих катализаторов на основе СПС и процесса гидролитического гидрирования целлюлозы до сорбита в присутствии синтезированных катализаторов, а также результаты математического моделирования процесса гидролитического гидрирования целлюлозы. Обобщение полученных результатов позволило сделать выводы о перспективности применения Ru-содержащих катализаторов в реакциях гидролитического гидрирования целлюлозы.

В третьей главе приведены методики синтеза магнито-отделяемых Ru-содержащих катализаторов и результаты их исследований, результаты исследования процесса гидрогенолиза целлюлозы до гликолей в присутствии магнитных катализаторов, а также результаты математического моделирования процесса гидрогенолиза целлюлозы. В работе были предложены катализаторы нового типа, обладающие магнитными свойствами ($5\% \text{Ru-Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ и $3\% \text{Ru-Fe}_3\text{O}_4$ -СПС, использован СПС марки MN270). После оптимизации технологических параметров процесса суммарный выход гликолей для обоих катализаторов составил 40-42% при

100%-ной конверсии целлюлозы. Показано, что катализаторы эффективно и в полном объеме отделяются от реакционной массы внешним магнитным полем и сохраняют свои магнитные свойства после многократного использования.

Четвертая глава работы посвящена исследованию процесса гидролитического гидрирования инулина в присутствии магнито-отделяемых Ru-содержащих катализаторов. По результатам проведения экспериментальных исследований определены оптимальные технологические параметры процесса, обеспечивающие максимальный выход маннита - катализатор 5%Ru-Fe₃O₄-SiO₂. Условия процесса: 150°C, парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 45 минут, загрузка катализатора 0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина. В этих условиях конверсия инулина составляет 100%, выход маннита – 44,3%. При использовании полимерного катализатора 3%Ru-Fe₃O₄-СПС (MN270) выход маннита составил 48,7% при прочих равных условиях.

Наконец, в пятой главе приведены методики синтеза катализаторов М/СПС (MN270) (M = Pt, Au, Pd, Ru) и результаты их исследований, результаты исследования процесса гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот в присутствии синтезированных катализаторов, а также результаты математического моделирования процесса гидролитического окисления целлобиозы. Для процесса гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот в работе впервые были предложен Pt-содержащий катализатор на основе сверхсшитого полистирола (3%Pt/СПС, MN270). При оптимальных значениях технологических параметров процесса (145°C, парциальное давление O₂ 5 бар, массовое соотношение субстрат/катализатор 4/1, 2 ч) был получен максимальный выход глюкаровой кислоты 63,4%. Максимальный выход глюконовой кислоты составил 21,6% при продолжительности времени реакции 1 ч и прочих равных условиях. Конверсия исходной целлобиозы в обоих случаях составляет 100%.

В заключении автором приведены обоснованные выводы по результатам исследовательской работы.

В целом, диссертация Манаенкова О.В. представляет собой оригинальную научно-исследовательскую работу, обладающую высоким уровнем научной и практической значимости.

Замечания и вопросы по работе. По диссертационной работе Манаенкова О.В. могут быть сделаны следующие замечания:

1. Поскольку в работе не описываются механизмы обсуждаемых реакций, то взаимосвязь между составом и морфологией синтезированных катализитических систем и выходами целевых продуктов неочевидна. Какие рекомендации мог бы дать автор диссертации для дальнейшего повышения эффективности катализаторов гидролитического гидрирования и гидрогенолиза углеводов?

2. С помощью какого метода оценивалась степень вымывание рутения из катализатора в процессе использования? Возможно ли, что кажущееся вымывание активной фазы связано с увеличением массы катализатора вследствие адсорбции на его поверхности побочных продуктов реакций?

3. В литературе есть данные по гидрогенолизу углеводов с применением неблагородных металлов, например, меди, что позволяет уделить катализитические системы. Рассматривал ли диссертант такую возможность? Или возможность использования биметаллических катализаторов с низким содержанием благородного металла, содержащих рутений и медь.

4. Проводилось ли сравнение поведения магнитных и немагнитных катализаторов в одинаковых процессах? Например, проводилось ли тестирование магнитных катализаторов в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы?

5. В тексте диссертации и автореферата встречаются опечатки и неточности: в тексте нет ссылок 207, 213-219, 222, 262 и 315, которые присутствуют в списке литературы; в диссертации два рисунка 92, а Таблица 32 неправильно указана в тексте как Таблица 3.17.

Указанные недостатки не влияют на высокую оценку работы в целом. Цель проводимых автором исследований, теоретические и экспериментальные методы решения поставленных задач, а также заключительные выводы логически связаны и оптимальны.

Общее заключение. Основные результаты диссертации опубликованы в 197 печатных работах, в том числе в 41 работе – в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных Scopus, и в изданиях из рекомендованного перечня ВАК Минобрнауки РФ. По результатам диссертационного исследования автором получены три патента на изобретения.

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), а ее автор, Манаенков Олег Викторович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Диссертация рассмотрена на заседании Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов (№14) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук «19» сентября 2025 года.

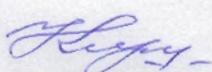
Заведующий лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов (№14) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), д.х.н. (02.00.15 – Кинетика и катализ), проф.

 Л.М. Кустов

Подпись заведующего Лабораторией №14 ИОХ РАН д.х.н., проф. Кустова Л.М. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



 Коршевец И.К.