

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный
исследовательский центр «Институт
катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской
академии наук» (ИК СО РАН)

академик РАН Бухтияров В.И.



2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» 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

Актуальность темы диссертационной работы.

Многоатомные спирты являются важным сырьём для ряда отраслей современной промышленности. Области применения этилен- и пропиленгликоля, а также маннита включают биотехнологию, производство ПАВ, смазочных материалов, растворителей, антифризов, лекарственных препаратов и др. продуктов. Потребность в этих спиртах значительна, при этом промышленные способы их получения подразумевают использование ценного и/или невозобновляемого углеводородного сырья.

В этой связи актуальной является разработка новых эффективных способов синтеза полиолов из дешёвых и возобновляемых источников, в первую очередь, из растительной биомассы. Этилен- и пропиленгликоль могут быть получены гидрогенолизом целлюлозы, маннит – гидролитическим гидрированием инулина. Исследованию данных процессов посвящено достаточно большое количество работ, анализ которых показывает, что важнейшим обстоятельством, определяющим общую эффективность процесса, является подбор оптимального катализатора. Согласно литературным данным высокую каталитическую активность при конверсии целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина проявляют катализаторы, содержащие металлы платиновой группы, причём наиболее перспективен, с этой точки зрения, рутений.

В настоящее время процессы с применением магнитных катализаторов являются одной из самых интересных и актуальных тем в химии и химической технологии. Использование высокоактивных частиц на носителях с магнитными свойствами является предметом изучения в академической среде и обуславливает значительный прогресс в области разработки новых, более эффективных каталитических систем и способов переработки растительной биомассы с их использованием. Так, магнитноотделяемые каталитические системы с успехом были использованы в реакциях обмена олефинов, азид-алкинового циклоприсоединения, окисления, гидрирования и др. Однако число исследований, посвящённых использованию магнитных катализаторов в процессах переработки биомассы, незначительно, и необходимы исследования, направленные на обеспечение полной конверсии исходных субстратов, сокращение количества побочных продуктов и пр. Использование магнитных катализаторов обладает следующим набором преимуществ: быстрота и эффективность отделения катализатора, низкое энергопотребление процесса, повышение технологичности и сокращение временных затрат, минимизация потерь катализатора, расхода растворителей и образования отходов, упрощение процесса отбора проб и отделения продукта.

Таким образом, можно констатировать, что исследования, направленные на разработку катализаторов с магнитными свойствами для конверсии растительных полисахаридов в полиолы, являются актуальными и имеют научную и практическую значимость.

Работа была выполнена в рамках реализации научно-технических проектов, финансируемых РФФИ (проекты № 15-08-00455 А, 16-08-00401, 18-08-00404, 18-29-06004, 19-08-00414, 20-08-00079), РНФ (проекты № 15-13-20015, 17-19-01408, 19-19-00490).

Целью диссертационной работы является разработка новых гетерогенных рутений содержащих катализаторов с магнитными свойствами и исследование их каталитических свойств на примере процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- теоретическое обоснование и прогнозирование свойств катализаторов для гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина;
- создание рутений содержащих катализаторов нового типа, обладающих магнитными свойствами;
- проведение кинетических экспериментов и выявление закономерностей изучаемых каталитических превращений;
- проведение физико-химических исследований оптимальных магнитоотделяемых катализаторов;
- определение и оптимизация условий реакций, обеспечивающих максимальный выход основных продуктов конверсии;
- оценка стабильности разработанных катализаторов в гидротермальных условиях процессов;
- математическое моделирование процессов гидрогенолиза глюкозы и фруктозы в присутствии магнитноотделяемого катализатора;
- разработка основ технологий гидрогенолиза целлюлозы до гликолей и гидролитического гидрирования инулина до маннита с использованием новой каталитической системы.

Научная новизна исследования и полученных результатов диссертации Раткевич Е.А.:

- впервые для процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина предложены магнитные Ru-содержащие катализаторы на мезопористом оксиде кремния;

- разработана методика синтеза магнитных катализаторов с заданными физико-химическими свойствами, проведены их исследования;

- разработаны научные основы технологии конверсии целлюлозы и инулина в полиолы с использованием магнитных катализаторов;

- показана стабильность катализаторов в не менее трех последовательных циклах без восстановления.

- изучено влияние параметров конверсии (температура, время реакции, парциальное давление водорода, режим перемешивания, соотношение Ru/субстрат и др.) на выход основных продуктов. Определены оптимальные условия процессов.

Практическая значимость работы.

В работе представлена методика синтеза нового катализатора с магнитными свойствами, эффективного для процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина до полиолов, а также предложен способ переработки целлюлозы в гликоли с суммарным выходом до 40 % и инулина в маннит с выходом до 44 %.

Содержание диссертационной работы и ее завершенность.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, содержащего 218 литературных источников. Объем диссертации составляет 211 страниц, включая 30 рисунков и 32 таблицы. Работа имеет логичную и последовательную структуру и является завершенным исследованием.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определена степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены методология и методы исследования, обозначены основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна, степень достоверности, научная и практическая значимость полученных результатов, дана общая характеристика структуры работы.

В первой главе диссертации приведен анализ литературных источников по теме исследования. В литературном обзоре рассмотрены основные технологии переработки растительных полисахаридов в сырье для химической и топливной промышленности. Приведен обзор исследований в области конверсии полисахаридов в полиолы, а также данные о получении, применении, свойствах магнитных катализаторов и их роли в переработке растительных полисахаридов в сырье для малотоннажной химической и фармацевтической промышленности.

Во второй главе содержится описание методов и методик, а также материалов, используемых в работе. Описывается методика синтеза катализаторов с магнитными свойствами. Приводятся методики анализа, исследований катализаторов и экспериментов: высокоэффективный жидкостной хроматографический анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающая электронная микроскопия, порошковая рентгеновская дифракция, метод низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе. Спектр используемых методов исследования позволяет сделать вывод о высокой достоверности полученных результатов и завершенности научного исследования с экспериментальной точки зрения.

В третьей главе приводятся экспериментальные данные о влиянии условий гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина на выход целевого продукта: температуры, парциального давления водорода, времени, режима перемешивания, соотношения Ru/субстрат и процентного содержания рутения, содержания гидроксида кальция.

Приведены результаты характеристики образцов рутений содержащих катализаторов с магнитными свойствами с использованием современных физических и физико-химических методов. Показаны состав, структура и морфология, исследованы магнитные свойства.

Для исследования макрокинетики процесса гидрогенолиза глюкозы и фруктозы в присутствии магнитноотделяемого катализатора, установлено влияние внутри- и внешнедиффузионных торможений на скорость и селективность процесса. Показано, что при подобранных условиях реакции диффузионное торможение не оказывает влияния на механизм образования продуктов гидрогенолиза глюкозы и фруктозы. Полученные результаты экспериментов позволили предложить математические модели кинетики гидрогенолиза глюкозы и фруктозы в присутствии магнитноотделяемого катализатора, согласующиеся с экспериментальными данными.

Дополнительно приведены данные по исследованию стабильности магнитноотделяемого катализатора в условиях субкритической воды. Исследовано влияние магнитных частиц на селективность по целевым продуктам. Проведено сравнение действия предложенного катализатора с промышленным рутениевым катализатором и немагнитным рутениевым катализатором на СПС.

В четвертой главе приводятся описания пилотных установок, технологических схем производства катализатора и конверсии полисахаридов, спецификация оборудования, материальные балансы.

В заключении сформулированы результаты и выводы всей работы, а также перспективы дальнейшей разработки темы.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций.

Достоверность результатов диссертации, выводов и заключений гарантируется их взаимной согласованностью, хорошей сходимостью опытных и расчетных данных, использованием комплекса современных физико-химических методов исследований, обработкой результатов экспериментов с помощью современных информационных средств и программ, а также публикацией в ведущих российских и международных научных журналах и участием в научных мероприятиях различного уровня.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

В диссертационной работе предложен метод синтеза магнитных Ru-содержащих катализаторов на мезопористом оксиде кремния, предложено их применять для процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина, определены оптимальные условия выхода этилен- и пропиленгликоля и маннита, выявлены основные закономерности по влиянию условий конверсии целлюлозы и инулина. Полученные результаты могут стать научно-практической базой для разработки новых катализаторов и новых методов конверсии растительных полисахаридов. Изучены кинетические закономерности гидрогенолиза глюкозы и фруктозы на поверхности синтезированных катализаторов, что позволит повысить эффективность процесса.

Замечания и рекомендации по работе:

1. В таблице 3.3. приводятся данные по зависимости конверсии целлюлозы и селективности образования пропиленгликоля и этиленгликоля от времени. На основании этих данных делается вывод, что оптимальным временем является 50 минут. Тем не менее, из данных видно, что 100 % конверсия достигается за 20 минут и потом распределение продуктов практически не меняется.

2. Отдельный раздел посвящен влиянию скорости перемешивания на конверсию целлюлозы и селективность продуктов. Однако, как показывает практика переход от автоклава к проточному реактору приводит к другим результатам по конверсии и селективности процесса за счет диффузионных особенностей проточного режима. Как данные из этого раздела помогут в дальнейшем интерпретировать результаты в проточном режиме?

3. Разделе 3.4 описывается математическое моделирование процессов гидрогенолиза глюкозы и фруктозы на магнитном катализаторе. Предлагаются соответствующие схемы реакции, которые описываются системами дифференциальных уравнений. При этом не приводится обоснование выбранной схемы превращения. Тем не менее, в литературе приводятся другие маршруты конверсии глюкозы в этиленгликоль и пропиленгликоль. В подавляющем большинстве работ при использовании катализаторов с высокой кислотностью основным продуктом реакции является этиленгликоль, что связано с быстрым ретроальдольным расщеплением глюкозы в жестких гидротермальных условиях. Для образования 1,2-пропиленгликоля с заметными выходами необходима изомеризация глюкозы во фруктозу. Наиболее эффективным сокатализатором, способствующим превращению глюкозы во фруктозу с последующим ретроальдольным расщеплением сахаров, представляется $\text{Ca}(\text{OH})_2$, как это было показано в этой работе. В работе [J Fuel Chem Technol, 2017, 45(6), 641–650] обсуждается другой маршрут, который включает образование сорбитола как финальный продукт, образование этиленгликоля из глюкозы через гликолевый альдегид, образование пропиленгликоля из фруктозы через гидроксиацетон. Вопрос: чем вызвано такое различие в маршрутах реакции? Как кислотность катализатора может менять селективность образования продуктов?

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.

Основные результаты и выносимые на защиту положения диссертации опубликованы в 20 печатных работах, в том числе 4 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 6 публикациях в изданиях в базах данных WoS и Scopus и 9 тезисах конференций, 1 патенте на изобретение. Автореферат в полном объеме отражает основное содержание работы и достигнутые результаты.

По тематике исследования, методам, предложенным новым научным положениям, диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ в пунктах: 3) поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности; 5) научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах; 6) разработка новых и усовершенствование существующих каталитических процессов и технологий.

Макрокинетика. Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов. Нестационарные химические превращения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Раткевич Е.А. на тему «Магнитный катализатор для конверсии растительных полисахаридов в полиолы» представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную самостоятельно на высоком научном уровне на актуальную тему, в которой получены новые и важные сведения о возможности применения эффективных и стабильных катализаторов с магнитными свойствами для конверсии растительных полисахаридов.

Соискатель продемонстрировал умение проводить качественное и логически завершенное исследование в области катализа и каталитических процессов с использованием экспериментальных и расчетных методов.


Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты отличаются научной новизной и практической значимостью, а также в полной мере отражены в публикациях и прошли апробацию на профильных конференциях.

Диссертация Раткевич Е.А. на тему «Магнитный катализатор для конверсии растительных полисахаридов в полиолы» соответствует требованиям установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Раткевич Екатерина Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ.

Отзыв обсужден и одобрен на семинаре ИЦ ИК СО РАН, протокол № 9 от «25» октября 2022 г.

Руководитель Инжинирингового центра
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
доктор химических наук (02.00.15)

Яковлев Вадим Анатольевич



26.10.2022

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»"

Почтовый адрес: 630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.5
Электронная почта: bic@catalysis.ru

Подпись д.х.н. Яковлева В.А. заверяю:
Ученый секретарь ИК СО РАН, к.х.н.



Казаков М.О.