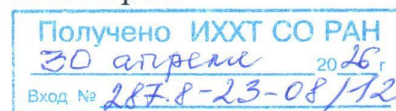


## ОТЗЫВ

официального оппонента к.х.н, доц. **Никошвили Линды Жановны** на диссертационную работу **Голубкова Виктора Александровича** «Физико-химические закономерности гидролиза целлюлозы и гидрирования моносахаридов на твердых кислотных и бифункциональных рутениевых катализаторах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационное исследование Голубкова Виктора Александровича посвящено проблеме современной физической химии и химии возобновляемого сырья – разработке научных основ каталитической переработки растительной биомассы. Замена гомогенных минеральных кислот на твердые кислотные катализаторы в процессах гидролиза растительных полисахаридов, а также создание бифункциональных каталитических систем для последующего гидрирования моносахаридов являются важными шагами на пути к «зеленым» технологиям и устойчивой биоэкономике. Разработка эффективных гетерогенных катализаторов, включая бифункциональные, для конверсии растительной биомассы в продукты с добавленной стоимостью в настоящее время является одним из приоритетных направлений развития химической технологии. Проведенные исследования перспективны для разработки одностадийных процессов получения многоатомных спиртов (сорбит, ксилит, дульцит и других), применяемых в качестве пищевых добавок, сырья для производства фармацевтических препаратов, пластиков и компонентов топлив. Таким образом, диссертационное исследование В.А. Голубкова выполнено на **актуальную тематику** и находится в тренде современных тенденций в области изучения физико-химических основ каталитических процессов.

**Целью работы** является установление физико-химических закономерностей гидролиза целлюлозы и гидрирования моносахаридов на твердых кислотных и бифункциональных рутениевых катализаторах.



Задачи, поставленные в диссертационном исследовании:

1. установить влияние кислотных свойств твердых катализаторов Сибунит-4 и Amberlyst-15 на механизм гидролиза и структурные изменения целлюлозы с целью развития теории каталитического действия твердых кислотных катализаторов в водной среде на основе представлений о двойном электрическом слое на границе раздела фаз;

2. экспериментально подтвердить синергический эффект общего и специфического кислотного катализа в гидролизе целлобиозы;

3. выявить закономерности влияния физико-химических характеристик углеродных носителей (СМК-3, Сибунит-4) на размер частиц нанесенного рутения и каталитические свойства в гидрировании глюкозы в сорбит;

4. установить влияние модификации носителя SBA-15 оксидами циркония и ниобия на физико-химические характеристики нанесенных рутениевых катализаторов и каталитические свойства в гидрировании ксилозы в ксилит.

Цель и задачи, сформулированные автором диссертационной работы, а также положения, выносимые на защиту, **соответствуют паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в п. 9 («Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции»)** и п. 12 («Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов»).

Работа построена традиционным образом, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка используемых сокращений, списка литературы, включающего 270 наименования. Работа изложена на 140 страницах, содержит 37 рисунков, 13 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна и практическая значимость работы, представлены защищаемые положения, а также сведения об апробации и личном вкладе автора.

**В первой главе** проведен глубокий анализ отечественной и зарубежной литературы по рассматриваемой проблеме. Детально обсуждаются свойства целлюлозы и факторы, влияющие на прочность адсорбции целлюлозы на поверхности твердых материалов, а также на скорость гидролиза целлюлозы в присутствии кислотных катализаторов. Рассмотрено синергическое действие кислотных групп на поверхности твердых материалов и неорганических кислот, а также между различными типами функциональных групп на поверхности твердых кислотных катализаторов. Аргументировано обосновывается выбор носителей для синтеза твердых кислотных катализаторов, а также бифункциональных рутениевых катализаторов, перспективных для одностадийных процессов гидролиза-гидрирования растительных полисахаридов.

**Во второй главе** описаны методики проводимых исследований, включая методики синтеза носителей и катализаторов, методы их исследования, анализ субстратов и продуктов каталитических реакций, анализ кинетических данных.

**В третьей главе** на основе сопоставления катализаторов с различной силой кислотных центров (окисленный углеродный материал Sib450 и сульфокислотная смола Amberlyst-15) выявлены различия в механизме гидролиза целлюлозы. Показано, что Sib450 обеспечивает конверсию только аморфной фазы целлюлозы, а Amberlyst-15 эффективен в гидролизе и аморфной и кристаллической фазы. Выводы основываются на результатах исследования с применением комплекса методов анализа исходной и частично гидролизованной целлюлозы (РФА, ИК-спектроскопия, СЭМ, анализ размеров частиц).

**В четвертой главе** экспериментально подтвержден синергический эффект общего и специфического кислотного катализа гидролиза гликозидной связи целлобиозы фталевой и соляной кислотами. Показан переход от синергизма при 70 °С к антисинергизму при 90 °С. Достоверность

результатов обеспечивается применением кинетического моделирования и статистическим анализом констант скоростей.

**В пятой главе** изучено гидрирование глюкозы и ксилозы на бифункциональных Ru-катализаторах на основе мезопористых носителей различной природы. Структура и состав катализаторов исследованы с использованием современных методов анализа (ПЭМ, СЭМ, РФЭС, ТПВ-Н<sub>2</sub>, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ЭСДО, титрование). Кинетические зависимости расходования субстратов и накопления продуктов реакции были получены методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Установлено, что наличие кислотных групп на поверхности углеродных материалов Сибунит-4 и СМК-3 способствует уменьшению размера Ru-содержащих частиц и влияет на их каталитическую активность в гидрировании глюкозы. Окисление поверхности носителя также приводит к снижению среднего диаметра частиц. В качестве оптимального выбран размер Ru-содержащих наночастиц ~1,6 нм, который обеспечивает наибольшую эффективность катализаторов в реакции гидрирования глюкозы в сорбит. При низкой температуре 60 °С за 90 мин достигается почти полная конверсия глюкозы с селективностью по сорбиту 92-98%.

Показано, что модификация мезопористого мезоструктурированного силикатного материала SBA-15 оксидами циркония и ниобия повышает его гидротермальную стабильность и кислотность, что позволяет использовать такой модифицированный материал в качестве носителя для синтеза рутениевых катализаторов, перспективных для процесса гидролиза-гидрирования полисахаридов в одном реакторе. Оксид ниобия влияет на степень окисления и дисперсность нанесенного рутения. Катализаторы, нанесенные на модифицированный SBA-15, проявляют высокую каталитическую активность. При содержании Ru 2 масс.%, температуре 70 °С и давлении 5,5 МПа Н<sub>2</sub>, конверсия ксилозы за 90 мин превышает 94% при селективности по ксилиту 96-99%.

В выводах приведены наиболее значимые результаты, ранее изложенные в соответствующих разделах диссертации.

Автореферат по структуре и содержанию дает полное представление о результатах, полученных в диссертационной работе.

**Научная новизна** работы определяется тем, что соискателем получен ряд новых научных результатов. Впервые установлены различия в механизмах гидролиза целлюлозы на твердых катализаторах с сильными сульфогруппами и слабыми карбоксильными и фенольными группами, которые интерпретированы с учетом образования двойного электрического слоя на границе раздела фаз и его каталитической активности. Экспериментально доказан и объяснен синергический эффект общего и специфического кислотного катализа при гидролизе целлобиозы. Предложенная кинетическая модель, описывающая температурный переход от синергизма к антисинергизму, учитывает несколько маршрутов реакции, в том числе с двойной активацией субстрата фталевой кислотой и протоном. Выявлены закономерности влияния кислотных групп углеродных носителей (Сибунит-4, СМК-3) на размер Ru-содержащих наночастиц и их каталитическую активность в гидрировании глюкозы; определен оптимальный размер частиц (~1,6 нм). Показано влияние оксида ниобия на электронное состояние и дисперсность рутения в катализаторах на основе модифицированного мезопористого материала SBA-15, что обеспечивает высокую активность в гидрировании ксилозы.

**Практическая значимость** работы заключается в высокой эффективности разработанных соискателем катализаторов (2 масс.% Ru на окисленных углеродных носителях СМК-3 и Сибунит-4, а также на 5Zr-SBA-15 и 10Nb/5Zr-SBA-15). Катализаторы продемонстрировали эффективность в гидрировании глюкозы и ксилозы при мягких условиях (60-70 °С, 5,5 МПа Н<sub>2</sub>). Результаты могут служить основой для создания технологичных и экологически безопасных процессов переработки лигноцеллюлозного сырья в ценные полиолы (сорбит, ксилит).

**Достоверность результатов и их обоснованность** обеспечиваются применением комплекса взаимодополняющих физических, химических и физико-химических методов исследования и анализа (порометрия, РФА, ПЭМ, СЭМ, РФЭС, ИК-спектроскопия, хроматографические методы анализа, титриметрические методы), статистической обработкой данных и кинетическим моделированием, воспроизводимостью экспериментальных результатов и их согласованностью с литературными данными.

Результаты диссертационной работы прошли **апробацию** на международных и всероссийских конгрессах и конференциях, имеется 16 публикаций в сборниках трудов. Основные результаты **опубликованы** в 5 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах, индексируемых в базе ядра РИНЦ «eLibrary Science Index», международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI). Содержание опубликованных работ в полной мере отражает сущность проведенных исследований.

Соискателем был детально изучен механизм гидролиза целлюлозы с использованием множества современных физических, химических и физико-химических методов анализа, что редкость для довольно сложного процесса, выбранного в качестве объекта исследования в данной работе, и обуславливает ее **теоретическую значимость**. Бифункциональные катализаторы для переработки компонентов растительной биомассы постоянно совершенствуются, однако для успешного их применения необходимо понимание ключевых механизмов, обеспечивающих взаимодействие компонентов таких катализаторов, что подтверждает **научную и практическую значимость** диссертационного исследования.

По работе имеются следующие **вопросы и замечания**:

1) В литературном обзоре диссертанту следовало бы уделить больше внимания обсуждению того, как степень окисления рутения влияет на процессы селективного гидрирования углеводов, поскольку в современных литературных источниках много внимания уделяется именно оксидам рутения, как катализаторам гидрирования.

2) В экспериментах по гидрированию моносахаридов нагревание следовало проводить в атмосфере инертного газа, а не под водородом.

3) В экспериментальной части указано, что гидролиз проводился при температуре 180 °С. Не происходило ли при данной температуре отщепление функциональных групп с поверхности твердых катализаторов? Проводилось ли исследование температурной стабильности катализаторов?

4) Ключевое преимущество твердых кислотных катализаторов – возможность их отделения и повторного использования. Проводилось ли исследование стабильности твердых кислотных катализаторов гидролиза?

5) В случае бифункциональных катализаторов гидрирования глюкозы ряд кинетических кривых имеет форму сигмоиды. Кроме того, начальная точка на кинетических кривых находится на значениях конверсии субстрата 10-50%. В таких условиях сложно оценить начальную скорость реакции, а, следовательно, и сделать вывод о порядке реакции.

6) С чем, по мнению диссертанта, может быть связано заметное падение скорости реакции гидрирования ксилозы до ксилита при значениях конверсии ксилозы далеких от 100%?

7) В списке литературы отсутствуют библиографические описания № 180 и 189.

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

Учитывая актуальность, объем проведенных исследований и достоверность полученных результатов, их научную новизну и практическую значимость считаю, что диссертационное исследование Голубкова Виктора Александровича «Физико-химические закономерности гидролиза целлюлозы и гидрирования моносахаридов на твердых кислотных и бифункциональных рутениевых катализаторах» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне.

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. Соискателем решена важная научная задача по уточнению механизмов гидролиза целлюлозы на твердых кислотных катализаторах и разработке бифункциональных рутениевых катализаторов гидрирования моносахаридов, развивающая физико-химические основы получения химических продуктов из растительного сырья. Таким образом, соискатель Голубков В.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет», кандидат химических наук по специальности 02.00.15 – «Кинетика и катализ»

Никошвили Линда Жановна

27.04.2013

Подпись Никошвили Линды Жановны

Ученый секретарь Ученого Совета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет»  
д.т.н., проф. Болотов Александр Николаевич

Почтовый адрес: 170026, г. Тверь, наб. А Никитина 22, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение 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](mailto:common@tstu.tver.ru), [ac.tstu.tver@mail.ru](mailto:ac.tstu.tver@mail.ru)