

## **ОТЗЫВ** официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук

**Дубиняка Андрея Максимовича**

на тему: «**Гидропревращение соединений-компонентов бионефти на катализаторах на основе пористых ароматических каркасов**»

по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Диссертационная работа А.М. Дубиняка посвящена исследованию процессов гидропревращения продуктов переработки биомассы, а именно, леулиновой кислоты, фурфурола, ароматических соединений. Лигноцеллюлозная биомасса является источником для получения множества платформенных молекул, используемых в различных областях (этанол, глюкоза, леулиновая кислота,  $\gamma$ -валеролактон, фурфурол, фурфуриловый спирт, фенолы и их производные и т.д.). На сегодняшний день интенсивно изучается как получение указанных соединений, так и методы их дальнейшего превращения. Гидропроцессы (гидрирование, гидрогенолиз, гидродеоксигенация) остаются наиболее перспективными путями для переработки компонентов биомассы с целью получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. Несмотря на множество работ в области гидроконверсии, основной проблемой остается разработка высоко активных и стабильных катализаторов. Так же изучается возможность проведения tandemных каталитических процессов, позволяющих одновременно осуществлять несколько реакций. В связи с вышеуказанным, считаю, что диссертационное исследование А.М. Дубиняка выполнено на **актуальную тематику**.

**Целью работы** является установление взаимосвязей между строением катализаторов на основе пористых органических полимеров и их каталитическими свойствами (активностью и селективностью) в реакциях гидрирования компонентов бионефти (леулиновой кислоты, фурфурола и его производных) и в tandemных процессах алкилирования-гидрирования с

участием фенольных и фурановых соединений-компонентов бионефти.

Задачи, поставленные в исследовании:

1) синтез пористых органических полимеров и катализаторов на их основе;

2) изучение структуры и свойств носителей и катализаторов с помощью комплекса физико-химических методов;

3) установление корреляции между составом полученных катализаторов и их активностью, селективностью и стабильностью в гидрировании леулиновой кислоты и её эфиров, фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и 5-метилфурфурола;

4) исследование тандемного процесса алкилирования-гидрирования между фенольными соединениями (фенол, м-крезол, гваякол) и фурановыми соединениями (фурфурол, фурфуриловый спирт, 5-гидроксиметилфурфурол) в присутствии синтезированных катализаторов.

Цель и задачи, сформулированные автором диссертационной работы, а также положения, выносимые на защиту, **соответствуют** паспорту специальности 1.4.12 Нефтехимия в пунктах: 2. Термические, каталитические и плазмохимические превращения углеводородов нефти. Разработка научных основ процессов синтеза, изучение механизмов реакций, роли гетероатомных компонентов нефти в превращениях углеводородов. Разработка катализаторов; 6. Процессы получения синтетического углеводородного сырья и искусственного жидкого топлива. Синтезы на основе оксидов углерода (углеводороды, спирты, продукты гидроформилирования и карбонилирования и др). Получение полупродуктов нефтехимии из возобновляемого и альтернативного сырья.

Представленная диссертационная работа включает введение, три главы, заключение, список сокращений и список использованных источников, включающего 224 наименования. Работа изложена на 157 страницах, содержит 66 рисунков, 27 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, определена степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены методология и методы исследования, обозначены основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна, степень достоверности, научная и практическая значимость полученных результатов, дана общая характеристика структуры работы.

**В первой главе** приведен обзор литературных источников, в которых рассмотрены процессы гидрирования леволиновой кислоты и фурфурола, а именно используемые катализаторы и влияние условий реакции на выход продуктов. Отдельный раздел посвящен анализу работ по конверсии соединений бионефти в тандемных процессах с образованием С-С связей, а также гидрированием/деоксигенацией полученных соединений. В литературном обзоре также представлены сведения по структуре пористых ароматических каркасов и их использованию в качестве носителей для катализаторов.

**Во второй главе** диссертации приведены характеристики используемых в экспериментах веществ, описаны методики синтеза и функционализации носителей и катализаторов, методики физико-химического анализа полученных материалов. Приводятся методики проведения экспериментов по гидрированию леволиновой кислоты и фурфурола, тандемного процесса алкилирования-гидрирования с участием фенольных и фурановых соединений-компонентов бионефти, а также анализа реакционных смесей.

**В третьей главе** приведены результаты экспериментальных исследований полученных носителей и катализаторов на их основе методами низкотемпературной адсорбции, просвечивающей электронной микроскопии, элементного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, хемосорбции аммиака. Выявлена корреляция между структурой пористых ароматических каркасов и распределением металла-катализатора на их поверхности и в объеме. Приведены данные по активности, селективности и стабильности синтезированных катализаторов в процессах гидрирования

левулиновой кислоты до  $\gamma$ -валеролактона, а также гидрирования фурфурола до фурфурилового и тетрагидрофурфурилового спиртов. Выявлены кинетические закономерности процессов, влияние металла-катализатора на выход образующихся продуктов, а также влияние типа функциональных групп носителя на активность и селективность катализаторов. Приведены данные по активности катализаторов в тандемном алкилировании-гидрировании с участием фенольных и фурановых соединений-компонентов бионефти.

**В заключении** приводятся основные выводы по работе.

**Новизна** работы определяется следующими полученными результатами:

1. Впервые показана взаимосвязь между строением пористых органических полимеров, методом синтеза на их основе рутениевых катализаторов и их активностью, селективностью и стабильностью в реакции гидрирования левулиновой кислоты.

2. Впервые установлена корреляция между селективностью катализаторов на основе органических полимеров в гидрировании фурфурола, их составом и природой растворителя.

3. Впервые синтезированы и изучены бифункциональные катализаторы на основе пористых органических полимеров с кислотными функциональными группами для тандемного процесса алкилирования-гидрирования соединений целлюлозной и лигнинной части бионефти. Показана возможность получения смеси оксигенатных соединений – потенциальных топливных добавок.

Все указанные результаты являются новыми, а их **достоверность** подтверждается использованием современных физических и физико-химических методов анализа, применением поверенного оборудования, а также согласованностью. Положения, вынесенные на защиту, полностью **обоснованы** полученными результатами.

Результаты диссертационной работы прошли **апробацию** на значимых международных и всероссийских научных конференциях, таких как XXVIII

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021», XII Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии», XXXI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2024», V Научно-технологический симпозиум «Гидропроцессы в катализе». По материалам диссертации **опубликовано** 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра РИНЦ «eLibrary Science Index», международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Работа выполнена на стыке гетерогенного катализа и «зелёной» химии, что определяет её высокую **научную значимость**. Использование пористых ароматических каркасов в катализе является перспективным направлением, поскольку уникальная структура этих носителей позволяет сочетать высокую удельную поверхность, регулируемую пористость и возможность точной функционализации. **Теоретическая ценность** работы обусловлена расширением представлений о роли пористой структуры катализатора в реакциях гидропревращения. **Практическая значимость** заключается в интеграции катализаторов на основе пористых ароматических каркасов в схемы переработки биомассы в ценные соединения.

По диссертационной работе имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. В литературном обзоре мало внимания уделяется использованию катализаторов на полимерных носителях в процессах гидрирования левулиновой кислоты и фурфурола.

2. В работе не объясняется увеличение содержания N и S в синтезированных носителях по сравнению с расчетным.

3. С чем связано увеличение удельной площади поверхности для PAF-30-SO<sub>3</sub>H-5 при меньшем удельном объеме пор по сравнению с PAF-30-SO<sub>3</sub>H-3?

4. В работе не обсуждается термическая стабильность носителя и катализаторов. Применимы ли полученные носители для процессов, протекающих в изучаемых температурных диапазонах?

5. В работе приведены результаты для катализаторов, на основе пористых ароматических каркасов, но отсутствует развёрнутое сопоставление с другими применяемыми системами (как в научных работах, так и для промышленных катализаторов) по ключевым показателям активности и стабильности.

6. Указано, что синтезированные катализаторы выдерживают 5 повторных циклов. Однако, не приведены динамика падения активности, отсутствует анализ причин дезактивации, а также возможные методы регенерации катализаторов.

7. В работе приведены ограниченные данные по кинетике процессов, отсутствует определение порядков реакций и расчет энергий активации для отдельных стадий.

Приведенные замечания **не влияют** на положительную оценку работы, а вопросы носят дискуссионный характер. Автореферат и публикации полностью **отражают** содержание, основные результаты и выводы диссертационного исследования.

Диссертация Дубиняка Андрея Максимовича является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача получения полупродуктов нефтехимии из возобновляемого и альтернативного сырья, имеющая важное значение для нефтехимии.

Диссертация «Гидропревращение соединений-компонентов бионефти на катализаторах на основе пористых ароматических каркасов» Дубиняка Андрея Максимовича 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. Диссертационное исследование оформлено 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 Дубиняк Андрей Максимович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации  
Химико-технологического факультета Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской  
государственный технический университет»

Сульман Михаил Геннадьевич

Дата подписания «3» 02 2026 г.

Контактные данные:

Тел.: +7(482)278-93-48; e-mail: science@science.tver.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы: 170026, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, д. 22; ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Химико-технологический факультет.

Тел.: +7(482)278-93-48; e-mail: science@science.tver.ru

Подпись Сульмана М.Г. заверяю:

Ученый секретарь ученого совета ФГБОУ ТвГТУ

Доктор технических наук, профессор подпись, печать / А.Н. Болотов /

М.П.