

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Скрипникова Андрея Михайловича
«Фракционирование биомассы древесины березы на ценные
химические продукты с использованием экстракционных и каталитических
процессов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата наук по
специальности 1.4.4. Физическая химия

Разработка физико-химических основ для технологии комплексной переработки растительной биомассы в востребованные продукты широко востребована. В традиционных процессах переработки используют коррозионно-активные минеральные кислоты, что чревато технологическими и экологическими проблемами. Использование твердых кислотных катализаторов позволяет в значительной мере исключить эти проблемы.

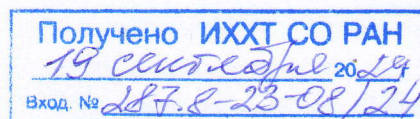
В диссертационном исследовании Скрипникова Андрея Михайловича предложено одно из эффективных направлений комплексной переработки всех основных структурных компонентов древесины березы (целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина) в ценные химические продукты с использованием экстракционных и каталитических процессов, что является актуальным и находится в тренде мировых исследований в области физической химии и катализа.

Диссертация состоит из введения (стр. 4-7, ссылки 1-10), литературного обзора (стр. 8-30, ссылки 11-117), экспериментальной части (стр. 31-43, ссылки 118-129), результатов и обсуждения (стр.44-79, ссылки 130-161), заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 101 странице и включает 30 рисунков и 14 таблиц, 161 библиографическую ссылку на литературу, имеются самоцитирования.

Во введении сформулирована научная проблема диссертационного исследования, обоснована актуальность, сформированы цель и задачи, обоснованы научная новизна и актуальность полученных результатов.

В первой главе приведен литературный обзор о составе и строении древесины и ее компонентов, исчерпывающе описаны твердые катализаторы в процессах гидролиза полисахаридов. Рассмотрены современные подходы к переработке древесной биомассы.

Во второй главе («Экспериментальная часть») описаны характеристики исходных материалов, экстракционные и каталитические методы переработки древесной биомассы, физико-химические методы исследования и анализа полученных продуктов.



В третьей главе («Результаты и обсуждение») представлен разработанный экстракционно-каталитический метод фракционирования биомассы древесины березы с получением ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфуrolа и энтеросорбентов. Оптимизированы отдельные стадии процессов и описаны физико-химические основы технологии. Показана возможность применения в процессе гидролиза ксилана экологически безопасного твердого катализатора Amberlyst-15 вместо токсичного и коррозионно-активного серноокислотного катализатора. Установлено, что в процессе гидролиза целлюлозы до глюкозы эффективность действия твердых кислотных катализаторов возрастает в следующем ряду Сибунит < Nafion® N551PW < SBA-15. Впервые показана возможность использования твердого кислотного катализатора $B_2O_3-Al_2O_3$ для конверсии целлюлозы до 5-гидроксиметилфурфуrolа. С использованием методов ГХ, ВЭЖХ, ИКС, 2D и ^{31}P ЯМР-спектроскопии, ГПХ, РФА, СЭМ и химического анализа установлен состав и строение продуктов экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы. Полученные продукты экстракционно-каталитического фракционирования древесины березы по физико-химическим характеристикам соответствуют образцам, полученными традиционными методами. Энтеросорбенты из этаноллигнина березы по сорбционной способности превышают коммерческие, производимые из гидролизного лигнина.

В заключении приведены основные результаты работы.

Научная новизна проведенного исследования – это прежде всего новый подход к фракционированию древесины березы на востребованные химические продукты из полисахаридов (ксилоза, глюкоза, 5-гидроксиметилфурфуrol) и лигнина (энтеросорбент) путем интеграции экстракционных и каталитических процессов. Проведена оптимизация отдельных стадий экстракционно-каталитического фракционирования древесной биомассы. Установлены состав и строение полученных продуктов с использованием химических и физико-химических методов исследования.

Результаты диссертационного исследования, несомненно, имеют практическую значимость и могут быть использованы в производстве востребованных химических продуктов из возобновляемых ресурсов – низкосортной древесины и древесных отходов. Это в свою очередь позволит повысить рентабельность лесопромышленных предприятий и одновременно снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду.

Уверена, что результаты диссертационного исследования будут активно использоваться научными коллективами университетов и НИИ городов

Москвы, Томска, Красноярска, Новосибирска, Архангельска, Сыктывкара, Барнаула, Бийска, Екатеринбургa и др.

Достоверность полученных результатов несомненна. Научные положения, выводы, сформулированные в диссертации, обоснованы, подтверждены добротными экспериментальными данными, полученными с применением современных физико-химических методов исследования: газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографиями, ИК-спектроскопией, $2D$ и ^{31}P ЯМР-спектроскопией, гельпроникающей хроматографией, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопией. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, рекомендованных перечнем ВАК. Автореферат отражает содержание диссертации, которые оформлены в соответствии с установленными требованиями. Работа изложена логично, легко читается, аккуратно оформлена, встречаются опечатки, но их немного.

При прочтении работы возникли некоторые вопросы и замечания:

1. На рисунках с диаграммами численные значения выходов и составы продуктов лучше бы указать над столбиками.
2. В таблицах, например, 7, 8, 10, 11 не указана погрешность полученных значений, поэтому не понятно какова кратность проведенных экспериментов.
3. Интересно бы узнать, какова кристалличность ксилана, выделенного из древесины березы предлагаемым способом (рис. 10), чтобы можно было предположить его реакционную способность.
4. Чем обусловлены такие высокие температуры экстракции этаноллигнина (стр. 49), и насколько предложенные условия более оптимальны по сравнению с известными.
5. Что означает «качественный целлюлозный продукт» описанный на стр. 52, где кроме гидролиза до глюкозы, он может быть использован.
6. О раскрытии каких пор в целлюлозе идет речь на стр. 53.
7. В чем все-таки заключается преимущество получения ксилозы с выходом 62 мас. % при $130^{\circ}C$ и 10 часах в присутствии твердого кислотного катализатора перед процессом получения ксилозы с выходом 70 мас.% в присутствии 1% серной кислоты при $110^{\circ}C$ за 4 часа.
8. Требуется уточнить, каким способом определяли содержание серы в кислотно-модифицированном катализаторе до и после гидролиза.
9. В тексте диссертации не описана методика регенерации, то есть обработки катализаторов водой с целью очистки их от продуктов гидролиза (стр. 69).

10. Из каких соображений выбраны массовые соотношения целлюлозы и катализатора (1:1) для проведения процесса конверсии целлюлозы (рис. 26).
11. В тексте диссертации приведены убедительные экспериментальные данные о высокой конверсии с образованием продуктов гидролиза предварительно механоактивированной целлюлозы в присутствии катализатора $B_2O_3 - Al_2O_3$, однако полученные закономерности не обсуждены (стр. 72).
12. Чем можно объяснить (каков химизм) интересные данные приведенные на рис. 28: в присутствии катализатора ($B_2O_3 - Al_2O_3$) образуется 5 продуктов при гидролизе целлюлозы, а без – только два.
13. В чем проявляется отравление катализатора накапливающимися олигосахаридами (стр. 76), каков химизм этого процесса.
14. Каков механизм участия катализаторов в процессе образования леулиновой кислоты и 5-ГМК (стр. 77)?
15. Почему в процессе гидролиза целлюлозы до глюкозы эффективность действия твердых кислотных катализаторов возрастает в следующем ряду Сибунит < Nafion® N551PW < SBA-

Высказанные вопросы и замечания не снижают ценности проведенного научного исследования, оно является цельным и законченным.

В работе содержится решение задачи, существенной для физической химии в области получения из древесины березы востребованных веществ. Диссертация Скрипникова А.М. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований выявлены физико-химические закономерности экстракционно-каталитического фракционирования древесины березы, что позволяет оптимизировать эти процессы и достичь максимальных выходов целевых продуктов – ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфрфурола и энтеросорбентов. Это позволяет классифицировать данную диссертационную работу как серьезное научное достижение в области физической химии.

По актуальности темы, поставленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная диссертация Скрипникова Андрея Михайловича на тему: «Фракционирование биомассы древесины березы на ценные химические продукты с использованием экстракционных и каталитических процессов» **полностью соответствует** требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в последней ред.), предъявляемым к диссертациям

на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Скрипников Андрей Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. физическая химия.

Заведующий кафедрой
органической химии
Алтайского государственного
университета, профессор, доктор
хим. наук
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61,
АлтГУ, ИХиХФТ
тел. (3852)298-189
e-mail: bazarnova@chem.asu.ru

Базарнова Наталья Григорьевна

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ: НАЧАЛЬНИК
ДОКУМЕНТАЦИОННОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

16.09.2024

