

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Громова Николая Владимировича** “Каталитические методы переработки целлюлозы в водной среде в ценные химические вещества”,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

Преобразование целлюлозы – основного компонента лигноцеллюлозной биомассы в химические продукты необходимо прежде всего, для эффективной утилизации растительной биомассы и в последние годы привлекло значительное внимание в качестве одной из ключевых технологий устойчивого развития. Разработаны способы высокотемпературного пиролиза целлюлозы в синтез-газ ($\text{CO}+\text{H}_2$) и биотопливо, но эти процессы отличаются значительным энергопотреблением и относительно низкой селективностью. Поэтому остро стоит проблема разработки эффективных каталитических систем для прямого превращения целлюлозы в востребованные химические вещества в мягких условиях. Диссертационная работа Громова Н.В. находится в русле этих исследований и посвящена созданию каталитических методов переработки целлюлозы и разработке “one-pot” процессов получения глюкозы, 5-гидроксиметилфурфуrolа и муравьиной кислоты.

Отсутствие литературных данных по использованию углеродных катализаторов на основе Сибунита или твердофазных ниобий-циркониевых катализаторов для процесса гидролиза-дегидратации целлюлозы, а также поддержка проводимых исследований грантами РФФИ и программы Президиума РАН подтверждает актуальность и научную значимость данной работы.

Диссертация изложена на 155 страницах и состоит из введения (5 стр.), литературного обзора (45 стр.), экспериментальной части (11 стр.), обсуждения результатов (2 главы, 60 стр.), выводов, списка литературы, включающего 273 наименования, и приложения.

В литературном обзоре, включающем 4 части, приведены характеристики целлюлозы, обсуждены процессы гидролиза-окисления и гидролиза-дегидратации целлюлозы в различных условиях, внимательно и детально рассмотрены каталитические варианты этих превращений. На протяжении всего обзора автор проводит критический анализ литературных данных. Следует отметить самостоятельную ценность таблицы 1 приложения, которая суммирует данные по каталитической активности твердых и гетерогенных кислотных материалов для деполимеризации полисахаридов и некоторых модельных дисахаров в моносахариды и фурановые соединения. При написании литературного обзора использовано 224 источника (из них 160 ссылок на работы последних 15 лет). Завершением обширного и достаточно полного литературного обзора является четкое обоснование задач исследования диссертанта.

Экспериментальная часть диссертации (глава 2) написана ясно и подробно и дает полное представление об использованных методах анализа реакционных смесей и каталитических систем. Полно описаны эксперименты по гидролизу-окислению и гидролизу-дегидратации в проточном и статических реакторах. Умелое использование современных методов идентификации и анализа структуры органических соединений и катализаторов обеспечивает достоверность полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

Основное содержание диссертации изложено в главах 3, 4. В главе 3 представлены результаты исследования процесса гидролиза-окисления активированной микрокристаллической целлюлозы в муравьиную кислоту в присутствии растворимых бифункциональных ванадийсодержащих гетерополикислотных катализаторов, получены данные по влиянию состава катализаторов и условий проведения процесса на выход целевого продукта. В главе 4 обсуждаются результаты изучения процесса гидролиза-дегидратации активированной микрокристаллической целлюлозы в глюкозу и 5-гидроксиметилфурфурол. В первом разделе этой главы представлены

результаты исследования каталитической активности оксидных катализаторов $\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$ на протекание процесса в автоклаве, во втором разделе исследована каталитическая активность углеродных катализаторов на основе Сибунита в статистическом и проточном реакторах.

Из конкретных результатов работы необходимо отметить следующие:

Найдены условия образования муравьиной кислоты с выходом до 66% в условиях “one-pot” каталитического процесса гидролитического окисления активированной микрокристаллической целлюлозы в присутствии растворимых Mo-V-P гетерополикислот (ГПК-2 – $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$, Со-ГПК-2 – $\text{Co}_{0.6}\text{H}_{3.8}\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$, ГПК-6 – $\text{H}_{11}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_6\text{O}_{76}$ и ГПК-10 – $\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$). Найдены оптимальные условия проведения процесса (150 °С, 20 атм) и в этих условиях проведена оптимизация состава катализаторов. Выявлено, что максимальную скорость реакции обеспечивают наиболее кислые растворы гетерополикислот. Установлена необходимость проведения предварительной механохимической активации целлюлозы в планетарной мельнице.

Диссертантом впервые исследован процесс гидролиза-дегидратации активированной микрокристаллической целлюлозы в глюкозу и 5-гидроксиметилфурфурол в чистой воде в присутствии оксидных катализаторов $\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$ (глава 4, раздел 1). Выявлено влияние модификации бифункционального катализатора оксида циркония ниобием. Найдено, что максимальные выходы глюкозы и 5-гидроксиметилфурфуrolа достигаются (22 и 16%) достигаются в присутствии 2.8% Nb/ZrO_2 . Увеличение активности катализатора объясняется формированием олигомерных структур NbO_x (NbO_6) и соответственно, возникновением дополнительных кислотных центров.

Интересные результаты получены диссертантом при изучении углеродных катализаторов на основе модифицированного материала серии Сибунит в процессе гидролиза-дегидратации целлюлозы в статическом и проточном реакторе (глава 4, раздел 2). Диссертантом получено и исследовано три серии каталитических углеродных систем, отличающихся методом обработки

углеродного материала Сибунит-4: (1) сульфирование концентрированной дымящей серной кислотой, (2) окисление угля влажной воздушной смесью или разбавленными растворами азотной кислоты и (3) дополнительное сульфирование окисленных углей. Получены данные по влиянию способа обработки углеродного материала на морфологию угля, содержание кислотных групп, серы и кислорода на поверхности образцов угля. Исследована термическая стабильность катализаторов. При проведении процесса гидролиза-дегидратации активированной микрокристаллической целлюлозы в глюкозу и 5-гидроксиметилфурфурол в автоклаве (180°C) наибольшие выходы глюкозы (45.9%) и 5-гидроксифурфуrolа (21.5%) получены в присутствии образца С-S200 (Сибунит, сульфированный серной кислотой при 200°C). Основным продуктом процесса гидролиза-дегидратации целлюлозы в проточном реакторе является глюкоза; наибольший выход которой достигается в присутствии третьей группы катализаторов (до 74%).

С образцом углеродного катализатора С-S200 проведены кинетические исследования превращения основных интермедиатов и продуктов. Выявлены лимитирующие стадии процесса: растворение целлюлозы и перегруппировка глюкозы во фруктозу. Разработана кинетическая модель, описывающая процесс гидролиза-дегидратации целлюлозы, а также превращения интермедиатов. Полученные данные могут быть использованы в процессе масштабирования.

Практическая значимость диссертационной работы

Разработан процесс гидролитического окисления активированной микрокристаллической целлюлозы в присутствии растворимых Mo-V-P гетерополикислот до муравьиной кислоты. Предложены гетерогенные каталитические системы (модифицированный Сибунит и NbOx/ZrO₂), позволяющие получать глюкозу и 5-гидроксиметилфурфурол.

Поводов для принципиальной критики работа Н.В. Громова не вызывает. По содержанию диссертации и автореферата возникли следующие вопросы и замечания для обсуждения на заседании диссертационного совета:

- 1) В работе предпринята попытка обсуждения механизма гидролиза-окисления целлюлозы катализируемого V-содержащими ГПК. При этом автор совершенно справедливо на основе собственных экспериментальных данных предполагает связывание VO_2^+ с гидроксильными группами в молекуле углеводов с последующим разрывом С-С-связи. На мой взгляд, автор незаслуженно много внимания уделил здесь рассуждениям на тему “подобности” периодатному окислению сахаров.
- 2) В перечне растворителей, использованных для экстракции 5-гидроксиметилфурфуrolа, обозначен диметиловый эфир (стр.110, 111). Как его применяли (температура его кипения $-24^{\circ}C$), или это опечатка, поскольку на стр. 66 (экспериментальная часть) – приведено использование метилизобутилкетона или изобутанола. Почему в качестве растворителей для экстракции не использовали толуол или дихлорметан.
- 3) Некоторые опечатки и неточности:
 - Стр. 11 – перед ссылками [15,16] – согласование времен.
 - Стр. 75 – 1-ый абзац – повтор слов (газовой смеси).
 - Стр. 132 – ссылку [57] нужно было привести по русскоязычному варианту журнала “Химия в интересах устойчивого развития”.

Указанные вопросы и замечания не снижают очень хорошего впечатления от представленной Н.В. Громовым работы.

Автореферат полностью отвечает содержанию диссертации, хорошо иллюстрирован и содержит большой фактический материал.

По материалам диссертационной работы опубликовано три статьи в рекомендованных ВАК РФ изданиях (Журнал СФУ. Химия – 2 статьи, журнал Катализ в промышленности – 1 статья), одна статья опубликована в высокорейтинговом журнале Catalysis Today. Получен патент РФ. Результаты

работы были представлены на 14 российских и международных конференциях и симпозиумах.

Оценивая диссертационную работу Громова Н.В. в целом, можно констатировать, что диссертантом выполнено квалифицированное исследование, которое открывает новые возможности получения ценных синтонов и практически полезных продуктов, основанные на каталитических методах переработки целлюлозы и имеет существенное значение для развития каталитических методов переработки возобновляемого растительного сырья. Представленная к защите работа по актуальности, научной новизне, практической значимости и уровню исполнения является законченным научным исследованием и полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», постановление № 842 от 24.09.2013 г.), а диссертант Громов Николай Владимирович достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент,
доктор химических наук,
профессор, зав. лабораторией
медицинской химии Новосибирского
института органической химии
им. Н.Н.Ворожцова СО РАН

Шульц Э.Э.

Шульц Эльвира Эдуардовна: НИОХ СО РАН, 630090, г. Новосибирск,
проспект академика Лаврентьева, 9.
Телефон: (383)3305688
e-mail: schultz@nioch.nsc.ru

2 сентября 2016 г.

Подпись д.х.н., проф. Э.Э. Шульц, удостоверяю
ученый секретарь НИОХ СО РАН

Бредихин Р.А.