

ОТЗЫВ

официального оппонента проф., д.х.н. Долуды Валентина Юрьевича на
диссертацию Сычева Валентина Владимировича

"Наноразмерные бифункциональные Ru/C катализаторы для процессов
переработки компонентов растительной биомассы в ценные химические
продукты", представленной на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

Переработка биовозобновляемого сырья является сложной и многогранной задачей современной химии, включающей в себя решение вопросов как фундаментального, так и прикладного характера, что, в свою очередь, требует глубокого понимания физико-химических характеристик как самого сырья, так возможных методов его химического превращения. На сегодняшний день известно несколько типов основных способов переработки растительного сырья в химические продукты, включая: пиролиз, терморазложение, гидрирование, каталитическое фракционирование. При этом, именно восстановительное каталитическое фракционирование биомассы является одним из наиболее перспективных процессов, что обусловлено как достаточно низкой температурой проведения процесса, так и высоким выходом целевых продуктов. Кроме того, особое внимание привлекают так называемые базовые молекулы, или молекулы-платформы, среди которых можно выделить γ -валеролактон, который получают процессом гидрирования левоулиновой кислоты – продукта кислотной конверсии полисахаридов. Несмотря на широко проводимые исследования указанных процессов в течении последних лет, существует значительное количество недостаточно полно изученных физико-химических и технологических аспектов. Вышеуказанное обуславливает актуальность проведенных исследований. Диссертационное исследование Сычева Валентина Владимировича находится в тренде современных тенденций в этой области и заключается в разработке физико-химических основ дизайна твердых бифункциональных катализаторов на основе



наночастиц рутения, закрепленных на мезопористом графитоподобном углеродном материале серии Сибунит®, для процессов переработки компонентов лигноцеллюлозной биомассы в ценные химические продукты. В качестве лигноцеллюлозного сырья рассмотрены костра льна и древесина ели, проведено изучение состава и строения полученных химических продуктов. Наряду с этим, исследован процесс гидрирования левоулиновой кислоты до γ -валеролактона в присутствии разработанных катализаторов. В рамках диссертационной работы были успешно решены задачи аналитического, теоретического и прикладного планов: Определены оптимальные условия осуществления термokatалитических превращений костры льна и древесины хвойных пород деревьев; установлено влияние твердых кислотных Ru-содержащих катализаторов на выход продуктов каталитических превращений нативных лигнина, гемицеллюлоз и целлюлозы, а также селективность превращения левоулиновой кислоты в γ -валеролактон.

В качестве научной новизны необходимо выделить следующие пункты: впервые проведено каталитическое фракционирование костры льна. Получены новые данные об особенностях влияния содержания металла, кислотности носителя и фракционного состава гранул катализатора на закономерности восстановительной деполимеризации двух типов нативных лигнинов – костры льна и древесины ели. Впервые исследовано влияние кислотности твердого катализатора на кинетику гидрирования левоулиновой кислоты до γ -валеролактона.

Работа построена традиционным образом, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы. Текст изложен на 152 страницах, включает 49 рисунков и 23 таблицы, список литературы содержит 344 наименования использованных источника.

Во 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. Проведенный обзор

достаточно широк (305 источников), и он доказывает необходимость комплексного подхода к изучению теоретических и практических аспектов переработки лигнина содержащего сырья и исследованию каталитических систем различной природы для вышеуказанного процесса.

Во второй главе работы («Экспериментальная часть») приведены основные методы и методики проводимых исследований, включая методики получения, модификации и трансформации исследуемых лигнинов.

Третья глава «Ru/C катализаторы на основе углеродного материала Сибунит и их исследования физико-химическими методами» содержит основные результаты проделанной работы в области синтеза исследуемого катализатора, определения его физико-химических свойств. Физико-химические исследования серии катализаторов Ru/C на основе УМ Сибунит показали, что при окислительной обработке до 450°C происходит незначительное увеличение площади поверхности, уменьшение объема пор и среднего размера пор. После нанесения рутения происходит незначительное снижение как объема, площади и диаметра пор совместно со снижением кислотности. Окислительная обработка углеродного материала при температуре 450 °C является наиболее приемлемой. Дальнейшее увеличение температуры приводит к разрыхлению графитоподобной структуры и значительному снижению объема пор, их диаметра и площади поверхности. Для всех катализаторов характерно узкое распределение частиц Ru по размеру. Дисперсность рутения увеличивается, по мере повышения кислотности, а также по мере уменьшения размера гранул. Для катализаторов 3RSg; 3RS500g; 3RS; 3RS400; 3RS450; 1RS450 значения дисперсности изменяются в ряду: 0,77; 0,85; 0,88; 0,94; 0,94; 1,03. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что Ru на поверхности катализатора присутствует как в металлическом состоянии, так и в окисленном. С повышением температуры окисления носителя (катализаторы 3RS и 3RS450) содержание кислорода на поверхности катализатора повышаются от 8,4 до 9,2 мас.%, соответственно, что свидетельствует о

формировании поверхностных кислородсодержащих групп, ответственных за кислотные свойства катализатора и/или оксидных форм рутения.

Четвертая глава «Восстановительное каталитическое фракционирование лигноцеллюлозной биомассы» включает основные результаты тестирования синтезированных каталитических систем в процессе фракционирования лигносодержащей биомассы. Бифункциональные катализаторы Ru/C на основе мезопористого графитоподобного углеродного материала Сибунит® показали высокую эффективность в процессе восстановительного фракционирования костры льна и древесины ели при температуре 225-250 °C в присутствии молекулярного водорода. В присутствии наиболее активного катализатора RS450 при 225 °C происходит значительное увеличение выхода метоксифенолов от 1,1 до 11,7 мас.% и конверсии субстрата от 44,1 до 55,3 мас.% (в расчете на навеску костры). Использование сверхкритического этанола в качестве растворителя привело к снижению выхода метоксифенолов до 9,4 мас.%. В среде субкритического этанола максимальный выход целлюлозы при степени делигнификации 83,2 % составил 51,8 мас.%. Анализ твердого остатка показал, что в присутствии 3RS450 происходит увеличение содержания целлюлозы (от 68,5 до 79,5 мас.%), а также снижение содержания лигнина (от 27,3 до 15,5 мас.%). В среде сверхкритического этанола удалось достичь степени делигнификации 93,1 %, выход целлюлозы составил 21,7 мас.%. В отсутствие молекулярного водорода восстановление пропенилгваякола и сирингола в соответствующие пропилзамещённые гваякол и сирингол протекает при более высокой температуре (250 °C), чем в среде водорода (225 °C). Максимальная конверсия (76,8 мас.%), выход жидкого продукта (29,7 мас.%) и мономерных метоксифенолов (9,9 мас.% в расчете на лигнин) достигаются при использовании катализатора в сверхкритических условиях при 250 °C. Выявлены закономерности влияния различных параметров процесса (температура, время, содержание и дисперсность рутения, кислотность катализатора, размер частиц катализатора) на выход и состав жидких, твердых и газообразных продуктов ВКФ древесины ели. Выход мономерных фенолов и

полиолов в жидкие продукты увеличивается с повышением температуры гидрирования; увеличение времени процесса более 3 ч снижает их выход. Наибольший выход фенольных мономеров и полиолов достигается при температуре процесса 250 °С и времени процесса 3 часа и составляет 35,0 и 19,1 мас.% соответственно. Выходы фенольных и полиольных мономеров увеличиваются с увеличением содержания и дисперсности рутения в катализаторе, а также с повышением кислотности катализатора.

Пятая глава «Гидрирование левулиновой кислоты до γ -валеролактона» включает основные результаты тестирования синтезированных каталитических систем в процессе гидрирования левулиновой кислоты. Показано, что повышение кислотности катализатора, вызванное увеличением температуры окислительной обработки углеродного носителя, влечет за собой повышение концентрации поверхностных кислотных групп, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости реакции и снижению выхода ГВЛ, за счет падения селективности процесса, при сохранении неизменно высоких значений конверсии ЛК (>99 мол.%). Максимальная селективность процесса прямого гидрирования ЛК до ГВЛ в водной среде достигается при использовании катализаторов, характеризующихся слабощелочными значениями $pH_{ТНЗ}$. Активность Ru содержащих катализаторов, приготовленных на основе углеродного материала Сибунит сравнима, или превосходит активность лучших Ru содержащих катализаторов, исследованных в реакции прямого гидрирования ЛК до ГВЛ. Максимальный выход ГВЛ составил 98 мол.%. Значения TOF приготовленных катализаторов в реакции прямого гидрирования ЛК до ГВЛ составляют 1229-5503 ч⁻¹.

В выводах приведены наиболее значимые результаты, а также подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских съездах, симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 14 печатных работ, в том числе 6 в изданиях, рекомендованных ВАК. Содержание опубликованных работ в полной мере отражает сущность

проведенных исследований. Результаты проделанной работы в полной мере отражены в автореферате.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

- 1) Хотелось бы дополнить диссертацию кинетическими кривыми накопления конкретных продуктов гидрирования лигнин содержащих субстратов.
- 2) Также по результатам проделанной работы, особенно по исследованию влияния растворителей, возможно было бы попытаться вывести корреляционные зависимости активности каталитических систем от вязкости, плотности, диэлектрической проницаемости, ионной силы растворов и растворимости в них водорода, что оказало бы положительное влияние на научную составляющую диссертации.
- 3) В рисунке 47 диссертации было бы более правомерно вместо селективности использовать выход ГВЛ, или дополнить его данными о полученной конверсии. Кроме этого, необходимо пояснить метод расчета дисперсности частиц рутения на этом рисунке.
- 4) В третьей главе хотелось бы увидеть данные о ИК-спектроскопии характеризующие кислотно-основные свойства как модифицированного носителя, так и синтезированных катализаторов.

Указанные замечания носят дискуссионный характер, не затрагивают существа работы и основных выводов.

По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям п.9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 года № 842) в действующей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия по п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», по п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов». В ходе выполнения диссертационной работы

автором решена важная научно-техническая задача по разработке физико-химических основ переработки биовозобновляемого сырья с получением ценных продуктов. Таким образом диссертант Сычев Валентин Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент, заведующий кафедрой химии и технологии полимеров федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», д.х.н., специальность 02.00.15 – «Кинетика и катализ», e-mail: doludav@science.tver.ru,

Валентин Юрьевич
Долуда

22 декабря 2025

science@science.tver.ru, тел: +7(4822) 78-93-17

170026, г. Тверь, Наб. А Никитина 22, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», тел: +7(4822) 78-63-35, +7(4822) 78-69-71, <http://www.tstu.tver.ru/>, common@tstu.tver.ru, ac.tstu.tver@mail.ru

Подпись Долуды Валентина Юрьевича заверяю, Ученый секретарь Ученого Совета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет»

22 декабря 2025

д.т.н., проф. Болотов Александр

Николаевич

