

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Института элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС
РАН), академик РАН


А.М. Музафаров

"23" мая 2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Филатовой Анастасии Евгеньевны

"Физико-химические основы процесса гидрогенолиза целлюлозы",
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертационная работа Филатовой А.Е. посвящена исследованию закономерностей процесса гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы до полиспиртов в среде субкритической воды. Основными задачами работы были создание эффективной каталитической системы исследуемого процесса и определение оптимальных параметров ведения процесса гидрогенолиза.

Типичные продукты гидрогенолиза – гексаолы и пентаолы – находят широкое применение в современной органической химии, химической технологии, фармацевтической и полимерной промышленности, а также технологии пищевых продуктов. Ограниченность источников полиолов приводит к поиску новых путей их синтеза и одним из основных направлений исследования в этой области является гидрогенолиз растительного сырья. Целлюлоза, как источник глюкозы и полиолов относится к возобновляемым ресурсам и при правильном ведении лесного хозяйства способна покрыть потребность промышленности в целевых субстратах. В связи с чем исследование, проведенное Филатовой А.Е., актуально и может иметь в перспективе прикладной характер.

В работе автором впервые проведено систематическое изучение рутений-полимерного катализатора с привлечением современных методов анализа и оптимизирован способ его получения. Установлены зависимости между параметрами процесса гидрогенолиза (температура, парциальное давление водорода, концентрации целлюлозы и катализатора) и селективностью катализатора по полиолам. Предложен механизм гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы в полиолы.

Рецензируемая диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, описания используемых методов исследования, обсуждения полученных результатов, выводов и списка цитированной литературы. Изложена на 126 страницах и включает 19 таблиц, 42 рисунка и 24 формулы. Список литературы содержит 113 наименований.

Во введении дана постановка проблемы, определена цель, сформулированы задачи исследования, приведена краткая характеристика работы.

В первой главе («Литературный обзор») проведен достаточно подробный анализ литературы. Рассмотрены процессы кислотного и ферментативного гидролиза, процессы гидрогенолиза целлюлозы в жидких средах, ионных жидкостях и субкритической воде, а также дан обзор современных композитов, используемых в качестве катализаторов процесса гидрогенолиза.

Во второй главе работы («Методы и методики») приведены список использованных реактивов, методика синтеза рутений-содержащих композитов, методика проведения кинетических экспериментов в субкритической воде, методика анализа жидкой фазы катализата методом высокоэффективной жидкостной хроматографии и методом газовой хроматомасс-спектрометрии, газовой фазы методом газовой хроматографии, а также методы анализа субстрата и рутений-содержащих композитов методами термогравиметрии, рентгенфлуоресцентной спектроскопии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием, порометрии, просвечивающей электронной микроскопии.

Третья глава работы («Результаты и их обсуждение») включает результаты экспериментальных исследований процесса гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы и влияния температуры, парциального давления водорода, концентрации субстрата на активность и селективность катализатора. процесса гидрогенолиза целлюлозы. Также рассмотрено влияние типа носителя каталитической системы и содержание активной фазы в составе катализатора. Проведены исследования стабильности каталитической системы в повторных циклах и определены физико-химические характеристики полученных рутений-содержащих композитов. Показано, что наибольшей селективностью по сорбитолу (43,5%) обладает катализатор, содержащий 3% рутения в композите с СПС MN270.

На основе проведенного исследования предложены гипотеза о механизме исследуемого процесса и проведен выбор кинетической модели процесса гидрогенолиза целлюлозы на рутений-содержащих композитах.

В выводах подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских съездах, симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 41 печатная работа, в том числе 8 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 21 тезис конференции различного уровня и получен патент РФ на изобретение «Способ каталитической конверсии целлюлозы в гекситолы» №2497800.

Практическое значение результатов диссертационной работы заключается в разработке каталитической системы для переработки целлюлозы и глюкозы в гекситолы в процессе каталитического гидрогенолиза.

Результаты работы могут быть использованы на промышленных предприятиях, деятельность которых связана с производством сорбита: Реахим, WorldMarket, ГК Арком, ООО «Зеленый лист», ООО «Аспасвит», ООО «НоваПродукт АГ».

Также, научные результаты работы могут быть полезны для специалистов научно-исследовательских институтов, занимающихся проблемами гидрогенолиза и синтезом полиолов: РХТУ им. Д.И. Менделеева, Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Тверского государственного технического университета, МИТХТ, Ярославского государственного технического университета и др.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

1. В пункте 3.1.4 описывается, что для учета влияния процесса гидролиза на скорость суммарной реакции в процессе разогрева реактора определялся состав реакционной смеси в момент догрева реактора до заданной в эксперименте температуры. Из таблицы 3.3 видно, что при разогреве реактора происходит не только гидролиз целлюлозы, но и гидрогенолиз полученной глюкозы. Каким образом был учтён вклад реакции гидролиза в суммарный процесс? Возможно, было бы целесообразно провести разогрев реакционной смеси в атмосфере азота?
2. В пункте 3.1.5 утверждается, что «Исследования композитов с содержанием рутения более 3 % не проводились, т.к. увеличение содержания рутения повышает стоимость композита». Однако, в том же пункте таблица 3.4 противоречит этому утверждению, т.к. содержит данные для содержания рутения 5%, а пункт 2.2 прямо указывает, что были синтезированы композиты, содержащие 0.5, 1, 3 и 5 % рутения.
3. При обсуждении влияния функциональных групп полимера на активность получаемого композита и селективность процесса с его участием утверждается, что «В случае образцов 3 % Ru/СПС MN 100 и 3 % Ru/СПС MN 500 снижение селективности по сорбиту, вероятно, связано с отравлением рутения сульфо- и амино-группами, присутствующими в структуре СПС». Были ли проведены ИК- или РФЭС исследования для отработанных катализаторов, подтверждающие этот факт?
4. В обзоре литературы автор ссылается на работу в Catalysis Communications (стр. 31, ссылка 57), в которой показано, что конверсия целлюлозы может достигать 100%, а выход сорбитола -71% при использовании Ru-содержащего катализатора на активированном угле, функционализированном SO₃H -группами. С чем, по мнению автора, связана достаточно низкая конверсия целлюлозы в процессе гидрогенолиза до полиолов в случае Ru/СПС?
5. В диссертации имеется значительное количество неудачных грамматических оборотов и несогласованных предложений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Замечаний принципиального характера по диссертационной работе Филатовой Анастасии Евгеньевны нет. Основное содержание диссертации достаточно полно изложено в работах, опубликованных автором в научных журналах. Полученные автором результаты неоднократно докладывались на российских и международных конференциях.

Указанные замечания носят дискуссионный характер, не затрагивают существа работы и основных выводов. В диссертационном исследовании поставлена и решена важная задача синтеза полиолов, востребованных на современном рынке химических реагентов. Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы.

По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Считаем, что диссертация «Физико-химические основы процесса гидрогенолиза целлюлозы», является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Представленные в работе результаты оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

Результаты проведенного исследования отвечают паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в отношении п.5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.», п.7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация».

Считаем, что Филатова Анастасия Евгеньевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв заслушан, обсужден и единогласно одобрен на научном семинаре лаборатории макромолекулярной химии ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН « 20 » мая 2016 г., протокол N_4.

Председатель:

Доктор химических наук (02.00.06),
заведующий лабораторией макромолекулярной химии
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН


(подпись)

/Шифрина Зинаида Борисовна/

Адрес: 119991, ГСП-1, Москва, В-334,

Ул. Вавилова, 28

Телефон: +7 (499) 135-93-55, e-mail: shifrina@ineos.ac.ru

Секретарь семинара:

Кандидат химических наук (02.00.06),
старший научный сотрудник лаборатории макромолекулярной химии
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института
элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова РАН Ушева / Беломоина Наталья Михайловна/
(подпись)

Адрес: 119991, ГСП-1, Москва, В-334,
Ул. Вавилова, 28
Телефон: +7 (499) 135-93-55, e-mail: bel@ineos.ac.ru

Подписи заверяю.

Ученый секретарь Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
элементорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)



Любимов / Любимов С.Е. /
(подпись)

(гербовая печать) *

«23» мая 2016 г