

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Засыпалова Глеба Олеговича «Бифункциональные катализаторы на основе  
природных алюмосиликатов для гидрооблагораживания бионефти»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Переработка биомассы как один из вариантов решения экологических и климатических проблем рассматривается в качестве перспективного направления исследований более 30 лет. С учетом полимерной структуры биомассы и наличия нескольких полимерных компонентов - целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина делает вопрос о ее превращении в низкомолекулярные вещества без разделения указанных полимеров одним из центральных в исследованиях, направленных на ее промышленную переработку. Одним из наиболее простых с точки зрения переработки биомассы с любым составом сырья является процесс быстрого пиролиза, обеспечивающий выход низкомолекулярных и олигомерных продуктов до 80%. Получаемый здесь продукт носит название biooil (традиционно переводится как бионефть), вопрос переработки в химические продукты пока не решен. Переход к использованию бионефти в качестве сырья ввиду сложности ее компонентного и химического состава требует принципиально новых технологических решений и катализаторов таких процессов. Ввиду этого разработка высокоактивных и стабильных катализаторов устойчивых к воздействию высоких температур, воды и кислотных компонентов бионефти является на сегодняшний день актуальной задачей.

Собственно, диссертационная работа Засыпалова Глеба Олеговича, которая посвящена разработке научных основ дизайна, синтеза и применения новых катализаторов для гидрооблагораживания бионефти в компоненты топлив и ценные мономеры нефтехимии, может считаться актуальной с фундаментальной и прикладной точек зрения. Теоретическая значимость

работы состоит в комплексном исследовании состава и структуры катализаторов в зависимости от способа и условий синтеза, выявлении особенностей формирования частиц активного компонента, учитывающих характеристики носителя, определении взаимосвязей между составом, структурой катализаторов и их свойствами в гидрооблагораживании модельных соединений, содержащихся в бионефти в зависимости от условий процесса. Значительное внимание уделено исследованию влияния физико-химических свойств носителей и металлсодержащих катализаторов на основе нанотрубок галлуазита на маршруты превращения химических структурных элементов компонентов лигноцеллюлозной бионефти – анизола и гваякола. Практическая ценность исследования заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы при разработке подходов направленного синтеза носителей и катализаторов для широкого спектра гидрогенизационных процессов.

Диссертационная работа изложена на 180 страницах, содержит 53 рисунка, 32 таблицы и список цитируемой литературы из 256 наименований.

Во введение автором была поставлена проблема, определена цель, сформулированы задачи исследования.

В первой главе представлен обзор современной научно-технической литературы в области переработки лигноцеллюлозной биомассы и гидрооблагораживания жидких продуктов ее термической и термокаталитической конверсии (бионефти). Рассмотрены способы получения и свойства бионефти, процессы ее переработки, методы каталитического облагораживания. Автором проведен критический анализ сведений о свойствах традиционных катализаторов в гидрооблагораживании бионефти, приведены примеры использования природных алюмосиликатных нанотрубок галлуазита в качестве носителя активной металлической фазы катализаторов.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой подробно описаны используемые в работе реактивы и материалы; методики направленной модификации носителя (деалюминирование, гидрофобизация) и

нанесения металлов на поверхность алюмосиликатных нанотрубок галлуазита; физико-химические методы, которые применялись для исследования носителей и катализаторов, лигноцеллюлозного сырья и продуктов его гидрооблагораживания.

Третья глава содержит описание и обсуждение полученных автором результатов по исследованию физико-химических характеристик носителя и катализаторов на их свойства в гидрооблагораживании модельного сырья. Подробно обсуждается влияние состава, структуры носителя, способа его предварительной модификации на физико-химические и каталитические характеристики систем на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита.

В заключении соискателем сформулированы основные результаты работы, обоснована их значимость и предложены направления дальнейших исследований. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных для публикации результатов работ для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия (химические науки), 1 патент на изобретение РФ и 4 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Представленная соискателем работа характеризуется безусловной **научной новизной**. Впервые показано, что природные алюмосиликатные нанотрубки галлуазита могут быть использованы в качестве носителей катализаторов для гидродеоксигенации гваякола и анизолла. Впервые исследованы особенности деалюминирования нанотрубок и проведено исследование влияния условий кислотной обработки алюмосиликата на его кислотные свойства и текстурные характеристики. Впервые изучены закономерности превращения платформенных молекул термодеструкции лигнина – фенола, гваякола и анизолла с применением бифункциональных катализаторов на основе деалюминированных нанотрубок галлуазита. Впервые показано, что предварительная силанизация поверхности галлуазита способствует увеличению стабильности и активности катализаторов гидродеоксигенации указанных молекул в присутствии воды. Отдельно

соискателем проведены исследования по выявлению закономерностей гидрооблагораживания продукта коксования билнефти и гудрона и доказана применимость разработанных катализаторов в соответствии с требованиями ГОСТ.

Положения, выносимые на защиту, в полной мере отражают содержание работы, ввиду этого, их можно считать **аргументированными и обоснованными**.

Результаты, представленные в диссертационной работе, являются **достоверными**, что подтверждается использованием современных инструментальных физико-химических методов анализа, большим объемом экспериментальных данных, их корректной обработкой, анализом с опорой на литературные данные, проверкой сходимости результатов.

Диссертация «Бифункциональные катализаторы на основе природных алюмосиликатов для гидрооблагораживания бионефти» соответствует специальности 1.4.12. Нефтехимия, а именно следующим ее направлениям: «Разработка катализаторов, получение полупродуктов нефтехимии из возобновляемого и альтернативного сырья».

При прочтении диссертации относительно ее содержания и оформления возникли следующие вопросы и замечания.

1. Представляется, что автор слишком часто и некорректно использует термин «модельные соединения бионефти» и, соответственно, «гидрооблагораживание бионефти» применительно к своим исследованиям. В работе речь идет о гидродеоксигенации ароматических кислородсодержащих соединений, доля которых в реальной бионефти низка. Исследование же гидродеоксигенации «реального сырья» отсутствует. Тем более что реальная бионефть содержит значительное количество кислорододержащих низкомолекулярных соединений, отличных от фенолов. Вряд ли можно считать таковым исследование деоксигенации продуктов коксования бионефти со смесью с гудроном. Речь идет о гидродеоксигенации продукта термического

превращения бионефти. Это не умаляет ценности работ и сделанных выводов, но требует отдельного прояснения со стороны автора.

2. Совершенно не понятно, почему авторы наработали фракцию медленного пиролиза бионефти. Ее гидрооблагораживание является существенно меньшей проблемой, выход собственно такой бионефти («жизка» в традиционной терминологии лесохимии) существенно ниже и процесс не рассматривается как перспективный с точки зрения перехода к промышленному использованию для химической промышленности. Отсутствует характеристика сырья – «сосновых опилок» с точки зрения содержания отдельных компонентов. Отсутствуют данные о самом хотя бы примерном составе бионефти, отношения углерод-кислород в ее органической части, доли соединений – производных фенола. Отсутствуют полноценные химические характеристики продукта коксования – сколько и каких кислородсодержащих соединений в бензине? Какая доля бионефти переходит в бензин при коксовании? Какова степень экстракции фенолов в процессе щелочной очистки? Какие из них переходят в щелочной раствор? Приведенные данные ГЖХ в Таблице 14 явно недостаточны (более 81% в бензиновой фракции не идентифицировано). Как определялось количество кислородсодержащих ароматических соединений, как, впрочем, и ароматических? Насколько достоверны цифры после запятой? Какой материальный баланс при гидрооблагораживании и сколько образуется газа и воды? Отсутствие ответов на эти вопросы существенно снижает ценность этой части работы.

3. Для наглядности на рисунках зависимости конверсии молекул субстратов от времени и распределения продуктов реакции (Рисунки 22-25, 33, 42-47), стоит изобразить структурные формулы получаемых соединений. Текущий вариант представления результатов каталитических испытаний затрудняет восприятие.

4. В испытаниях по каталитической гидродеоксигенации анизола, был выявлен маршрут деметоксилирования, который приводил к образованию значительного количества циклогексанола, и в меньшей степени циклогексана.

Ввиду этого возникает вопрос, обнаруживаются ли в продуктах реакции метанол и метан, количественное определение которых позволило бы дополнительно подтвердить протекание того или иного маршрута реакции.

5. В работе подробно исследован процесс кислотного деалюминирования нанотрубок галлуазита. С помощью метода ПЭМ было установлено, что деалюминирование нанотрубок приводит к снижению кристалличности, которая по мере продолжительности обработки кислотой необратимо утрачивается. Ввиду этого возникает вопрос, было ли данное явление подтверждено методом РФА? Либо автор не учитывал эти закономерности при переходе от одного образца галлуазита к другому?

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация Засыпалова Глеба Олеговича является полноценной научно-квалификационной работой, а задачи, которые были поставлены и успешно решены в диссертационном исследовании, несомненно, имеют важное значение не только для решения проблемы отсутствия активных и стабильных бифункциональных катализаторов гидрооблагораживания лигноцеллюлозной бионефти, но и развития критических отраслевых технологий по созданию каталитических систем для нефтехимии и нефтепереработки.

Диссертация «Бифункциональные катализаторы на основе природных алюмосиликатов для гидрооблагораживания бионефти» Засыпалова Глеба Олеговича 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 Засыпалов Глеб Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент, член-корреспондент РАН,  
директор, заведующий Лабораторией № 4 «Химии углеводов»  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена  
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Максимов Антон Львович

подпись

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 955-42-01; e-mail: director@ips.ac.ru;

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:  
02.00.13 – Нефтехимия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, дом 29; ФГБУН Институт  
нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук  
(ИНХС РАН), Лаборатория № 4 «Химии углеводов»

тел.: +7 (495) 955-42-01; e-mail: director@ips.ac.ru;

Подпись директора ИНХС РАН А.Л. Максимова удостоверяю:

Ученый секретарь, д.х.н. Костина Ю.В.

подпись, печать

02.12.2024