

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук **Баженовой Марии Александровны** на тему: **«Гидрооблагораживание компонентов лигнинной бионефти на гетерогенных катализаторах на основе пористых ароматических каркасов»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Использование возобновляемой растительной лигноцеллюлозной биомассы в качестве промышленного сырья, в частности одного из основных компонентов – лигнина для получения из него ценных химических веществ и биотоплив, является сложной и в тоже время актуальной задачей.

Лигнин – сложный биополимер, пиролиз которого дает смесь ароматических соединений – так называемую бионефть, в состав которой входят соединения с кислородосодержащими функциональными группами. Таким образом, важнейшими процессами гидрооблагораживания бионефти являются процессы гидрирования и гидродеоксигенации, для осуществления которых необходимо использовать стабильные и эффективные каталитические системы, содержащие металлические активные наночастицы, закрепленные на устойчивые носители. Ключевую роль в таких системах играют носители, поскольку их свойства, особенности строения и взаимодействия с наночастицами металлов оказывают влияние на активность, селективность и стабильность таких систем. Существующие на сегодняшний день катализаторы гидроочистки не лишены таких существенных недостатков как устойчивость в кислых и водных средах.

Исходя из вышесказанного, диссертационное исследование Баженовой М.А. несомненно является **актуальным** и посвящено решению вышеизложенной проблемы, а именно разработке каталитических систем на основе новых пористых ароматических каркасов, используемых в качестве

носителей, которые обеспечат катализаторам стабильность в водно-кислотных средах и благодаря их развитой пористой структуре обеспечат широкие возможности их модификации.

Для достижения данной цели были успешно решены поставленные **задачи**: синтезированы пористые ароматические каркасы и проведена модификация их структуры ионообменными группами; на основе полученных каркасов синтезированы катализаторы, содержащие наночастицы благородных металлов (палладия, платины и рутения); установлен их состав, строение и структурные особенности; проведены испытания синтезированных катализаторов в гидропереработке модельных соединений лигнинной бионефти; установлено влияние структурных особенностей катализаторов на их активность и стабильность в гидропереработке соединений лигнинной бионефти.

Научная новизна диссертационной работы Баженовой М.А. заключается во впервые проведенном исследовании синтезированных катализаторов на основе наночастиц благородных металлов, нанесенных на пористые ароматические каркасы; в гидрировании и гидродеоксигенации компонентов лигнинной бионефти и применении синтезированных катализаторов в гидропереработке смеси, состоящей из ароматических кислород-содержащих субстратов. Обнаружена возможность получения углеводородов нафтенового ряда при переработке данной смеси, а также высокая стабильность применяемых катализаторов.

Проведенное диссертантом исследование имеет высокую **практическую значимость**, а именно важное значение для решения проблемы, с одной стороны, создания устойчивых в агрессивных средах каталитических систем, с другой – эффективной утилизации растительных отходов.

Положения, выносимые на защиту, в полной мере отражают содержание работы и новизну полученных результатов. Данные положения **обоснованы** большим объемом экспериментальных результатов их корректной интерпретацией и сопоставлением с самыми новыми литературными данными.

Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка цитируемой литературы. Текст изложен на 142 страницах машинописного текста, содержит 68 рисунков и 24 таблицы. Список литературы включает 228 наименований.

Материалы диссертации были представлены на всероссийских и международных конференциях. По результатам проведенных исследований опубликовано семь научных статей в рецензируемых научных изданиях.

Во введении отражены актуальные проблемы и задачи, направленные на их решение, определена цель работы, описаны объект и предмет исследования, методология.

В литературном обзоре проведен глубокий анализ литературы по рассматриваемой проблеме. Описаны свойства бионефти и способы её получения из лигнинов; представлены сведения о механизме гидродеоксигенации её компонентов; приведена информация об каталитических системах, используемых в процессах гидродеоксигенации, включающие катализаторы на основе неблагородных и благородных металлов. Приводится обширный обзор литературы по используемым носителям в каталитических системах. При написании данного раздела использован 151 источник литературы.

Экспериментальная часть содержит методики синтеза и модификации пористых углеродных полимеров, а также катализаторов на их основе, перечислены используемые физико-химические методы анализа, методики проведения экспериментов и анализа получаемых продуктов реакции.

В разделе «Обсуждение результатов» подробно отражены стадии проделанной работы. В ходе выполнения данной работы был осуществлен синтез и модификация пористых ароматических каркасов. На их основе были синтезированы катализаторы, содержащие наночастицы Ru, Pt и Pd. Продемонстрированы различные методы нанесения металлов на пористые ароматические каркасы. Полученные катализаторы были проанализированы различными современными физико-химическими методами. Результаты

анализов подробно изложены в данном разделе. Полученные катализаторы были впервые испытаны в процессах гидрирования и гидродеоксигенации ароматических кислородсодержащих соединений. **Достоверность** полученных результатов не вызывает сомнений.

В заключении отражена перспективность применения пористых ароматических каркасов в качестве носителей для катализаторов гидродеоксигенации компонентов лигниновой бионефти.

Раздел «Основные результаты и выводы» логично структурирован и отражает наиболее значимые результаты проделанной работы, а также в данном разделе подчеркнуты основные направления в дальнейшей работе.

По содержанию диссертационной работы и автореферата возникли следующие вопросы и замечания.

1. Насколько общепринято использование термина «лигнинная бионефть»? так как в основном встречается «лигниновая бионефть».

2. Стр.4. Спорным является утверждение *«материалы на основе углерода, такие как угли, углеродные нанотрубки и наносферы имеют микропористую структуру»*. Многие углеродные носители имеют мезопористую структуру, например, носители на основе углеродного материала марки Сибунит (размер пор свыше 5 нм), а окисление этого УМ позволяет создать на его поверхности кислотные центры, которые способствуют эффективному гидрогенолизу связей. Кроме того, имеются публикации, в которых исследуют углеродные нанотрубки в качестве носителей катализаторов, диаметр пор которых достигает 50 нм.

3. Стр.9. *«Лигноцеллюлозная биомасса – сухое растительное вещество, составляющее основу клеточных стенок растений, например древесины хвойных и лиственных пород»*. Данное определение является не совсем корректным. Поскольку под лигноцеллюлозной биомассой подразумевается совокупность различных компонентов растений, среди химических компонентов которых преобладают лигнин, целлюлоза и гемицеллюлозы, которые уже в свою очередь и составляют основу клеточных стенок растений. Кроме того, сама по

себе лигноцеллюлозная биомасса не является веществом, тем более сухим, т.к. содержит различные, а иногда и значительные количества воды.

4. Из литературного обзора следует вывод, что наиболее подходящими каталитическими системами, для изучаемых процессов являются системы на основе благородных металлов, а в качестве носителей наиболее перспективно использовать пористые ароматические каркасы. Отсюда напрашивается отдельный раздел «заключение по литературному обзору», который отсутствует.

5. В работе представлены данные ЯМР-спектроскопии, однако не хватает описания методики данного метода

6. По тексту встречаются не приведенные к унификации обозначения «субстрат:катализатор», «катализатор:субстрат» (стр. 80-81). «хроматомасс-спектрометрия», «хромато-масс-спектрометрия», «хромато-масс-спектрокопия»; «газовая хроматография», «газо-жидкостная хроматография». По тексту указывается 1,2-диметоксибензол, а в таблице «вератрол». Хотя это и не является критичным, но затрудняет восприятие текста.

7. Стр. 99. Каким образом по мнению автора близкое расположение металла и сульфо-групп может способствовать существенно большему выходу продуктов гидродеоксигенации даже при низком содержании и металла, и сульфо-групп?

8. Автор указывает, что активность катализаторов не уступает описанным в литературе аналогам, однако не приводит наглядных количественных показателей для своих катализаторов. Если критерием является выход соответствующих продуктов гидрирования и гидродеоксигенации, то следовало бы кратко указать насколько их выходы сопоставимы при использовании синтезированных катализаторов в работе с аналогичными системами

9. Из текста диссертации, а также заключения можно отметить, что наибольшей активностью и стабильностью обладает катализатор Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5. Проводились ли исследования возможности повторного использования данного катализатора?

10. Автор указывает, что содержание воды в бионефти, получаемой быстрым пиролизом биомассы, достигает 60%. Не рассматривалось ли, в таком случае, использование в качестве растворителя смеси изопропанол/вода в различных соотношениях (50/50, 75/25 и т.п.)? Может быть это способствовало бы улучшению активности катализаторов в процессе гидрирования и деоксигенации.

11. В качестве общего замечания, хотелось бы отметить отсутствие подробных условий проведения процессов в подписях к рисункам в литературной части. Местами присутствуют различия в используемых шрифтах и повторы текста.

Указанные вопросы и замечания не умаляют значимости настоящей диссертационной работы. Диссертация Баженовой Марии Александровны является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с разработкой активных и устойчивых в водно-кислотной среде бионефти каталитических систем, которые были решены в ходе проводимого исследования, несомненно, имеют важное значение для современного развития нефтехимической отрасли страны.

Диссертация «Гидрооблагораживание компонентов лигнинной бионефти на гетерогенных катализаторах на основе пористых ароматических каркасов» Баженовой Марии Александровны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.12. Нефтехимия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, и оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени

доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Баженова Мария Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,

научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) - обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Мирошникова Ангелина Викторовна

10.03.2025

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7 (923) _____, рабочий e-mail: _____@gmail.com.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

1.4.4. Физическая химия (химические науки)

Адрес места работы: 660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24, Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН. Тел. +7 (391) 205 19 50, e-mail: chem@icct.ru

Подпись сотрудника ИХХТ СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН к.х.н. Мирошниковой А.В. удостоверяю:

Ученый секретарь ИХХТ СО РАН

к.х.н., с.н.с Воробьев С.А.

