

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
(ИНХС РАН)

к.х.н., Куликов А.Б.

«19» _____ 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук на диссертацию **Сычева Валентина Владимировича** на тему: **«Наноразмерные бифункциональные Ru/C катализаторы для процессов переработки компонентов растительной биомассы в ценные химические продукты»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Сычева В.В. посвящена разработке высокоактивных бифункциональных рутениевых катализаторов, нанесенных на мезопористый углеродный материал Сибунит для процессов переработки лигноцеллюлозной биомассы и ее низкомолекулярных производных.

Актуальность представленной автором работы не вызывает сомнений и обусловлена современными мировыми тенденциями развития нефтехимической отрасли, ориентированными на переход к возобновляемым и углерод-нейтральным источникам сырья и энергии в условиях истощения ископаемых ресурсов и ужесточения экологических требований. Лигноцеллюлозная биомасса представляет собой растительное сырье, отличающееся углеродной нейтральностью, распространенностью и доступностью, использование которого может обеспечить устойчивое производство топлив, их компонентов и химических продуктов, а также сократить потребление ископаемого сырья. Эффективная переработка лигноцеллюлозной биомассы затруднена вследствие сложной полимерной структуры основных компонентов (лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз) и сложности их разделения вследствие низкой растворимости. В связи с этим существует необходимость поиска эффективных способов переработки такого сырья. В

диссертационной работе применяют так называемый подход “lignin first”, в результате которого в среде алифатических спиртов в первую очередь перерабатывают лигнин путем деполимеризации, а также выделяют твердый полисахаридный остаток. Данный подход отличается от более распространенного подхода, когда в первую очередь из лигноцеллюлозной биомассы выделяют целлюлозу и гемицеллюлозы, а лигнин остается в качестве побочного продукта. Однако эффективная переработка лигноцеллюлозной биомассы данным способом требует создания специальных каталитических систем, устойчивых в спиртовых средах и обладающих комплексом кислотных и восстановительных свойств, а также определенным размером пор, обеспечивающих доступность активных центров для крупных молекул. В диссертационной работе исследована каталитическая переработка лигноцеллюлозной биомассы, в том числе малоизученного сырья (костра льна), а также описано получение базовых молекул, таких как γ -валеролактон, из сырья на основе биомассы, что является важными задачами современной химической технологии и катализа. В этом контексте проведенные исследования и их тематика являются своевременными и научно значимыми.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка использованных источников, включающего 344 ссылки на работы, а также приложений. Диссертация изложена на 152 страницах печатного текста и включает 49 рисунков, 23 таблицы и 3 приложения.

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, которые необходимо решить для ее достижения, изложена научная новизна, показана практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, указана апробация работы и отмечен личный вклад соискателя в ее выполнение.

Глава 1 (Литературный обзор) включает четыре раздела. Первый раздел посвящен описанию состава лигноцеллюлозной биомассы и строению ее основных компонентов: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, способам их получения и сферам применения. Второй раздел посвящен катализаторам и процессам переработки лигноцеллюлозной биомассы. Особое внимание уделено Ru-содержащим катализаторам, как наиболее перспективным и эффективным в процессах переработки лигноцеллюлозной биомассы. Третий раздел посвящен γ -валеролактону – ценному химическому соединению, получаемому из биомассы, потенциально находящему применение в качестве “зеленого” растворителя, добавки к бензину, сырья для производства ценных химических веществ и компонентов топлив. Подробно описаны способы, процессы и катализаторы его получения, а также сферы применения. В четвертом разделе сделано заключение по литературному обзору.

В **главе 2** (Экспериментальная часть) описаны использованные в работе материалы и реактивы, способы синтеза катализаторов и методы их исследования (низкотемпературная адсорбция-десорбция N_2 , ПЭМ, РФЭС, определение $pH_{ТНЗ}$). Описано проведение каталитических испытаний и анализ полученных продуктов (ГХ, ГХ-МС, ГПХ, исследование состава твердого остатка).

Глава 3 посвящена сравнению физико-химических характеристик полученных рутениевых катализаторов, нанесенных на углеродный материал Сибунит.

Глава 4 посвящена обсуждению результатов восстановительного каталитического фракционирования костры льна и древесины ели с использованием разработанных Ru/Сибунит катализаторов. Подробно изучено влияние характеристик катализатора, а также условий проведения процесса на каталитическую активность и состав твердых, жидких и газообразных продуктов фракционирования.

В **главе 5** обсуждены результаты гидрирования леволиновой кислоты до γ -валеролактона с использованием разработанных Ru/Сибунит катализаторов. Исследовано влияние характеристик катализатора и условий проведения процесса на селективность образования γ -валеролактона, а также произведена оценка производительности и стабильности катализатора.

В выводах резюмированы основные результаты работы, подчеркнуты перспективность и практическая значимость исследования.

Научная новизна представленного диссертационного исследования состоит в следующем. В работе впервые выполнено систематическое исследование влияния окислительной обработки влажным воздухом мезопористого углеродного материала Сибунит на физико-химические характеристики рутениевых катализаторов на его основе. Впервые проведено восстановительное каталитическое фракционирование костры льна с использованием Ru/Сибунит катализатора. Установлено влияние физико-химических характеристик катализатора, среды суб- и сверхкритического этанола и условий проведения процесса (наличия и отсутствия водорода) на выход твердых, жидких и газообразных продуктов восстановительного каталитического фракционирования. Показано, что использование Ru/Сибунит катализатора позволяет увеличить выход метоксифенолов в 10 раз по сравнению с выходом метоксифенолов, полученном в отсутствие катализатора. Использование суб- и сверхкритического этанола и проведение процесса в среде водорода способствует достижению 93,1% степени делигнификации получаемого твердого продукта. Выявлены и сопоставлены закономерности восстановительной каталитической деполимеризации костры льна и древесины ели. Предложена схема деполимеризации-гидрирования лигнина на кислотных и металлосодержащих активных центрах катализатора.

Установлены кинетические закономерности гидрирования левулиновой кислоты до γ -валеролактона с использованием Ru/Сибунит катализаторов. Для катализаторов определены значения $\text{TOF} = 1229\text{--}5503 \text{ ч}^{-1}$, превышающие известные аналогичные величины или сравнимые с ними для других известных рутениевых катализаторов.

Представленные в работе результаты имеют существенную **практическую значимость** для создания эффективных катализаторов и процессов переработки отходов лигноцеллюлозной биомассы в ценные химические продукты. Высокие значения производительности Ru/Сибунит катализаторов и TOF в процессе гидрирования левулиновой кислоты до γ -валеролактона обосновывают перспективу применения данных катализаторов в промышленности для процессов переработки лигноцеллюлозной биомассы и ее компонентов. Продемонстрировано, что полученные катализаторы могут быть использованы повторно без значительного снижения активности.

Полученные В.В. Сычевым научные результаты имеют существенное значение для области создания физико-химических основ получения ценных химических продуктов из растительного сырья и могут быть использованы в научно-исследовательских организациях и учебных заведениях, где проводятся работы по получению катализаторов, изучению их физико-химических и каталитических свойств в переработке лигноцеллюлозной биомассы и ее компонентов.

Достоверность результатов обеспечивается применением в работе современных физико-химических методов исследований (низкотемпературная адсорбция-десорбция N_2 , ПЭМ, РФЭС, определение $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, ГХ, ГХ-МС, ГПХ), корректной интерпретацией полученных результатов, их воспроизводимостью, а также сопоставлением с данными современной литературы.

Автореферат диссертации и список опубликованных работ в полной мере и правильно отражают основные результаты, положения и выводы диссертационной работы.

Основные научные положения работы были доложены на российских и международных конференциях, конгрессах и школах молодых ученых. По результатам исследований опубликовано 6 статей в рецензируемых российских и международных журналах, а также тезисы 8 докладов.

Стиль и форма изложения не вызывают нареканий, за исключением случаев опечаток.

По диссертационной работе имеется ряд следующих **вопросов и замечаний**:

1. Диссертационная работа посвящена двум объемным тематикам – переработке методом восстановительного каталитического фракционирования лигноцеллюлозной биомассы с образованием фенолов и твердого полисахаридного остатка и каталитическому

гидрированию производного целлюлозы, левоулиновой кислоты до γ -валеролактона. Несмотря на то, что данные тематики объединены использованием однотипных рутениевых катализаторов, нанесенных на Сибунит, и сырья растительного происхождения, автор работы не раскрывает концепция перехода от деполимеризации лигнина до фенольных производных к переработке модельного соединения целлюлозы в “платформенную молекулу” – γ -валеролактон. Это сказывается на единстве работы и логической последовательности изложенного материала.

2. Чем обусловлено проведение повторных испытаний 3RS катализатора в течение трех циклов? Возможно ли проведение испытаний в течение большего количества циклов без значительной потери активности катализатора?

3. Возможно ли использование разработанных катализаторов для переработки других видов лигноцеллюлозной биомассы методом восстановительного каталитического фракционирования без существенной модификации их состава? Возможно ли проведение совместной переработки разных видов лигноцеллюлозной биомассы с использованием разработанных катализаторов?

4. Чем обусловлено преимущество использования рутениевого катализатора, нанесенного на неоокисленный носитель, в процессе гидрирования левоулиновой кислоты до γ -валеролактона перед рутениевым катализатором, нанесенным на окисленный носитель?

5. В работе присутствует значительное количество опечаток, таких как пропуски предлогов, запятых, букв в словах, подстрочных индексов, слов; неверные буквы в словах (например, “кумариновый” вместо “кумариловый”, “оксиметилфурфурол” вместо “оксиметилфурфурол”), отсутствие согласования слов (например, “систематических подход”) и другие. Встречается отсутствие перевода на русский язык слов, например, в уравнении (17), частей рисунков (рис. 18, 19, 20, 24). Присутствуют неудачные формулировки “большое соотношение субстрат/катализатор” “металлические центры” вместо “металлоцентры” или “металлсодержащие центры”, “катализатор сохраняет высокую конверсию ЛК”, “наночастицы меди ... проявляют хорошую активность” и термины “4-пропанолгваякол” вместо, например, “4-(3-гидроксипропил)гваякол” или “4-(3-гидроксипропил)-2-метоксифенол”. Встречается отсутствие единства написания и терминологии “гидроксиметилфурфурол” или “оксиметилфурфурол”, “ γ -гидроксивалерьяновая кислота”, но “гидроксилевоулиновые эфиры”.

Указанные замечания носят дискуссионный характер и не снижают научной ценности и высокой оценки диссертационного исследования. Поставленные задачи решены в полном объеме с использованием современных экспериментальных методов исследования, а сформулированные выводы надежны и достоверны.

Диссертация Сычева В.В. на тему «Наноразмерные бифункциональные Ru/Сибунит катализаторы для процессов переработки компонентов растительной биомассы в ценные химические продукты» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, соответствующую пунктам 9 – «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» и 12 – «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) и требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 (в действующей редакции). Таким образом, соискатель Сычев Валентин Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв на диссертационную работу Сычева В.В. рассмотрен и одобрен на заседании секции «Физика, химическая физика, физическая и коллоидная химия» Ученого совета ИНХС РАН, протокол № 12 от 29 декабря 2025 г.

Научный сотрудник
лаборатории №4 Химии углеводов ИНХС РАН
Кандидат химических наук (02.00.13 – Нефтехимия)

Голубева Мария Андреевна
vinnikova@ips.ac.ru, тел. +7(917)524-70-82

19.12.2025

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

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, дом 29
Электронная почта: tips@ips.ac.ru; director@ips.ac.ru
Web-страница: <http://www.ips.ac.ru/>

Подпись
н.с., к.х.н. М.А. Голубевой заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН, д.х.н., доцент



Ю.В. Костина