

## **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

Переработка лигноцеллюлозной биомассы в ценные химические продукты и компоненты топлив является одной из ключевых задач современной химической науки, соответствующей тенденциям к снижению использования ископаемых ресурсов.

Перспективным направлением является каталитическое гидрирование низкомолекулярных кислородсодержащих соединений бионефти, таких как фурфурол, его производные и леулиновая кислота. Особый интерес представляют тандемные процессы на одном бифункциональном катализаторе, совмещающие реакции образования С-С связей и гидрирования/гидродеоксигенации. Таким образом возможно получение топливных добавок с низким соотношением О/С или продуктов с добавленной стоимостью. Эффективная реализация перечисленных процессов требует создания и детального изучения новых стабильных и селективных каталитических систем. В связи с этим тематика диссертационной работы Дубиняка А.М. является актуальной и обоснованной.

В диссертационной работе для решения поставленных задач исследованы катализаторы на основе пористых ароматических каркасов (PAF), модифицированных различными функциональными группами, и наночастиц благородных металлов (Ru, Pt, Pd). *Новизна* исследования определяется совокупностью полученных фундаментальных результатов, прежде всего - влияние структуры полимерного носителя и метода нанесения металла на активность, селективность и стабильность катализаторов в гидрировании леулиновой кислоты и фурфурола. Особую научную ценность

представляет создание бифункциональных систем для тандемных процессов алкилирования-гидрирования, открывающие путь к одnoreакторному получению оксигенатных топливных добавок.

В работе получены **практически важные** результаты, которые могут быть использованы в катализе и современной нефтехимии: закономерности гидропревращений соединений-компонентов целлюлозной бионефти на катализаторах на основе органических полимерных носителей и особенности тандемного процесса алкилирования-гидрирования фурановых и фенольных компонентов бионефти в присутствии бифункциональных катализаторов, содержащих кислотные и металлические активные центры.

**Достоверность** полученных автором физико-химических данных определяется комплексным изучением свойств носителей и катализаторов с применением широкого круга современных физико-химических методов: ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). **Научные положения, выводы и рекомендации**, сформулированные в диссертации, **обоснованы** теоретически и подтверждены в процессе многократных экспериментов и согласуются с существующими представлениями о строении и структуре пористых ароматических каркасов и катализаторов на их основе.

Материал диссертации изложен на 157 страницах машинописного текста, содержит 66 рисунков и 27 таблиц. Список цитируемой литературы включает 224 наименования. Структура работы традиционная и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение и список цитируемой литературы.

Во Введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы, определена научная новизна и практическая значимость результатов исследования.

В обзоре литературы проведён системный анализ современных представлений о путях каталитической переработки соединений-компонентов лигноцеллюлозной бионефти, особый акцент сделан на тандемных процессах. Также рассмотрены методы синтеза пористых органических полимеров и их применение в качестве носителей катализаторов. На основе критического анализа литературы чётко обоснована постановка цели и задач диссертационного исследования.

Экспериментальная часть содержит подробное описание методик синтеза, использованных физико-химических методов анализа (ПЭМ, ИСП-АЭС, РФЭС, ИК-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота) и проведения каталитических испытаний, что обеспечивает достоверность и воспроизводимость полученных результатов.

В разделе «Результаты и обсуждение» представлены и всесторонне проанализированы результаты проведенных автором экспериментальных исследований. К наиболее важным результатам работы можно отнести следующие:

- Установление взаимосвязи между строением рутениевых каталитических систем и их активностью, селективностью и стабильности в гидрировании и конденсации леволиновой кислоты.
- Выявление корреляции между составом, структурой катализатора, природой растворителя и селективностью гидрирования фурфурола и его производных на Pt-, Pd- и Ru-катализаторах.
- Создание и исследование новых бифункциональных металлокислотных катализаторов на основе PAF для тандемного процесса алкилирования-гидрирования фурановых и фенольных соединений с получением смеси потенциальных оксигенатных топливных добавок.

Результаты работы и выводы, перечисленные в главе «Основные результаты и выводы» в достаточной степени обоснованы. Положения, выносимые на защиту, соответствуют содержанию диссертации и подкреплены представленными данными. Личный вклад автора является определяющим. Основные результаты прошли апробацию на ведущих российских и международных конференциях. По материалам работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра РИНЦ «Library Science Index», международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ.

Текст автореферата в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

По работе имеется несколько вопросов и замечаний, которые не снижают общей высокой оценки диссертационной работы:

1. В работе изучены сложные многомаршрутные процессы, поэтому целевые реакции протекают с невысокими выходами и не селективно. Чтобы оценить достоинства предлагаемых катализаторов, необходимо было их сравнить с существующими композициями, описанными в литературе.
2. Введение функциональных групп в структуру носителя приводит к уменьшению активности катализаторов во всех изученных процессах гидрирования. В чем причина этого эффекта?
3. На некоторых рисунках (36-39, 43) в главе 4.3 представляющих зависимость конверсии субстрата от времени или иных параметров, на оси ординат указан выход (%), но не указан продукт. Имелся в виду валеролактон? Как в этой серии экспериментов проведены измерения – по выходу продукта или по конверсии субстрата?

4. Рисунок 39 содержит несколько кинетических кривых сложной формы. Чем можно объяснить торможение реакции в диапазоне 60-120 минут?
5. Рисунок 44 – почему переход от метильного к этильному заместителю в эфирах левоулиновой кислоты столь драматично влияет на скорость гидрирования?
6. Таблица 16 называется «Значения TOF для платиновых и палладиевых катализаторов» без указания реакции и ее условий. Как рассчитывали начальную скорость реакций на Pd -катализаторах, если на рис. 49 конверсия субстрата за первый час превышает 80%?
7. На странице 118 указано, что катализатор Pt-PAF-30-SO<sub>3</sub>H-3 более устойчив к дезактивации из-за спекания частиц металла: средний размер наночастиц платины практически не изменялся (3.9 нм против 3.8 нм до реакции), тогда как для Pt-PAF-30-SO<sub>3</sub>H-5 средний диаметр частиц металла увеличивается до 5.2 нм против 3.6 нм. С чем связан этот эффект?

Диссертация Дубиняка Андрея Максимовича является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача по установлению взаимосвязей между строением катализаторов на основе пористых ароматических каркасов и их активностью, селективностью и стабильностью в гидропревращении соединений-компонентов бионефти, 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,

ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Тарханова Ирина Геннадиевна

*подпись*

12.02.2026

Контактные данные:

Тел.: +7 (495) 939-34-98; e-mail: @mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.15 – Кинетика и катализ

Адрес места работы: 119991, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1; ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет.

Тел.: +7 (495) 939-34-98; e-mail: @mail.ru

Личную подпись *Тарханова И.Г.*

ЗАВЕРЯЮ: *подпись, печать*

Капустина Т.А.

Зам.Нач. отдела делопроизводства  
химического факультета МГУ