

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института органической химии
им. Н.Д. Зелинского

Российской академии наук (ИОХ РАН)

19.11.2020
№ 12104-507/2171-01



академик Егоров М.П.

"19" 11 2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ
РАН) на диссертацию Проценко Игоря Игоревича

«Физико-химические особенности гидрирования левулиновой кислоты с
применением рутенийсодержащих полимер-стабилизированных наночастиц»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертационной работе Проценко Игоря Игоревича посвящена
исследованию физико-химических особенностей гидрирования левулиновой
кислоты с применением рутенийсодержащих полимер-стабилизированных
наночастиц. Работа расширяет существующие представления о механизме
взаимодействия металлов и их оксидов с полимерными носителями при
образовании композитов, а также вносит существенный вклад в определение
макрокинетических особенностей реакции гидрирования левулиновой кислоты с
получением ценных химических соединений, в том числе γ -валеролактона и

гидроксикислот. Это обуславливает **актуальность** проведенных исследований, кроме того необходимо отметить, что работа находится в тренде современных исследований процессов гидрирования для переработки компонентов растительной биомассы. Основной целью представленной работы стало комплексное изучение физико-химических особенностей гидрирования левулиновой кислоты с применением полимер-стабилизированных наночастиц диоксида рутения. Для выполнения поставленной цели, были успешно решены задачи аналитического, теоретического и прикладного характера. Был произведен синтез наночастиц диоксида рутения, экспериментально изучены макрокинетические особенности гидрирования левулиновой кислоты, предложена макрокинетическая модель и механизм протекания реакции.

Научная новизна выполненного исследования заключается в установлении механизма процесса гидрирования левулиновой кислоты с целью получения γ -валеролактона. Впервые показано, что в ходе сложного химического гетерогенного процесса гидрирования левулиновой кислоты происходит связывание водорода с поверхностными атомизмами кислорода оксида рутения с последующей диссоциацией молекулярного водорода и образованием переходного комплекса с левулиновой кислотой. Проведенные физико-химические исследования позволили установить структуру активных центров и показать их изменение в процессе реакции. Определено преимущественное влияние физических факторов на процесс гидрирования левулиновой кислоты (температуры, давления, концентрации реагентов).

Работа построена традиционным образом состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Текст изложен на 126 страницах, включает 48 рисунков и 19 таблиц, список литературы содержит 249 наименований использованных источников.

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

В первой главе («Литературный обзор»), проведен глубокий анализ источников информации по рассматриваемой проблеме. Выполненный обзор

достаточно широк (249 источника), и он доказывает необходимость комплексного подхода к изучению теоретических и практических аспектов процессов гидрирования левулиновой кислоты. Необходимо отметить, что автор достаточно подробно проанализировал современные литературные данные, относящиеся к теме работы. Содержание обзора позволило четко обосновать направление работы и представить ее цель.

Во второй главе работы («Методы и методики экспериментов и анализов») приведены основные методы и методики исследований, включая методики гидрирования левулиновой кислоты при различных условиях.

Третья глава «Результаты экспериментов и их обсуждение» содержит основные результаты проведенной работы в части исследования процесса гидрирования левулиновой кислоты. Установлено влияние типа полимерной матрицы, содержания рутения, способа обработки водородом на процесс гидрирования левулиновой кислоты. С помощью физико-химических методов исследования установлена структура композита. Методом РФЭС определено, что на поверхности гидратированного диоксида рутения адсорбированный кислород может присутствовать в виде H_2O , OH^- и O^{2-} в связи с чем можно сделать вывод о преимущественном протекании процесса гидрирования левулиновой кислоты именно на оксидных центрах рутения. Исследование образцов методом электронной микроскопии показало преобладающее наличие наночастиц диоксида рутения со средним диаметром 3-4 нм, образующих агрегаты. Исследования, проведенные методом ИК спектроскопии, показали, что в ходе синтеза композита происходит частичное окисление $-CH_2-$ мостиков, отвечающих за перекрестную сшивку полистирольных цепей и их последующее восстановления в ходе дальнейшей обработки водородом.

Исследование влияния интенсивности перемешивания реакционной массы показало, что с увеличением интенсивности перемешивания от 200 до 1400 об./мин происходит линейный рост приведенной скорости реакции, при дальнейшем увеличении интенсивности перемешивания скорость гидрирования левулиновой кислоты перестает зависеть от числа оборотов мешалки.

Вычисленный порядок реакции гидрирования левулиновой кислоты по водороду составил 0.7, что может быть показателем низкой поверхностной концентрации активных центров или низкой конкурентной адсорбцией водорода на поверхности активных центрах рутения. Рассчитанный порядок реакции по левулиновой кислоте составил $n = 1.3$, что свидетельствует о преимущественной адсорбции левулиновой кислоты на активных центрах. Также определенное значение кажущейся энергии активации составило 23 ± 5 кДж/моль, что может свидетельствовать о значительном диффузионном вкладе в макрокинетические показатели реакции.

Для объяснения экспериментальных данных разработаны макрокинетические модели процесса жидкофазного гидрирования левулиновой кислоты, базирующиеся на классических механизмах адсорбционного взаимодействия Ленгмюра–Хиншельвуда и Или–Ридила. Разработанные макрокинетические модели показали, что поверхностная реакция водорода и левулиновой кислоты является лимитирующей стадией. На основании предложенных моделей был обоснован механизм протекания процесса гидрирования левулиновой кислоты.

В выводах приведены основные результаты работы, подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских съездах, симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликованы 34 печатные работы, в том числе 4 в изданиях, рекомендованных ВАК. Содержание опубликованных работ отражает сущность проведенных исследований. Результаты проделанной работы в полной мере содержаться в автореферате.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Почему в работе не рассматривалось возможность проведения экспериментов по гидрированию левулиновой кислоты в неводных средах (левулиновая кислота растворим в спирте и некоторых ионных жидкостях), что должно существенно ускорить стадию лактонизации?

2. Также для возможного изучения гидрирования левулиновой кислоты в неводных средах с целью увеличения скорости гидрирования, её вполне можно было бы перевести в сложноэфирную форму (метиловый или этиловый эфир) с последующей возможностью растворять образовавшийся эфир в полностью гидрофобных растворителях (гексан, гептан и тп).
3. Кроме того, было бы интересно увидеть в диссертации исследование влияния металла заместителя в левулиновой кислоте, а также её гидрирования в солевой форме.
4. Водные растворы левулиновой кислоты обладают кислой средой, в связи с чем возникает вопрос о растворении активного металла.
5. Макрокинетические модели в своем составе, обычно, включают диффузионные параметры и параметры массопереноса реагентов, однако приведенные модели содержат только кинетические константы.
6. Почему в проведенных исследованиях были представлены модели только прямого получения γ -валеролактона, без учета возможного двухступенчатого характера этого процесса и без учета возможных параллельных и обратимых процессов?
7. На рисунках 3.21-3.25 приведены огибающие экспериментальных точек модели реакции по механизмам Ленгмюра–Хиншельвуда и Или–Ридила. Для рисунков с моделями типа Или–Ридила наблюдается существенный отрыв первой кривой, при этом последующие кривые практически совпадают с экспериментальными точками. При использовании метода наименьших квадратов и нормального распределения математического ожидания для оптимизации кривых относительно экспериментально полученных точек невязки модели и экспериментальных точек должны распределяться равномерно, отрывы отдельных результатов от средних значений обычно рассматриваются как выбросы. В связи с чем хотелось бы получить объяснения относительно отрыва именно первых по счету групп точек.

Указанные замечания носят дискуссионный характер, не затрагивают существа работы и основных выводов. Диссертационная работа Проценко И.И. «Физико-химические особенности гидрирования левулиновой кислоты с применением рутенийсодержащих полимер-стабилизированных наночастиц» является законченной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений.

Полученные в диссертации данные могут быть рекомендованы к использованию на базе Химического факультета МГУ, Института органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, Института нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН, Института катализа имени Г.К.Борескова СО РАН, Самарского государственного технического университета, Новосибирского государственного университета, Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и в других исследовательских и образовательных организациях.

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 (в текущей редакции)), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертация отвечает паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия по п. 3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», п. 7. «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация», п. 10. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции», п. 11. «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Диссидентант Проценко Игорь Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа Проценко Игоря Игоревича и отзыв были обсуждены на коллоквиуме Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов (№ 14), которая является структурным подразделением ИОХ РАН, 19 ноября 2020 года, протокол заседания № 90.

Заведующий Лабораторией №14,

д.х.н., проф. Кустов Л.М.

Кустов Леонид Модестович

Доктор химических наук, профессор по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ»

Почтовый адрес : 119991, г. Москва, Ленинский пр-т,

47

499-137-29-35

Адрес электронной почты: lmk@ioc.ac.ru

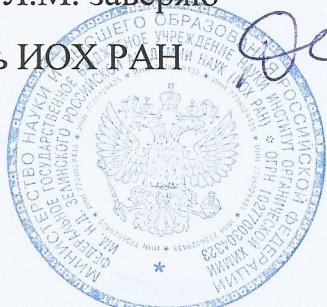
Наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Подпись Кустова Л.М. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН

к.х.н., Коршевец И.К.



«19» 11 2020 г.