

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Проценко Игоря Игоревича «Физико-химические особенности гидрирования
левулиновой кислоты с применением рутенийсодержащих полимер-
стабилизованных наночастиц», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертация Проценко Игоря Игоревича посвящена исследованию физико-химических особенностей гидрирования левулиновой кислоты (ЛК) с применением Ru-содержащих полимерстабилизованных наночастиц.

Тема исследования автором выбрана не случайно, так как в последнее время к вопросам, касающимся гидрирования веществ, получаемых на основе лигноцеллюлозной биомассы, обращено самое пристальное внимание. Лигноцеллюлозная биомасса является одним из наиболее распространенных и привлекательных источников возобновляемого углерода, а ЛК, получаемая в результате ее гидролиза, признана одной из перспективных и универсальных молекул-«платформ» для устойчивого производства высокоэнергетических топлив. ЛК также может быть преобразована в ряд производных с высоким потенциалом применения, в частности, в γ -валеролактон (ГВЛ), который используется при производстве добавок, пригодных для смешивания с бензином, дизельным и авиационным топливом, а также может быть использовано как исходное соединение в тонком органическом синтезе.

Разработка новых металлсодержащих систем для гидрирования ЛК несомненно является важной и актуальной задачей. В качестве каталитически активных систем, в частности, могут выступать композиты на основе наночастиц диоксида рутения, стабилизованных в полимерном окружении сверхсшитого полистирола (СПС). Созданию таких систем, их тестированию с целью выбора оптимальных условий синтеза, определению реакционной способности композитов, а также изучению макрокинетики гидрирования ЛК с применением Ru-содержащих композитов и посвящена рассматриваемая работа.

Диссертация изложена на 126 страницах машинописного текста, состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы, насчитывающего 249 наименований работ отечественных и зарубежных авторов. Работа включает 48 рисунков и 19 таблиц.

В **введении**, традиционно, формулируется актуальность исследования, цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, изложены положения, выносимые на защиту, приведена оценка личного вклада соискателя.

В **первой главе** - «*Литературный обзор*» - обсуждены вопросы, касающиеся использования комплексных соединений металлов и гетерогенных металлосодержащих систем в гидрировании ЛК до ГВЛ. Особое внимание уделено применению Ru-содержащих катализаторов как наиболее перспективных в гидрировании ЛК до ГВЛ. Описано влияние растворителя и источников водорода на протекание процесса. Обсуждены возможные пути реакции, излагаются представления о механизме и сведения о макро- и микрокинетическом моделировании процесса гидрирования, отмечаются

особенности и недостатки описания.

Отличительной чертой обзора является то, что автор излагает свое видение на возможность использования наночастиц диоксида рутения, стабилизированных СПС, для ускорения реакции гидрирования ЛК до ГВЛ. Обсуждаются реакционная способность и кислотно-основные свойства поверхности оксида рутения. Подробно рассмотрен вопрос об адсорбции водорода и воды на поверхности RuO_2 (110). Обоснованы преимущества СПС как основы для создания Ru-содержащих композитов.

Важным элементом раздела является то, что в конце приведено заключение, подчеркивающее то, что известно и с высокой степенью вероятности установлено в данной области исследований и, что изучено еще в недостаточной степени и предполагает дальнейшие развитие. Поставленная цель работы логично вытекает из анализа данных литературы, а поставленные автором задачи дают полное представление о путях ее достижения.

Можно подчеркнуть, что в разделе много полезной и необходимой информации, что, несомненно, может быть оценено специалистами, работающими в данной области.

Глава 2 диссертации «*Методы и методики экспериментов и анализов*» содержит методику синтеза и обработки Ru-содержащих композитов водородом или боргидридом натрия, описание оборудования и методики проведения экспериментов по гидрированию ЛК, изложена методика анализа жидкой фазы методом ВЭЖ-хроматографии. Описано применение физико-химических методов, таких как низкотемпературная адсорбция азота, рентгенфлуоресцентный анализ, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, использование ИК-Фурьеспектроскопии для исследования полимерной матрицы и синтезированных на ее основе композитов. Приведены характеристики реагентов и материалов.

В главе 3 «Результаты экспериментов и их обсуждение» рассматриваются вопросы, касающиеся 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 на процесс гидрирования ЛК, таких как интенсивность перемешивания, парциальное давление водорода, температура, соотношение количеств субстрат/рутений, природа композита. Для наиболее активного Ru-содержащего композита - 5%-Ru/MN100-H₂ - подобраны условия гидрирования ЛК с достижением практически ее 100 % конверсии при 100 % селективности по ГВЛ, а также исследована стабильность композита при повторном использовании в гидрировании. Проведено сравнение активности синтезированного композита Ru/СПС и коммерческого Ru/C в изучаемой реакции. Обсуждены результаты математической обработки полученных кинетических данных. Аргументирован выбор макрокинетической модели, а также выдвинута гипотеза о механизме реакции гидрирования ЛК до ГВЛ с использованием композитных систем на основе полимер-стабилизированных частиц диоксида рутения. Отмечена практическая значимость и сформулированы основные результаты, отражающие содержание работы.

Работа прошла необходимую апробацию: опубликовано 5 статей в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных Scopus и Web of Science, в изданиях из рекомендованного перечня ВАК Министерства образования и науки РФ – 4 статьи, 25 тезисов докладов в материалах конгрессов и международных конференций различного уровня. Следует отметить, что во всех статьях и 18 тезисах докладов соискатель является первым автором, что встречается далеко не часто.

Новизна и обоснованность основных положений диссертации не вызывают сомнений, что подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов, непротиворечивостью полученных результатов их согласованием с данными литературы и содержанием публикаций. Работа и автореферат аккуратно и красиво оформлены.

Не смотря на выше изложенное, при чтении текста работы возникает ряд вопросов и замечаний.

Вопросы:

1. В работе говорится о «*методике*» и «*особенностях гидрирования*». Методика гидрогенизации различных соединений на гетерогенных катализаторах хорошо известна, неоднократно и подробно описана. Что нового внесено автором в «*методику гидрирования*» и какие «*особенности*» проведения процесса имеются в виду?
2. На стр.30 отмечается «*Предполагается, что адсорбция H₂ происходит быстро, так что поверхностные реакции, включая присоединение атомарного водорода к адсорбированным органическим соединениям, лимитируют скорость гидрирования ЛК*». Из литературы известно, что атомарный водород - активная частица, за счет чего же это стадия является лимитирующей?
3. Известно, что адсорбционная модель *Ленгмюра–Хиншельвуда* и ударный механизм *Или–Ридила* хорошо применимы для описания реакций, протекающих в газовой фазе. Растворитель может вносить свои коррективы в описание. Учитывалось ли каким-либо образом влияние растворителя? Если нет, то есть ли предпосылки для расширения возможностей применимости модели к описанию процессов в присутствии растворителя?
4. Выглядит несколько нелогичным утверждение автора о выборе температуры проведения процесса. На стр.86 отмечается: «*При температуре 70 °C, предположительно, происходит изменение механизма реакции гидрирования ЛК, ... (далее по тексту). Таким образом, целесообразным является проведение реакции гидрирования ЛК до ГВЛ в диапазоне температур от 80 до 110 °C*». А что происходит при температурах ниже 70 °C и выше 110 °C?
5. Постулируется, что превращение промежуточного продукта в ГВЛ происходит быстро и центры катализатора им не блокируются. Кроме того, согласно схеме 3.26, стр.104, один атом водорода должен оставаться на поверхности катализатора, подвод водорода к поверхности не лимитирует процесс (рис.3.11, стр.81). Все это говорит в пользу того, что катализатор «*работает*» в благоприятных условиях. С чем же может

быть связано снижение активности композита при повторных вводах ЛК?

Замечания:

1. Раздел «*Литературный обзор*» составляет 40 % от общего содержания работы и мог бы быть несколько сокращен в пользу раздела, посвященного анализу полученных данных. Хотя следует признать, что при принятом объеме, обзор очень информативен. Главу следовало бы назвать «*Обзор литературы*», а не «*Литературный обзор*».
2. Неудачно сочетание слов «*исследование кинетики*» в формулировке цели работы. Все-таки мы «*изучаем кинетику*» процесса, а не исследуем ее.
3. В тексте работы встречаются длинные фразы, которые стилистически воспринимаются очень тяжело и требуют неоднократного прочтения, см. стр. 40, 44, 77, 86. Это также можно отнести и к предложениям, которые содержат поясняющий текст в скобках, см. стр. 75, 78, 83, 86, 94. Встречаются неудачные выражения - стр. 36, 37, 82. При перечислениях используется «;», а не «,», см., например, «...полимеризация продуктов; многостадийности обработки; высоких затрат энергии и проблем утилизации отходов».
4. Совершенно верно автор говорит о «*формальной кинетической модели*» процесса, основываясь на гипотезе о *механизме превращений*. Более строго следовало бы говорить о стадиях или направлениях возможных превращений
5. В тексте работы отсутствуют рекомендации по дальнейшему развитию работы, хотя в последнее время это одно из необходимых требований к работам на соискание ученой степени. Предложенная формальная кинетическая модель реакции и выдвинутая гипотеза о стадийности селективного гидрирования ЛК до ГВЛ, дает основание для расширения круга объектов. Этот факт можно было подчеркнуть и вынести в раздел рекомендаций и перспектив по проведению дальнейших исследований в данной области.
6. На стр.35 диссертации, вероятно, пропущена стадия переноса 4ГПК (ГВЛ?) от внутренней поверхности частиц катализатора к его внешней поверхности.
7. На стр.7 диссертации включение п.11 в перечень пунктов, соответствующих паспорту специальности 02.00.04, считаю несколько преждевременным, так как оптимизация с учетом совокупности всех параметров не проводилась. Информации, касающейся элементов технологии на данный момент времени еще недостаточно. Так, открытым остается вопрос об обрачиваемости катализатора, возможности его регенерации и возвращения в цикл, не проводились и расширенные испытания. Хотя многое уже сделано и предпосылки для разработки прописи получения ГВЛ имеются.

Сделанные замечания не носят принципиального характера, являются исключительно дискуссионными, и не снижают общее хорошее впечатление от проведенного исследования.

Считаю, что диссертация Проценко И.И. законченная и подробным образом изложенная научная работа, поставленные задачи в которой решены, следовательно, поставленная цель достигнута, приведенные данные достоверны, а выводы обоснованы.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия по областям исследования: 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*».

Можно заключить, что по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, уровню опубликованности и степени аprobации результатов диссертация «Физико-химические особенности гидрирования левулиновой кислоты с применением рутенийсодержащих полимерстабилизированных наночастиц» отвечает критериям пп.9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор Проценко Игорь Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Лефедова Ольга Валентиновна, доктор химических наук по специальностям: 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия профессор кафедры физической и коллоидной химии Ивановского государственного химико-технологического университета Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ФГБОУ ВО ИГХТУ) 153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, д.7 Тел.+7(4932) 30-73-46
Эл. почта: physchem.606@yandex.ru

« 20 » ноября 2020 г.

/Лефедова О.В./

Согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись руки д.х.н, проф. Лефедовой Ольги Валентиновны удостоверяю

Ученый секретарь ученого совета

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ФГБОУ ВО ИГХТУ)

« 20 » ноября 2020 г.



/Хомякова А.А/