

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

Диссертационная работа А.Е. Филатовой посвящена разработке процесса гидрогенолиза целлюлозы и представляет собой значительный вклад в понимание каталитических превращений целлюлозы.

Не подлежит сомнению, что данная работа, как и любое новое исследование в области каталитических процессов переработки биомассы, вызовет большой интерес у специалистов по катализу.

Выполненные в работе исследования включают разработку физико-химических принципов гидролитического гидрирования целлюлозы с использованием рутениевых катализаторов, где в качестве носителя используется полистирол.

Выполненные в работе исследования актуальны, поскольку они охватывают значительный круг вопросов, связанных с каталитическим превращением целлюлозы. Для понимания этой реакции автором не только изучено влияние параметров реакции на скорость и селективность, но и обсуждены различные физико-химические характеристики композитов и катализаторов, изучены отдельные стадии сложной реакции гидрогенолиза, состоящей из нескольких стадий.

Основное содержание работы

Общий объем диссертации 126 страниц. Список литературы насчитывает 113 наименований. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Общий объем проведенных исследований соответствует необходимому объему для кандидатской диссертации.

В первой главе «Литературный обзор» проведен анализ существующих способов переработки целлюлозы в ценные химические соединения. Особое внимание уделено использованию различных реакционных сред и каталитически активных композитов в процессе переработки целлюлозы в полиспирты. Изучены основы реакции гидрогенолиза целлюлозы с применением новых технологий, а также проанализированы работы, посвященные кинетике исследуемого процесса.

Вторая глава «Методы и методики» посвящена описанию исходных веществ, использованных в работе, методам получения каталитически-активных композитов, а также методики проведения процесса гидрогенолиза целлюлозы и анализа полученных продуктов. Отдельное внимание уделено методам ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, термогравиметрического анализа, рентгенфлуоресцентного анализа, рентгенофотозлектронной спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, используемых для исследования физико-

химических свойств полученных в процессе работы металлосодержащих композитов.

В третьей главе «Результаты и их обсуждение» изучалось влияние на процесс гидрогенолиза целлюлозы следующих параметров: температуры процесса, парциального давления водорода, времени проведения процесса, режима перемешивания, содержания рутения в композите, соотношения Ru/целлюлоза. Особое внимание уделено обсуждению результатов физико-химического исследования полимерных рутений-содержащих композитов. Наибольшее внимание было уделено исследованию кинетики гидрогенолиза целлюлозы и процессов взаимных превращений основных продуктов. Глава завершается предложением механизма процесса и обоснованием выбора математической модели кинетики гидрогенолиза целлюлозы.

Были выбраны оптимальные условия проведения процесса, позволяющие получить полиолы с высоким выходом. Изучение состава и физико-химических свойств полимерных композитов составило основу выбора математической модели и предложения механизма процесса конверсии целлюлозы в среде субкритической воды.

Наиболее существенные научные результаты, имеющие принципиальную новизну

Известно, что изучение любой каталитической реакции включает в себя несколько этапов, в том числе приготовление композитов с активной фазой, их охарактеризование, изучение гидродинамики, кинетики процесса, анализ отработанных катализаторов, масштабирование и расчет реакторов. При исследовании каждого из этих вопросов возникают значительные экспериментальные и теоретические трудности.

В качестве объекта исследования в данной работе выбраны определенные типы композитов для реакций каталитического превращения полисахаридов в водных средах, что в принципе позволяет применить полученные результаты для широкого круга реакций.

Ключевым вопросом является приготовление и применение катализаторов на базе полимеров для гидрогенолиза целлюлозы.

В диссертации также приведены результаты кинетических исследований реакции гидрогенолиза целлюлозы, что особенно актуально, так как промышленное применение этой реакции требует разработки методов масштабирования, что невозможно без знания кинетики.

Очень оригинальным представляются данные по зависимости селективности образования сорбита от типа носителя, а именно от присутствия поверхностных функциональных групп различного типа. Новые данные, требующие осмысления, получены и по влиянию соотношения металл/субстрат на селективность.

Автор методами атомно-адсорбционной спектроскопии доказал отсутствие вымывания активной фазы, что представляется важным для дальнейшего использования такого типа катализаторов в жидкофазных реакциях.

Методологически очень значимым представляются и результаты по исследованию стабильности катализатора (таблица 3.7) и определению количества рутения в отработанных образцах. Важные результаты получены по

изучению термостабильности СПС, в частности показано, что сульфатированный СПС невозможно использовать в гидролитическом гидрировании из-за низкой термоустойчивости. Значительная часть диссертационной работы связана с моделированием кинетики. Как следует из рис. 3.15 диссертанту удалось получить очень хорошее описание экспериментальных данных с использованием одной из множества примененных моделей.

Экспериментальные и теоретические исследования проведены корректно и не вызывают возражения. Следует отметить большой арсенал методов, примененных в работе: просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия; термогравиметрический анализ; рентгенофазовый анализ; электронная спектроскопия для химического анализа; ИК-спектроскопия; рентгено-флуоресцентный анализ, низкотемпературная адсорбция азота, а также хроматографические методы анализа компонентов реакции.

Практическая ценность работы

Практическая ценность работы не вызывает сомнения, так как полученные результаты внесли существенный вклад в решение важнейшей задачи по гидролитическому гидрированию целлюлозы.

Теоретические и методологические подходы и результаты работы могут быть использованы в учебных и научно-исследовательских институтах химико-технологического профиля, а также на промышленных предприятиях, занимающихся каталитической переработкой возобновляемого сырья.

Достоверность полученных в работе научных результатов и выводов представленных в диссертации

В целом диссертационная работа А.Е. Филатовой производит впечатление в высшей степени целостного и добротного научного исследования, для которого характерны четкость постановки задачи и формулировки полученных выводов. Отмеченные неточности не умаляют очень хорошего впечатления, которое остается после знакомства с диссертацией.

Обширный экспериментальный материал отличается надежностью и хорошей систематизацией.

Результаты диссертационной работы многократно обсуждались на представительных отечественных и международных конференциях, опубликованы в девятнадцати печатных работах, в том числе в восьми изданиях, рекомендованных ВАК. Автореферат диссертации достаточно точно отражает содержание работы.

Замечания по содержанию работы:

При ознакомлении с диссертацией возникли некоторые замечания:

1. При оформлении диссертации автором были допущены следующие ошибки и неточности:

- на рисунке приведены реакции, которые еще не используются в промышленности, хотя подпись к рисунку содержит «промышленные процессы»;

- нумерация ссылок (79, 80) не соответствует работам, которые описываются;

- на странице 110 приводятся условия эксперимента, которые должны быть в экспериментальной части;

- в Таблице 3.12 данные по поверхности приведены с излишней точностью, которая не достигается при измерении поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота;

- в уравнениях 3.11-3.16 для константы скорости реакции используются заглавные буквы K;

- сложно согласиться с некоторыми формулировками автора (стр. 25), который, например, использует термин гидролитический гидролиз. Что это такое?

- в списке литературы нет никакой унификации. Некоторые ссылки имеют имена авторов, некоторые нет. Иногда инициалы стоят вначале, иногда после фамилий. В некоторых ссылках статьи идут с заглавными буквами в каждом слове, в некоторых нет. Иногда стоит "and" между фамилиями авторов, в большинстве случаев союз and отсутствует. В ссылке 2 имеется в виду, наверное, Менделеев, а не Менделеев. Ссылки 13 и 14 даны на непонятные реферативные сборники (13 и 14) без указания издательства и места издания. В ссылках 63 и 79 диссертант забыл удалить в именах буквы, указывающие в какой организации работают авторы. В ссылке 80 вообще нет названия журнала.

2. К содержанию литературного обзора имеется ряд замечаний и вопросов:

- в литературном обзоре имеется ссылка [50] (с ошибкой в фамилии автора) «STUDENT INDEPENDENT RESEARCH PROJECT REPORT». Такая ссылка выглядит несолидно в кандидатской диссертации;

- в литературном обзоре не даны ссылки на оригинальные работы Баландина, а также совершенно не обсуждены недавние работы Риналди с сотрудниками по импрегнации целлюлозы серной кислотой и применению механохимических подходов в гидролизе целлюлозы;

- не ясна необходимость цитировать работы по водяному риформингу сахарных спиртов (ссылка 79 на стр. 40, при этом имелась ввиду ссылка 80), даже если эта работа выполнена с участием оппонента, у которого имеется несколько статей и непосредственно по гидролитическому гидрированию целлюлозы и гемицеллюлоз;

- из обзора совершенно не ясно, почему для реакции был выбран СПС. Следовало бы обсудить а) применение кислотных катализаторов и оксида алюминия и проблемы с ними, б) проблемы с активированными углями (микропористость, плохая механическая стабильность) как альтернативу кислотным катализаторам, в) преимущества полимерных носителей для превращений биомассы в водных средах и в заключении сделать вывод о СПС, как оптимальном носителе;

- в литературном обзоре отсутствует раздел, посвященный обсуждению кинетики процесса гидрогенолиза или гидролитического гидрирования целлюлозы и гемицеллюлоз, хотя такие работы есть, а рассматриваются только превращения глюкозы; при этом обзору отводится в целом 50 страниц из 126 (включая литературу), что неоправданно много.

3. К экспериментальной части диссертации также имеется ряд замечаний. В частности:

- в экспериментальной части нет совсем обсуждения свойств целлюлозы, а именно ее молекулярно-массового распределения, кристалличности, удельной поверхности. Вообще непонятно происхождение целлюлозы, причем это один из самых важных моментов для понимания тех реакций, которые с ней происходят;

- рисунок 2.2. показывает не очень хорошее разделение продуктов. Возникает вопрос о статистических погрешностях в определении концентраций и селективности, что, к сожалению, совсем не обсуждается в диссертации;

- в уравнении 3.2 есть величина массы гидролизованной целлюлозы. Непонятно как она определялась, и как происходило отделение целлюлозы от катализатора.

4. К замечаниям по результатам исследования кинетических аспектов процесса гидрогенолиза целлюлозы, следует отнести следующие:

- в кинетической модели довольно много констант. Однако в работе совершенно отсутствует статистический анализ. Осталось неясным, почему значения некоторых констант не были определены из экспериментов с отдельными продуктами реакции. Тем более, на странице 96 упоминается, что есть данные по гидрогенолизу глюкозы, ксилита, сорбита, эритрита, глицерина и т.д. Хотелось бы, что бы эти данные присутствовали в работе. Кроме того, в кинетической модели не учтено влияние водорода;

- глюкоза реагирует по двум направлениям: в сорбит и в пропиленгликоль согласно рисунку 3.14. К образованию какого продукта относится константа скорости на рисунке 3.16? Две реакции, упомянутые выше, должны иметь разные энергии активации. Непонятно, почему они объединены;

- в таблице 3.14 приведены константы для нескольких температур и расчетное значение только для одной температуры. Осталось непонятным, обчитывались ли данные для всех температур вместе или отдельно?

- не указаны единицы измерения предэкспоненциального множителя в таблице 3.14. Диссертант совершенно не обсуждает физический смысл полученной величины и не сравнивает полученные значения с литературными данными;

- в принципе истинная константа скорости не зависит от давления, хотя диссертант и проводит расчет констант скорости в зависимости от изменения давления. Скорее всего, диссертант имел в виду кажущуюся константу, которая включает давление. Осталось непонятным, зачем в диссертации приводятся данные по зависимости константы скорости от давления и еще самой скорости от давления? Хотя диссертант и пишет, что порядок по водороду нулевой, на самом деле этот порядок согласно рисунку 3.18 равен 0.03, что соответствует значению 0.028, полученному с использованием констант скорости;

- на рисунке 3.20 данные при температуре 448 К не могут быть в принципе описаны уравнением первого порядка, так как явно демонстрирует период индукции. Диссертант в работе это не обсуждает;

- в выводе 5 диссертант пишет о кинетической модели гидрогенолиза целлюлозы, на самом деле рассмотрены только превращения глюкозы в разные продукты, но с одной псевдо-константой.

5. Автор написал, что освоил методики анализа и принимал участие в подготовке публикаций. Вклад автора в написание статей остался неясным.

6. Зависимость от температуры обсуждается на странице 69 в терминах повышения концентрации ионов гидроксония, при этом не упоминается зависимость константы скорости гидролиза от температуры.

7. Осталось неясным относятся ли приводимые в диссертации величины давления к давлению водорода, к давлению в реакторе или к избыточному давлению. Кроме того, сложно представить, что в жидкофазных процессах даже при 120 атм газ полностью вытесняет воду из пор. На самом деле зависимость от давления с максимумом связана с одним опытом при 60 атм.

8. На рисунке 3.3. представлены зависимости селективности от давления, что корректно только при одном и том же значении селективности.

9. Обсуждение зависимости конверсии от времени затруднено, так как при времени процесса 0 минут, наблюдается конверсия 41%, при этом селективность по процессу гидрирования 33%. Обычно для таких случаев реагент нужно нагревать отдельно от катализатора.

10. В части, связанной с ИК исследованиями, осталось необсужденным, что конкретно полученные данные дают для понимания катализа. Точно также не обсуждается, как происходила деконволюция спектров РФЭС.

11. Модель БЭТ сама по себе не дает распределение пор по размерам, так как рассматривает только адсорбцию, а размер пор определяется из десорбционной кривой.

12. Рассуждения об отсутствии внутренней диффузии при размере пор катализатора 63-71 нм не совсем верны, так как они относятся только к целлюлозе, а в процессе гидролиза получают и олигосахариды, и моносахариды.

13. Ранее было показано, что оптимальный размер кластеров рутения для гидрирования ~3 нм. Хорошо, что диссертант получил высокую дисперсность, при этом она может быть совсем не оптимальна.

14. На странице 101 указано, что адсорбция глюкозы на поверхности катализатора не происходит вообще. Как же тогда происходит каталитическая реакция? Нужен ли вообще катализатор?

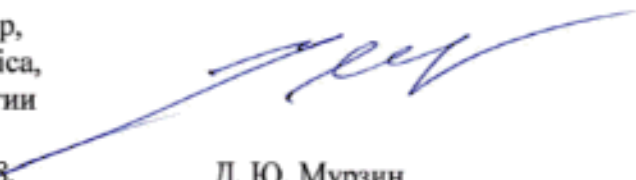
Заключение

Несмотря на высказанные замечания, 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.

Доктор химических наук, профессор,
академик Societas Scientiarum Fennica,
зав. кафедрой химической технологии
Университета Або Академи,
г. Турку, Финляндия, Biskopsgatan 8,
Turku, 20500, Тел: +358 2215 4985, dmurzin@abo.fi
27 апреля 2016 г.



Д. Ю. Мурзин

The signature is certified

Director
Faculty of Science and Engineering



Lotta Österholm