

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертационной работе
Филатовой Анастасии Евгеньевны
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНОЛИЗА
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 - Физическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

Тенденции развития современной тонкой химии связаны с разработкой новых, эффективных и экологически безопасных способов получения химических веществ, в том числе и полиспиртов из растительной биомассы, в частности, из целлюлозы. Полиспирты C_2-C_6 востребованны во многих отраслях современных химической, пищевой, парфюмерной, медицинской и топливной промышленности. Следует понимать, что природные возобновляемые запасы целлюлозы способны полностью удовлетворить потребности современной промышленности в полиспиртах.

Результаты исследования физико-химических основ одностадийного гидрогенолиза целлюлозы до полиспиртов (one-pot процесс) могут способствовать повышению эффективности проведения процесса и создать предпосылки для создания усовершенствованных технологий переработки целлюлозной биомассы в ценные химикаты. Важным моментом является использование в данном диссертационном исследовании Ru-содержащего композита на основе сверхсшитого полистирола для гидрогенолиза целлюлозы.

В работе был решен ряд задач: разработана методика синтеза оптимальных Ru-содержащих композитов на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола, обладающих высокой эффективностью в процессе гидрогенолиза целлюлозы; разработана методика гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы до полиспиртов в реакторе высокого давления в среде субкритической воды с использованием оптимальных Ru-содержащих композитов; исследовано влияние параметров процесса на конверсию целлюлозы и селективность по основным продуктам гидрогенолиза; подобраны оптимальные условия, обеспечивающие максимальный выход гексаолов; проведены физико-химические исследования оптимальных Ru-содержащих композитов, в частности, методами низкотемпературной адсорбции азота, РФЭС, ИК-спектроскопии, ПЭМ и др.; изучена стабильность композитов в условиях многократного использования; исследована кинетика

процесса гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы в присутствии оптимальных Ru-содержащих композитов; предложена гипотеза механизма протекания реакции гидрогенолиза целлюлозы до полиспиртов; подобрана кинетическая модель и выполнен расчёт её параметров. Выбранная область и цель исследования соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники РФ и перечню критических технологий РФ.

Основное содержание работы

Диссертация изложена на 126 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы, содержит 42 рисунка, 19 таблиц и 24 формулы. Список литературы содержит 113 источников.

Во введении обоснованы актуальность работы, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе «Литературный обзор» описывается целлюлоза, являющаяся исходным сырьем для производства полиспиртов, рассматриваются способы ее переработки (кислотный гидролиз, ферментативный гидролиз, гидрогенолиз в полиспирты, гидрогенолиз в ионных жидкостях, гидрогенолиз в субкритической воде). Заключительные разделы этой главы посвящены изложению методов синтеза и способов применения композитов в процессе гидрогенолиза целлюлозы до полиспиртов, также анализу кинетических исследований процесса гидрогенолиза целлюлозы, проводимых различными научными группами.

Вторая глава «Методы и методики» содержит описание сырья, вспомогательных материалов и установки, использованные в работе. Отдельное внимание уделено методике синтеза рутениевых композитов, полученных путем пропитки СПС раствором гидроксихлорида рутения ($\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$) с последующим восстановлением водородом. Подробно изложены методики для анализа жидкой и газовой фаз, а также физико-химические методы исследования Ru-содержащих композитов (рентгенофлуоресцентный анализ, низкотемпературная адсорбция азота, термогравиметрия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия).

Третья глава «Результаты и их обсуждение» является основной. В ней содержится информация по исследованию процесса гидрогенолиза целлюлозы в среде субкритической воды. Описано влияние параметров проведения процесса (температура, парциальное давление водорода, время реакции, содержание рутения в композите, тип носителя активной фазы композита, соотношения Ru/целлюлоза) на конверсию и селективность гидрогенолиза

целлюлозы. Большое внимание уделено физико-химическим исследованиям рутенийсодержащего композита. На основе полученных данных проведено математическое моделирование гидрогенолиза, предложена гипотеза механизма процесса и осуществлен выбор кинетической модели. Для подбора кинетической модели, удовлетворительно описывающей экспериментальные данные, были проанализированы различные пути протекания реакции. Дополнительно исследовались процессы гидрогенолиза чистых веществ: сорбита, ксилита, эритрита, этиленгликоля, глицерина и пропиленгликоля. На основе экспериментальных данных были предложены возможные пути превращений и схема гидрогенолиза целлюлозы.

Наиболее существенные научные результаты, имеющие принципиальную новизну

Одним из основных результатов данной работы является получение экспериментальных данных по влиянию параметров проведения процесса гидрогенолиза целлюлозы на селективность по основным продуктам – сорбиту, манниту, ксилиту, эритриту, глицеролу, этилен- и пропиленгликолю. В работе определены оптимальные условия, обеспечивающие максимальную селективность по гексаолам: температура 478 К, парциальное давление водорода 6 МПа, время процесса 60 мин, соотношение Ru/целлюлоза (ммоль Ru в составе композита на 1 г целлюлозы) 0.042/1, процентное содержание рутения в композите 3 % (масс.). При данных условиях конверсия целлюлозы составила 64.0 %, селективность по сорбиту 43.5 %. Кроме этого доказана стабильность рутенийсодержащего композита – его пятикратное использование в реакции гидрогенолиза не привело к изменению активности.

Достоверность полученных в работе научных результатов и выводов представленных в диссертации

Достоверность полученных результатов обусловлена корректной постановкой решаемых задач, квалифицированным применением современных методов исследования, тщательностью проведения экспериментов и сопоставлением полученных данных и результатов исследований в мировой практике.

Основные результаты работы полностью опубликованы в двадцати печатных работах, в том числе в восьми изданиях, рекомендованных ВАК, а также обсуждены на международных и всероссийских конференциях.

Практическая ценность работы

Полученные автором результаты, а именно предложенный способ синтеза полиспиртов C_2-C_6 , имеют серьезные практические перспективы. Это объясняется тем, что они успешно используются во многих отраслях промышленности. Сорбит, манит и ксилит широко используются в производстве ПАВ, синтетических смол, лаков, олифы, витамина С, пищевых продуктов. Пропиленгликоль и этиленгликоль являются важнейшим сырьём для производства лекарственных препаратов, жидкого топлива, эмульгаторов, ПАВ, антифризов, смазочных материалов и растворителей, а также для синтеза полиэфирных волокон и смол.

Замечания по содержанию работы:

- 1) Не совсем понятно, в каком диапазоне изменялось парциальное давление водорода в процессе гидрирования. На рисунке 3.2 показано, что максимальное значение парциального давления водорода, при котором проводились эксперименты составляет 120 атм, однако из текста (стр. 71) следует, что это значение парциального давления равно 130 атм.
- 2) Заключение о том, что условия восстановления композитов не оказывают влияния на функциональные группы полимерной матрицы сверхсшитого полистерола был сделан по данным ИК-спектроскопии (рис.3.4) на 81 странице. Этот же вывод диссертант делает и на стр.84, где было бы целесообразно сделать общий вывод по разделу 3.2.2.
- 3) В разделе 3.1 утверждается, что оптимальное значение температуры для гидрогенолиза целлюлозы составляет 478 К, однако при изучении кинетики (стр. 111) показано, что процесс гидрогенолиза глюкозы проходит наиболее интенсивно при температуре 508 К.
- 4) Удивительно, что конверсия целлюлозы практически не зависит от содержания рутения и типа носителя: при изменении содержания рутения от 0,5 до 5% конверсия возрастает с 55 до 68%, а для катализаторов 3%Ru/C и 3%Ru/СПС-270 конверсии равны 65,9 и 64%, соответственно. Автору следовало бы дать какие-то объяснения по этому поводу.
- 5) В заключении работы было бы целесообразно провести сравнение полученных экспериментальных результатов с данными, имеющимися в литературе.
- 6) В работе пропущена ссылка [83].

Заключение

Представленные вопросы и замечания носят дискуссионный характер и не влияют на качество и обоснованность представленных результатов проведенной работы и полученных выводов.

Автореферат диссертационной работы и опубликованные автором статьи в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Филатовой А. Е. «Физико-химические основы процесса гидрогенолиза целлюлозы» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержатся: решение поставленной задачи исследования, имеющей существенное значение для соответствующей области знаний – физической химии. По своему содержанию, уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов, достоверности полученных результатов, их научной и практической значимости диссертационная работа Филатовой А.Е. в полной мере отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Филатова А. Е. несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Кустов Леонид Модестович

В.н.с., д.х.н., профессор, заведующий лабораторией
разработки и исследования полифункциональных катализаторов
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт органической
химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, г. Москва,

Ленинский проспект, 47

Тел.: (499) 137-2935

Email: lmk@ioc.ac.ru

Подпись руки в.н.с., д.х.н. Кустова Л.М. заверяю

Ученый секретарь, к.х.н.



Л.М. Кустов

И.К. Коршевец

28.04.2016