

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. ректора ФГБОУ ВО

«Тверской государственной  
технический университет»

д.ф.м.н., проф.

А.В. Твардовский



13 августа 2024 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

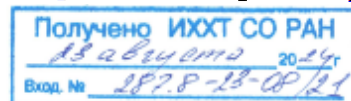
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной технической университет»

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».

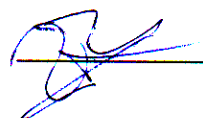
Таким образом, диссертант Скрипников Андрей Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

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  
