

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Раткевич Екатерины Алексеевны на тему «**Магнитный катализатор для конверсии растительных полисахаридов в полиолы**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ

Диссертационная работа Раткевич Екатерины Алексеевны посвящена разработке и оптимизации магнито-отделяемых каталитических систем для процессов конверсии растительных полисахаридов в полиолы. Этиленгликоль и пропиленгликоль, которые применяются в самых различных областях, являются одними из ключевых видов сырья в химической промышленности. Получение этих соединений из возобновляемых ресурсов, несомненно, имеет весомое преимущество по сравнению с использованием нефтехимических источников. Высокая потребность в этих соединениях требует поиска новых промышленных способов их получения из дешевого возобновляемого сырья. Процессы в присутствии гетерогенных катализаторов, как правило, отличаются высокой селективностью, а также возможностью регулировать направление процесса за счет свойств активного компонента. Как правило, для отделения твердого катализатора от жидкой фазы реакционной смеси используют декантирование или фильтрование, что может привести к потере части катализатора. Поиск эффективных каталитических систем, которые обеспечивают высокую селективность и универсальность процессов, могли бы быть выделены из реакционной среды и использованы повторно является *актуальной задачей* и, несомненно, представляет *практическую значимость* для современной химической промышленности.

Новизна работы определяется полученными в ходе выполнения диссертационной работы значимыми результатами. Предложенный в работе способ отделения катализатора с помощью магнита позволяет эффективно и полностью отделить катализатор от жидкой фазы и без потерь использовать его в последующих циклах испытаний. Проведено детальное исследование влияния условий реакции на эффективность протекания процесса, что позволило успешно разработать технологическую схему процесса.

Материал диссертационной работы изложен на 211 страницах машинописного текста, содержит 30 рисунков и 32 таблицы; список цитируемой литературы состоит из 218 наименований. Структура диссертационной работы включает введение, литературный обзор, методы и методики экспериментов и анализов, результаты и их обсуждение,

обоснование технологической схемы и оборудование, заключение, условные обозначения, список цитируемой литературы и приложение.

В первой главе диссертационной работы представлен «Литературный обзор». Материал раздела достаточно объемный и включает описание способов переработки растительной биомассы в присутствии гетерогенных катализаторов, в ионных жидкостях и в условиях суб- и сверхкритической воды. Один из разделов посвящен систематизации имеющихся в литературе сведений о синтезе и использовании магнито-отделяемых катализаторов, в том числе и для переработки биомассы. Хочется особо отметить, что автор посвятил отдельный раздел сравнению разработанной в диссертационной работе технологической схемы с альтернативными методиками, ранее описанными в литературе.

«Экспериментальная часть» содержит подробную информацию о методиках, использованных при выполнении работы: описание методик синтеза и физико-химических методов исследования катализаторов, подробное описание лабораторной установки, методики проведения реакции и анализа продуктов реакции. Материал экспериментальной части дает полное представление о том, как выполнялась работа, а достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Глава «Результаты и их обсуждение» содержит результаты проведенных исследований и их обсуждение. В работе проведено всестороннее исследование влияния различных параметров, температуры, режима перемешивания, соотношения Ru/субстрат и других на процессы гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина. Выявлены оптимальные условия для проведения реакции с высокой селективностью образования целевых продуктов. Уделено отдельное внимание изучению производительности катализатора и возможности его повторного использования. Третий раздел главы посвящен обсуждению результатов физико-химических исследований катализаторов. На основании спектров РФЭС установлено количество различных восстановленных и окисленных форм рутения и железа. Охарактеризована пористая структура, размер частиц, фазовый состав и магнитные свойства исследованных катализаторов. Отдельный раздел главы посвящен исследованию кинетики реакций. Автором построена математическая модель, описывающая гидроденолиз глюкозы и фруктозы. Рассчитаны величины констант скоростей кинетически значимых стадий превращения. На основании анализа полученного автором массива результатов предложены технологические схемы гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина. В работе детально описаны технологические схемы производства

Ru-содержащего магнитного катализатора. По результатам проведенных экспериментальных исследований разработаны лабораторные регламенты процессов.

Основные результаты работы и выводы, перечисленные в главе «Заключение», в достаточной степени обоснованы.

Среди наиболее важных достижений автора диссертационной работы можно выделить следующие:

- созданы магнито-отделяемые Ru-содержащие катализаторы на основе SiO_2 . Показана эффективность и стабильность катализаторов в реакциях гидрогенолиза целлюлозы до гликолов и гидролитического гидрирования инулина до маннита. Установлена возможность эффективного отделения катализатора от реакционной смеси, что позволяет его повторно использовать, избегая дополнительные стадии отделения катализатора, которые могут привести к потере части катализатора.
- Выявлены оптимальные условия проведения процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина, обеспечивающие полную конверсию реагента и максимальный выход целевых продуктов.
- Установлены кинетические схемы и рассчитаны кинетические параметры реакции. Показано удовлетворительное соответствие предложенной модели экспериментальным данным.
- Разработаны технологические схемы гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина в присутствии Ru-содержащих магнито-отделяемых катализаторов.

Автореферат диссертации отражает основное содержание диссертационной работы. Выводы, сделанные на основании проведенных исследований, закономерны и обоснованы. Основные результаты работы прошли обсуждение на российских и международных научных конференциях. По материалу диссертационной работы опубликовано 5 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и изданиях, входящих в базы данных WoS и Scopus, 9 тезисов конференций и получен 1 патент РФ.

По рассматриваемой диссертационной работе Раткевич Екатерины Алексеевны имеются некоторые замечания:

1. В таблицах 3.1-3.6, а также некоторых других, содержатся не все данные о составе реакционной смеси. Так, автор приводит значения селективности только для

этиленгликоля и пропиленгликоля, хотя в тексте работы обсуждается селективность и по другим продуктам реакции (сорбит, маннит, 1,4-сорбитан и другие). Также в таблицах не приведены значения конверсии. Все эти данные сделали бы, например, утверждение о повышении скорости реакции при 240°C, а также выбор оптимального давления более обоснованными.

2. Масштаб увеличения микрофотографий, приведенных на Рис.3.8, недостаточен для определения частиц размером около 2 нм. Автором не указано как определяли размер частиц по результатам ПЭМ и сколько частиц учитывали при расчете. Средний размер рассчитывали как средний по количеству или как средний объемно-поверхностный диаметр? Как определяли, что частицы на микрофотографиях относятся именно к Ru или Fe₃O₄?
3. Размер частиц магнетита, определенный по результатам РФА и ПЭМ сильно различаются. Как правило, размер по результатам РФА бывает занижен, поскольку соответствует размеру области когерентного рассеяния. В работе размер частиц магнетита, рассчитанный по формуле Шерпера, составил 12,3 нм, а из данных ПЭМ всего около 3 нм. С чем связано такое сильное различие в полученных данных?
4. Величина, рассчитанная по уравнениям (2.4) и (2.5) по смыслу не совсем соответствует понятию TOF. Отношение массы образовавшегося продукта ко времени проведения реакции не отражает скорость реакции. Рассчитанные в работе значения скорее можно отнести к удельной активности. Если речь идет о сравнении производительности катализатора, что автор делает в разделе обсуждения результатов, то логичнее было бы выбрать величину TON.
5. Анализ кинетики превращений проведен в предположении первого порядка по субстрату. Проводили ли дополнительные опыты для проверки этого предположения, например, с разными начальными концентрациями субстрата?

Перечисленные замечания не снижают высокий научный уровень и практическую значимость рецензируемой диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа «**Магнитный катализатор для конверсии растительных полисахаридов в полиолы**» является законченной научно-квалификационной работой, направленной на решение важной научно-технической проблемы разработки эффективных и стабильных магнито-отделяемых катализаторов для

процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина, что соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Раткевич Екатерина Алексеевна**, заслуживает присуждения искомой ученой степени по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Доцент кафедры физической химии

Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,

Доцент по специальности «Кинетика и катализ»,

Кандидат химических наук

Голубина Елена Владимировна

20.10.2022

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

Телефон: +7 (495) 939-33-37

E-mail: golubina@kge.msu.ru,

Подпись к.х.н. Голубиной Е.В. заверяю

Декан химического факультета

МГУ имени М.В.Ломоносова,

Академик РАН, профессор



Калмыков С.Н.