

ОТЗЫВ

официального оппонента, Портновой Светланы Валериевны,
на диссертационную работу Проценко Игоря Игоревича
«Физико-химические особенности гидрирования левулиновой кислоты с
применением рутенийсодержащих полимер-стабилизированных наноча-
стиц», представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Промышленная биотехнология и, в частности, производство биотоплив – одно из ключевых направлений развития современных химических процессов. В последнее время большое внимание уделяется процессам переработки лигноцеллюлозной биомассы, которая является одним из наиболее распространенных и привлекательных источников возобновляемого сырья. Левулиновая кислота, получаемая в результате гидролиза лигноцеллюлозной биомассы, признана одной из перспективных универсальных молекул-«платформ» для производства высокогорюческих топлив и ценных химических веществ. Практический интерес представляет реакция гидрирования левулиновой кислоты до γ -валеролактона, который используется в качестве растворителя для обработки биомассы, при производстве топлив, а также в тонком органическом синтезе.

Известно, что наночастицы диоксида рутения проявляют каталитические свойства в реакциях гидрирования, обусловленные уникальными особенностями поверхности RuO_2 . Причем важным является выбор носителя, способствующего формированию наночастиц каталитически активной фазы и стабилизации их при многократном повторном использовании катализатора. В этом отношении работа Проценко И.И., посвященная исследованию физико-химических особенностей гидрирования левулиновой кислоты с применением Ru-содержащих полимер-стабилизированных наночастиц, является **актуальной**.

Исследования были проведены при систематической финансовой поддержке грантов РФФИ и РНФ на протяжении всего периода выполнения, что также подчеркивает своевременность и **актуальность** темы диссертационной работы.

Научная новизна исследований и полученных результатов

В работе Проценко И.И. получены следующие основные результаты, составляющие **научную новизну** диссертационной работы:

– синтезированы композитные системы на основе полимер-стабилизированных частиц диоксида рутения, для которых в реакции гидрирования левулиновой кислоты до γ -валеролактона в водной среде исследова-

но влияние интенсивности перемешивания, давления водорода, температуры, соотношения субстрат(левулиновая кислота)/рутений;

- для наиболее активного Ru-содержащего композита (5%-Ru/MN100-H₂) подобраны условия гидрирования левулиновой кислоты с достижением практически 100% конверсии левулиновой кислоты при 100% селективности по целевому продукту (γ -валеролактон);
- изучены макрокинетические особенности процесса гидрирования левулиновой кислоты с применением Ru-содержащих наночастиц, стабилизованных матрицей сверхсшитого полистирола;
- определены кинетические и термодинамические параметры этого процесса (кажущаяся энергия активации, частные порядки реакции, константы адсорбционного равновесия);
- на основании данных физико-химического исследования выбранного композита, а также моделирования макрокинетики процесса гидрирования левулиновой кислоты, предложена гипотеза о механизме селективного гидрирования левулиновой кислоты до γ -валеролактона с применением Ru-содержащих наночастиц.

Практическая ценность работы не вызывает сомнения, поскольку полученные в ходе выполнения работы результаты могут быть использованы для разработки промышленных технологий получения катализатора и получения востребованного химического вещества (γ -валеролактона) гидрированием левулиновой кислоты или прямой конверсией лигниноцеллюлозной биомассы.

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

Структура и общая характеристика диссертационной работы

Диссертация Проценко И.И. изложена на 126 страницах и включает: список сокращений и условных обозначений, введение, три главы, заключение, список использованных источников (249 наименований работ отечественных и зарубежных авторов). Текст работы содержит 19 таблиц, 48 рисунков.

Во *введении* автором обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены цель и задачи, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, представлены данные об апробации работы на научных конференциях. Указан личный вклад автора. Диссертант принимал

непосредственное участие во всех проведенных экспериментальных исследованиях, в анализе и интерпретации результатов.

В *первой главе* автором проведен детальный и обширный литературный обзор по теме диссертации. Анализируются преимущества и недостатки комплексных соединений металлов, гетерогенных металлокомпозитов, приводится обзор их использования в гидрировании левулиновой кислоты до γ -валеролактона. Особое внимание уделено применению Ru-содержащих гетерогенных систем как наиболее перспективных в гидрировании левулиновой кислоты до γ -валеролактона. Автор отдельно останавливается на вопросе влияния растворителя и источников водорода на протекание процесса гидрирования левулиновой кислоты. Показаны возможные пути реакции жидкофазного гидрирования левулиновой кислоты до γ -валеролактона. Излагаются общие представления о механизме и проанализированы работы, посвященные макро- и микрокинетике исследуемого процесса. Даётся видение автора работы на возможность использования наночастиц диоксида рутения, стабилизованных сверхшитым полистиролом, для ускорения реакции гидрирования левулиновой кислоты до γ -валеролактона. Автор затрагивает вопросы реакционной способности и кислотно-основных свойств поверхности оксида рутения. Подробно изложен вопрос адсорбции водорода и воды на поверхности RuO₂(110). Показаны преимущества сверхшитого полистирола как основы для создания Ru-содержащих композитов. Сделано заключение по результатам обзора литературных источников по теме диссертационной работы.

Следует отметить, что литературный обзор занимает значительную часть диссертационной работы и содержит ссылки на современные источники, датируемые 2015-2019 гг.

Вторая глава «Методы и методики экспериментов и анализов» содержит описание оборудования и методик синтеза Ru-содержащих композитов, проведения кинетических экспериментов. Подробно описаны физико-химические методы (низкотемпературная адсорбция азота, рентгенфлуоресцентный анализ, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, инфракрасная Фурье-спектроскопия), используемые для исследования исходной полимерной матрицы, полученных композитов и реакционных масс. Приведены характеристики реагентов и материалов, использованных в работе. Эта глава дает полное представление об исследованиях, проведенных в диссертационной работе.

Третья глава «Результаты экспериментов и их обсуждение» является основной (включает 5 разделов, при этом особого внимания заслуживает раздел 3.4). В ней рассматриваются вопросы влияния типа полимерной матрицы, содержания рутения и способа обработки водородом на активность Ru-содержащих композитов. Представлены результаты проведенного физико-

химического исследования наиболее активной композитной системы Ru/СПС. Рассмотрено влияние условий проведения реакции гидрирования левулиновой кислоты (интенсивности перемешивания, парциального давления водорода, температуры, соотношения субстрат/рутений) на активность выбранного композита Ru/СПС. Проведено сравнение активности выбранного композита Ru/СПС и коммерческого Ru/C в реакции гидрирования левулиновой кислоты. Исследована стабильность выбранного композита Ru/СПС при повторном использовании в реакции гидрирования левулиновой кислоты. Обсуждены результаты математической обработки кинетических данных. Аргументирован выбор макрокинетической модели, а также выдвинута гипотеза о механизме реакции гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона с использованием композитных систем на основе полимерстабилизованных частиц диоксида рутения.

В *заключении* сформулированы основные результаты и выводы, полученные при выполнении диссертационной работы.

Достоверность полученных в работе научных результатов и выводов обусловлена корректной постановкой решаемых задач, квалифицированным применением современных методов исследования, тщательностью проведения экспериментов и сопоставлением полученных данных с результатами аналогичных исследований в мировой практике. Обоснованность выводов и значимость полученных данных также подтверждены публикациями в профильных российских и международных рецензируемых изданиях, таких как *Катализ в промышленности*, *Topics in Catalysis* и др.

Диссертационная работа прошла широкую **апробацию** – ее результаты обсуждались на международных и всероссийских конференциях в 2015–2019 гг.

Диссертация написана с соблюдением общепринятой (в данной области физической химии) терминологии, аккуратно оформлена. Материал изложен грамотно, последовательно и подробно структурирован, части диссертации логически связаны.

Цель исследования автором достигнута, поставленные задачи полностью решены.

Автореферат диссертационной работы и публикации автора в полной мере отражают содержание диссертации.

Содержание диссертационной работе соответствует паспорту специальности ВАК 02.00.04 – Физическая химия.

При общем благоприятном впечатлении о работе, есть несколько вопросов и замечаний:

1. В диссертационной работе не приведены первичные данные кинетических исследований.

2. В синтезе композитных систем проводилось измельчение гранул сверхсшитого полистирола (СПС) до размеров не более 63 мкм. Промышленное использование катализатора с малыми размерами крайне затруднительно. С какой целью проводилось измельчение? Можно ли использовать не измельченные гранулы СПС для синтеза композитов? Как, на ваш взгляд, использование не измельченных гранул СПС отразится на свойствах композита, конверсии и селективности в реакции гидрирования левулиновой кислоты?

3. Из приведенного литературного обзора видно, что реакции образования γ -валеролактона из интермедиата 4-гидроксипентановой кислоты способствует наличие кислотных центров, в том числе и на носителе. С этой позиции не совсем ясен выбор в качестве носителя сверхсшитого полистирола, содержащего третичные аминогруппы. Хотя стоит отметить, что образец композита именно на этом носителе в результате оказался наиболее активным. Хотелось бы услышать обоснование выбора в качестве носителя СПС типа MN100. Какую роль, по-вашему, может выполнять третичный амин в механизме реакции гидрирования левулиновой кислот до γ -валеролактона?

4. Для проведения кинетических экспериментов использовалась 98% левулиновая кислота. Результаты исследований показывают, что содержащиеся в ней примеси не оказали никакого влияния на каталитическую активность синтезированных композитов. Определяли ли Вы, какие примеси содержались в используемом реагенте? Этот вопрос интересен с точки зрения практического применения результатов эксперимента.

5. В пункте 3.2.3 «Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии» указывается, что результаты ПЭМ-исследования для выбранного образца композита 5%-Ru/MN100-H₂ аналогичны результатам для композитных систем с более низким содержанием рутения. К сожалению, в диссертационной работе результаты исследования композитных систем с более низким содержанием рутения не приведены и невозможно убедиться в приведенном утверждении.

Представленные вопросы и замечания носят дискуссионный характер и не влияют на качество и обоснованность представленных результатов проведенной работы и полученных выводов, а также не снижают положительную оценку диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Проценко Игоря Игоревича «Физико-химические особенности гидрирования левулиновой кислоты с применением рутенийсодержащих полимер-стабилизованных наночастиц» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи,

имеющей значение для развития такой отрасли знаний, как физическая химия.

С точки зрения актуальности, научной новизны и практической значимости, объема и качества проведенных исследований, уровня обсуждения и сделанных выводов диссертация Проценко И.И. в полной мере удовлетворяет требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013, № 842 (в редакции от 01.10.2018, с изменениями от 26.05.2020), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **достоин присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук** по специальности 02.00.04 - Физическая химия.

Официальный оппонент:

Портнова Светлана Валерьевна
кандидат химических наук
(специальность 02.00.04 – Физическая химия),
доцент кафедры «Технология органического
и нефтехимического синтеза»
ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет»

Почтовый адрес:
443010, Самарская обл.,
г. Самара, ул. Куйбышева, д. 153
Тел. (846) 333-52-55
E-mail: kinterm@samgtu.ru

09. 11. 2020

Ученый секретарь Ученого совета
ФГБОУ ВО «СамГТУ»,
д.т.н., проф.



Малиновская Ю.А.