

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. ректора ФГБОУ ВО

«Тверской государственной
технической университет»

д.ф.м.н., проф.

А.В. Твардовский



13 августа 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной технической университет»

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 химических наук

по специальности 1.4.4. Физическая химия

Современные тенденции увеличения доли «зеленой химии» в химической технологии и, в том числе, в химической технологии переработки древесины в будущем могут оказать существенное влияние на улучшение общей экологической обстановки в мире, а также существенно повысить использование биовозобновляемых материалов и веществ. В традиционных процессах гидролиза древесины широко используется гидролиз неорганическими кислотами, что создает технологические и экологические проблемы. Применение твердых кислотных катализаторов позволяет обеспечить экологическую безопасность процессов. Актуальные направления исследований в области химических превращений древесины ориентированы



на разработку новых эффективных и экологически безопасных методов, обеспечивающих переработку всех основных компонентов древесной биомассы (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин) в ценные химические продукты. В связи с вышеизложенным, диссертационное исследование Скрипникова Андрея Михайловича «Фракционирование биомассы древесины березы на ценные химические продукты с использованием экстракционных и каталитических процессов» является актуальным и находится в тренде современных исследований в области химической технологии, физической химии и катализа.

В рамках диссертационного исследования Скрипниковым Андреем Михайловичем решена важная научно-техническая задача по физико-химическому обоснованию фракционирования биомассы древесины березы на ценные химические продукты с использованием экстракционных и каталитических процессов. Также проведено исследование продуктов реакции и используемых катализаторов современными физико-химическими методами, включая сканирующую электронную микроскопию, рентгеновскую дифракцию, ядерно-магнитный резонанс, газовую хроматографию, жидкостную хроматографию и физическую сорбцию азота. Изучено влияние катализаторов на процесс фракционирования биомассы древесины березы.

В качестве научной новизны проведенного исследования необходимо отметить, что диссертантом впервые разработан новый экстракционно-каталитический метод фракционирования биомассы древесины березы на востребованные химические продукты из полисахаридов (ксилоза, глюкоза, 5-гидроксиметилфурфурол) и энтеросорбенты из лигнина.

Практическая значимость работы заключается в возможности непосредственного использования результатов исследования для повышения рентабельности лесопромышленных предприятий и снижения уровня загрязнений окружающей среды.

Проведенные исследования апробированы в ходе участия автора в работе четырех международных конференций. Также результаты

диссертационного исследования полно представлены в пяти статьях, которые были опубликованы в научных изданиях, рекомендованных ВАК.

Работа построена традиционным образом, состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Текст изложен на 101 странице, включает 30 рисунков и 11 таблиц, список литературы содержит 161 наименование использованных источников.

Во введении осуществлена постановка проблемы, определена цель, сформулированы задачи исследования, приведена краткая характеристика работы.

В первой главе («Литературная часть») проведен глубокий анализ источников информации по рассматриваемой проблеме. Представленный обзор достаточно широк, в нем обосновывается необходимость комплексного подхода к изучению процесса фракционирования биомассы древесины березы на ценные химические продукты.

Во второй главе работы («Экспериментальная часть») приведены основные методы и методики проводимых исследований, включая методики получения катализаторов, их физико-химического исследования и методика проведения каталитического фракционирования биомассы древесины березы на ценные химические продукты.

Третья глава («Результаты и обсуждение») содержит основные результаты проведенной работы в части синтеза катализаторов, исследования их физико-химических свойств, исследования процесса каталитического фракционирования биомассы древесины березы на ценные химические продукты. Предложено осуществлять фракционирование древесины березы путем интеграции процессов экстракционного извлечения ксилана, его каталитического гидролиза в ксилозу, экстракционного фракционирования несодержащей геммицеллюлоз древесины на целлюлозу и этаноллигнин, каталитической конверсии целлюлозы в глюкозу или в 5-гидроксиметилфурфурол и получения энтеросорбентов из этаноллигнина. Показано, что в процессе гидролиза целлюлозы до глюкозы при температуре

150 °С эффективность действия твердых кислотных катализаторов меняется в следующем ряду: Сибунит < Nafion®N551PW < SBA-15. Впервые установлена возможность использования твердого кислотного катализатора $B_2O_3-Al_2O_3$ для повышения выхода 5-гидроксиметилфурфуrolа при конверсии целлюлозы березы в водной среде при 215 °С. Использование механической активации смеси целлюлоза-катализатор при оптимальных условиях процесса (температура 215 °С, продолжительность 0.5 ч) позволяет получить 5-гидроксиметилфурфуrol с выходом 18,2 % от массы целлюлозы благодаря значительному снижению скорости его дальнейшей конверсии в левулиновую кислоту. Наблюдаемое снижение активности катализатора в процессе гидролиза, вероятно, обусловлено адсорбцией олигосахаридов на его поверхности, однако, первоначальная активность полностью восстанавливается после промывки катализатора водой. С использованием методов ГХ, ВЭЖХ, ИКС, 2D и 31P ЯМР-спектроскопии, ГПХ, РФА, СЭМ и химического анализа установлен состав и строение продуктов экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы (ксилана, целлюлозы, этанолигнина, энтеросорбентов). Продукты экстракционно-каталитического фракционирования древесины березы по их физико-химическим характеристикам соответствуют образцам, полученным традиционными методами. Энтеросорбенты из этанолигнина березы по сорбционной способности превосходят коммерческие, производимые из гидролизного лигнина.

В заключении приведены основные результаты работы, подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования, определены перспективы возможных дальнейших исследований. Результаты проделанной работы в полной мере содержатся в автореферате.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

- 1) В качестве цели проведенного исследования автор указывает «Установление состава и строения востребованных химических веществ (ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфуrolа,

этаноллигнина, энтеросорбентов), полученных новым методом экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы». Хотелось бы отметить, что каким бы образом не была получена ксилоза, глюкоза и 5-гидроксиметилфурфурол, их строение и состав останутся одинаковыми, в связи с чем автору рекомендуется подбирать более аккуратные формулировки. Кроме того, в выводах присутствует положение об установлении структуры и состава ксилозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфуrolа.

- 2) На странице 37 приведена методика проведения экспериментов по гидролизу: «Гидролиз активированной целлюлозы в присутствии твердых кислотных катализаторов осуществляли при температуре 150 °С во вращающемся стальном автоклаве...». Для пояснения методики было бы уместно включить в текст диссертации рисунок установки, так как довольно трудно представить вращающийся автоклав.
- 3) Оценивался ли вклад температурной деструкции катализатора Amberlyst-15 при гидролизе древесины (полагаем, некоторое количество серной кислоты в растворе могло быть получено в результате деструкции сернокислотных групп)?
- 4) Какой механизм взаимодействия твердых катализаторов и твердого субстрата предполагает автор диссертационного исследования?
- 5) Для определения оптимальных условий экстракционного фракционирования лигноцеллюлозы автором была использована модель типа черного ящика с входными параметрами (температура проведения процесса и его продолжительность), при этом в модель не включен такой важный параметр как давление проведения процесса. В связи с чем возникает вопрос о причинах использования в качестве определяющих параметров только температуры и времени.

В работе также имеется некоторое количество орфографических, пунктуационных и стилистических ошибок.

- 1) На стр. 38 диссертации пропущено слово «(отношение вода:твердое 50:1)».
- 2) На стр. 38 приведен неудачный оборот «В экспериментах рециклинга ...».

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

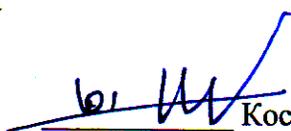
Полученные в диссертационной работе результаты могут быть рекомендованы для использования в учебной и научной деятельности Сибирского федерального университета, Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Казанского национального исследовательского технологического университета, Ивановского государственного химико-технологического университета, Тверского государственного технического университета. Также результаты исследования могут быть использованы компаниями по лесопереработке и целлюлозно-бумажными комбинатами, в том числе Пермской целлюлозно-бумажной компанией, Туринским целлюлозно-бумажным заводом, Соликамским целлюлозно-бумажным комбинатом и др., для более полной переработки древесного сырья и сокращения опасных отходов производства.

По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов», по п. 6 «Химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах» и п. 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация».

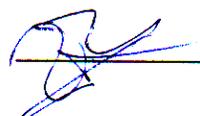
Таким образом, диссертант Скрипников Андрей Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета. Принимало участие в голосовании 33 человека. Результаты голосования: «За» - 33 человека, «Против» - нет, «Воздержались» - нет (протокол № 14 от 28 июня 2024 г.).

Декан химико-технологического факультета
федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Тверской
государственный технический
университет», д.т.н. (05.17.04 – Технология
органических веществ), профессор


Косивцов Юрий Юрьевич

Профессор кафедры биотехнологии, химии
и стандартизации федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Тверской государственный
технический университет», д.х.н. (02.00.15 –
Кинетика и катализ), доцент


Долуда Валентин Юрьевич

170026, г. Тверь, наб. А Никитина 22, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, тел: +74822789317, +74822789348, e-mail: science@science.tver.ru



Подпись *Косивцов Ю.Ю.*, Долуда В.Ю.
УДОСТОВЕРЯЮ
Ученый секретарь Совета
Тверского государственного
Технического университета
