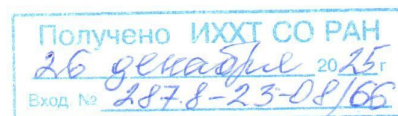


## ОТЗЫВ

официального оппонента к.х.н. **Вутолкиной Анны Викторовны** на  
диссертационную работу  
**Сычева Валентина Владимировича** «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 исследованию каталитических свойств систем на основе наночастиц рутения, закрепленных на мезопористом графитоподобном углеродном материале, с целью создания катализаторов переработки компонентов растительной биомассы в продукты с добавленной стоимостью. Актуальность работы обусловлена необходимостью развития наукоемких технологических решений, позволяющих вовлекать в переработку возобновляемое сырье органического происхождения (биомасса) как меры снижения антропогенного воздействия (экологическая безопасность), обеспечения ускоренного перехода к более эффективной, гибкой и устойчивой энергетике (энергетическая безопасность), реализации сырьевой диверсификации при растущем спросе на энергоносители (ресурсосбережение), что входит в цели и задачи устойчивого развития, изложенные в климатической доктрине РФ (Указ Президента от 26 октября 2023 г. № 812). Использование биомассы растительного происхождения в качестве сырья можно рассматривать как вклад в развитие экономики замкнутого цикла, поскольку вместо традиционного хранения, захоронения и утилизации для выработки тепловой энергии используются технологии ее переработки в продукты с добавленной стоимостью – базовые молекулы, полупродукты нефтехимического синтеза и компоненты топлив. Основой создания таких технологий является разработка катализаторов, адаптированных по структуре и составу к физико-химическим свойствам сырья, с «настраиваемыми» в зависимости от требований к продукту свойствами. Таким образом, диссертационное исследование, направленное на разработку физико-химических основ дизайна твердых бифункциональных катализаторов для процессов переработки компонентов лигноцеллюлозной биомассы путем восстановительного каталитического фракционирования, безусловно, обладает научно-практической значимостью.



## **Содержание и объем работы**

Диссертационная работа изложена на 152 страницах и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, основные результаты и выводы, список литературы, насчитывающий 344 источника. Работа содержит 23 таблицы и 49 рисунков.

Во **введении** обоснована актуальность, приведены сведения о степени разработанности темы, сформулированы цель и основные задачи исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, обоснована их достоверность, представлены сведения об апробации результатов, личный вклад и публикации автора по материалам диссертационного исследования.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы, в котором систематизированы имеющиеся в открытой научно-технической литературе сведения об источниках происхождения, компонентном составе лигноцеллюлозной биомассы (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин), отдельное внимание уделено льняной костре и древесине ели как сырью, используемому в рамках данного исследования. Один из основных разделов посвящен каталитическим способам переработки лигноцеллюлозной биомассы. В нем рассмотрены основные проблемы имеющихся на настоящий момент технологических решений, особое внимание уделено способу, основанному на восстановительном каталитическом фракционировании. Глава содержит сведения об особенностях применения рутениевых катализаторов для процессов восстановительной деполимеризации и каталитического фракционирования: рассмотрено влияние реакционной среды на состав продуктов переработки лигноцеллюлозной биомассы, факторы, обеспечивающие эффективную каталитическую деполимеризацию лигнина, роль носителя и его кислотных характеристик, способы повышения кислотности каталитических композиций, такие как, введение модификаторов и добавок, использование со-катализатора. Отдельный раздел посвящен каталитической трансформации  $\gamma$ -валеролактона как базовой молекулы для нефтехимического синтеза, «зеленого» растворителя и компонента топлив, а также сырья для производства топливных добавок. Рассмотрено гидрирование левоулиновой кислоты как основного способа получения  $\gamma$ -валеролактона с использованием в

качестве донора водорода муравьиной кислоты, спиртов, а также каскадный процесс переработки лигноцеллюлозной биомассы, включая one-pot методы, маршруты образования  $\gamma$ -валеролактона при гидрировании леулиновой кислоты и алкиллеулинов. Систематизирован значительный по объему материал о каталитических свойствах гетерогенных систем на основе благородных металлов (рутений, платина, палладий) и соединений переходных металлов в указанных процессах, в частности, о влиянии носителя на конверсию сырья и селективность по продуктам, стабильность катализатора. Среди носителей рассмотрены углеродные материалы, мезопористые силикаты, металлоорганические каркасы, смешанные оксиды, цеолиты. Обзор литературы подытоживается обобщающими выводами, на основании которых осуществлен выбор направления и объектов исследования, предложены методы и подходы для решения поставленных задач и достижения заявленной цели.

**Во второй главе** представлены сведения об объектах и методах исследования. Автор подробно описывает методики синтеза катализаторов на основе углеродного материала, активации в токе водорода, пробоподготовки и анализа каталитических композиций физико-химическими методами, подготовки сырья, его переработки термокаталитическими методами в восстановительной атмосфере, экспериментов по оценке каталитических свойств исследуемых систем, анализа продуктов.

**Третья, четвертая и пятая главы** содержат обсуждение результатов. Третья глава посвящена обсуждению результатов исследования физико-химических свойств рутениевых катализаторов на основе углеродного материала Сибунит. В четвертой главе систематизированы результаты исследования особенностей процесса восстановительного каталитического фракционирования лигноцеллюлозной биомассы (костра льна, древесина ели) с использованием синтезированных катализаторов, в т.ч. в среде до- и сверхкритического этанола, включая детальное описание состава продуктов, рассмотрены возможные механизмы образования и превращения химических структурных элементов компонентов жидких продуктов переработки биомассы, учитывающие состав катализатора (содержание металла, тип носителя) и условия процесса (температура, давление водорода, время обработки). Отдельный раздел посвящен детальному

анализу твердого остатка процесса восстановительного каталитического фракционирования, после чего автор приводит данные о материальном балансе процесса и завершает обсуждение этой части исследования обобщением результатов, формулирует основные выводы. В пятой главе обсуждаются результаты, полученные при исследовании свойств каталитических систем различного состава в гидрировании левулиновой кислоты, включая оценку влияния условий процесса на конверсию модельного сырья и распределение продуктов. Заканчивается глава обобщением полученных знаний.

В заключение, автор формулирует наиболее значимые результаты и выводы по работе, подчеркивающие новизну и практическую значимость диссертационного исследования.

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов**

Обоснованность представленных автором научных положений, результатов и выводов, сформулированных в диссертационном исследовании, определяется достаточным объемом надежного экспериментального материала, его глубоким и всесторонним анализом с опорой на устоявшиеся данные, приведенные в научной и научно-технической литературе, проведением оценки корректности полученных выводов и зависимостей. Достоверность результатов работы подтверждается использованием современных инструментальных физико-химических методов, включая: низкотемпературную адсорбцию азота, ПЭМ, РФЭС, определение точки нулевого заряда рН суспензии твердого тела способом Зёренсена де Брюина, которые автор применял для исследования состава и структуры катализаторов; гельпроникающую хроматографию, ВЭЖХ с УФ-детектированием, ГХ-МС, ГХ, метод Комарова и метод Кюршнера-Хоффера, CHNOS-анализ, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопию для исследования состава продуктов; авторские методики проведения каталитических экспериментов.

Основные научные положения и результаты прошли широкую апробацию. По теме диссертационного исследования опубликовано 6 статей в ведущих рецензируемых научных журналах из перечня ВАК. Часть результатов опубликована в трудах конференций и широко представлена на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня. Публикации автора отражают содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы.

**Научная новизна** диссертационного исследования состоит в том, что автором впервые детально изучено влияние обработки носителя Сибунит на его физико-химические свойства и особенности формирования частиц активного компонента рутениевых катализаторов на его основе. Установлено влияние кислотности носителя на размерные характеристики частиц рутения. Детально изучены особенности каталитического восстановительного фракционирования лигноцеллюлозной биомассы (костра льна, древесина ели) с использованием синтезированных катализаторов, установлены закономерности процесса и на основании результатов анализа продуктов выбраны оптимальные условия, позволяющие достигать заданной степени деполимеризации лигнина при соблюдении требований к компонентному и структурно-групповому составу продуктов. Предложены маршруты образования и превращения химических структурных элементов компонентов жидких продуктов переработки биомассы. Установлены корреляции между характеристиками носителя и свойствами катализатора на его основе в гидропревращении левулиновой кислоты. В качестве преимущества исследования с точки зрения возможности дальнейшего использования предлагаемых решений нельзя не отметить работу с реальными объектами, что само по себе сложно методологически и экспериментально: пробоподготовка, проведение эксперимента, анализ продуктов.

**Практическая значимость** и ценность результатов обусловлена комплексностью задач и всесторонним исследованием особенностей каталитического преобразования биомассы с использованием рутениевых катализаторов на основе мезопористого графитоподобного углеродного материала. Это может стать основой работ по созданию технологии термокаталитической переработки лигноцеллюлозной биомассы в продукты с добавленной стоимостью. Дальнейшее развитие работ в этом направлении может обеспечить получение результатов, востребованных для практического использования, в том числе в сфере решения проблемы утилизации накопленных отходов лесной, сельскохозяйственной, деревообрабатывающей промышленности. **Научная значимость** результатов исследования заключается в комплексном исследовании закономерностей каталитической гидроконверсии лигноцеллюлозной биомассы с применением рутениевых катализаторов на основе углеродного носителя,

учитывающих влияние состава катализатора, свойств носителя, размерных характеристик частиц активного компонента, условий процесса (давление, температура, время обработки, тип растворителя) на конверсию сырья, компонентный и структурно-групповой состав продуктов. Полученные систематизированные знания могут быть использованы для дальнейшего развития теоретических и практических основ процесса каталитической гидроконверсии биомассы, а также при создании катализаторов гидрогенизационных процессов. Результаты исследований могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях и образовательных учреждениях, где проводится разработка вышеупомянутых технологий и катализаторов таких процессов: Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Российском государственном университете нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Институте проблем химической физики РАН, Институте проблем нефти и газа РАН, Институте химии нефти СО РАН, Институте катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Сколковском институте науки и технологий, Казанском национальном исследовательском технологическом университете, Томском государственном университете и др.

Изложение и оформление материалов исследования соответствует действующим стандартам и нормативной документации. Автореферат по структуре и содержанию дает полное представление о результатах, полученных в диссертационной работе.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. В экспериментальной части указано, что нанесение рутения проводили методом пропитки по влагоемкости, однако данных о влагоемкости носителей в работе не приведено. Меняется ли этот параметр при проведении окислительной обработки материала Сибунит?
2. В «Заключении» к разделу 3 указано, что с увеличением кислотности возрастает дисперсность частиц активного компонента. Логично предположить, что с увеличением кислотности, связь металла с кислотными центрами носителя должна усиливаться, следовательно, при восстановлении образцов с повышенной кислотностью время нуклеации наночастиц будет больше, значит, их диаметр будет увеличиваться, а дисперсность – снижаться.

3. На чем основан выбор температуры 300°C для восстановления катализаторов и насколько она «универсальна» с учетом различий в кислотности используемых носителей? Целесообразно было бы провести исследование катализаторов методом ТПВ-Н<sub>2</sub> для определения диапазона температур восстановления рутения.
4. Для исследований кислотных свойств носителей и катализаторов используют методы ТПД аммиака или ИК-спектроскопии молекул-зондов. В данной работе использован метод определения точки нулевого заряда рН суспензии. В чем преимущество данного метода? Можно ли провести корреляцию между результатами, полученными методом определения точки нулевого заряда, и данными ТПД аммиака или ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина?
5. По результатам исследования катализаторов методом РФЭС установлено, что рутений присутствует как в окисленной форме, так и в металлической. Было бы целесообразно оценить вклад этих двух состояний, например, в относительных процентах.
6. На рис. 34 наблюдается увеличение выхода СО для катализатора 3RS450 при сравнительно одинаковых выходах углекислого газа и метана. С чем это может быть связано?
7. Энергия связи С-О в С<sub>Ag</sub> – ОН составляет 414 кДж/моль, в то время как для С<sub>Ag</sub>–ОСН<sub>3</sub> и С<sub>Ag</sub>О–СН<sub>3</sub> – 356 и 247 кДж/моль, соответственно. Иными словами, с точки зрения термодинамики, при высоких температурах молекулы, содержащие структурный фрагмент С<sub>Ag</sub>–ОСН<sub>3</sub> (гваякол и его производные), даже в отсутствии катализатора с большой вероятностью должны подвергаться деметоксилированию и деметилированию с образованием фенольных звеньев, пирокатехина, крезолов. С чем может быть связано накопление метоксифенолов в продуктах реакции при восстановительном каталитическом фракционировании, особенно с учетом кислотности носителя? Почему метан рассматривается исключительно как продукт деструкции алифатических структур и деалкилирования ароматических соединений при деполимеризации лигнина?
8. Каково содержание воды и учитывалось ли оно при расчете выхода жидких и газообразных продуктов?

9. При гидропереработке древесины, льна и т.д. образуется твердый продукт, с которым может спекаться катализатор. Так как процесс проводят в реакторе периодического действия, то возникают следующие вопросы. В какой момент времени большая часть катализатора локализуется в твердом продукте? Каковы потери катализатора? Какова скорость дезактивации катализатора и есть ли возможность его отделения от продуктов и последующей регенерации?
10. Исследования стабильности катализатора целесообразнее было бы проводить при значениях конверсии не более 80-90% (в условиях высокой нагрузки на катализатор). Проводилось ли исследование состава катализатора после многократного использования? Насколько вероятен вклад гомогенного катализа?

Указанные замечания носят дискуссионный характер, не снижают ценности полученных результатов и общего высокого уровня диссертационного исследования.

Учитывая актуальность, объем проведенных исследований и достоверность полученных результатов, их научную новизну и практическую значимость считаю, что диссертационное исследование Сычева Валентина Владимировича «Наноразмерные бифункциональные Ru/C катализаторы для процессов переработки компонентов растительной биомассы в ценные химические продукты» является полноценной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне.

По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям п.9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 года № 842) в действующей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия по п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», по п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов». В ходе выполнения диссертационной работы автором решена важная научно-техническая задача



по разработке физико-химических основ переработки лигнина с получением ценных продуктов. Таким образом, соискатель Сычев Валентин Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, кандидат химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия (химические науки)

Вутолкина Анна Викторовна

Контактные данные:

E-mail: annavutolkina@mail.ru

Рабочий телефон: 8(495) 939-53-77

Адрес места работы: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет, кафедра химии нефти и органического катализа

*Подпись Вутолкиной Анны Викторовны заверяю*

И.о. декана Химического факультета

ФГБОУ ВО МГУ имени М.В. Ломоносова,

д.х.н., профессор Карлов С.С.



Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, +7 (495) 939-15-97

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»