

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.228.04, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 8 октября 2024 г. № 9

О присуждении **Скрипникову Андрею Михайловичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Фракционирование биомассы древесины березы на ценные химические продукты с использованием экстракционных и каталитических процессов» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 27 июня 2024 года (протокол заседания № 6) диссертационным советом 24.1.228.04, созданным на базе ФИЦ КНЦ СО РАН (660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50), приказ о создании диссертационного совета № 47/нк от 30 января 2017 года.

Соискатель Скрипников Андрей Михайлович, 17 августа 1986 года рождения, в 2008 году окончил специалитет федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» по специальности «Химия». С 2008 по 2011 годы обучался в очной аспирантуре Учреждения Российской академии наук Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук по специальности 05.17.07 - химическая технология топлив и специальных продуктов. В 2024 году прикреплен к ФИЦ КНЦ СО РАН для сдачи кандидатских экзаменов по научной специальности 1.4.4. Физическая химия, отрасль наук – химические науки. Кандидатские экзамены сданы по следующим дисциплинам: Физическая химия, История и философия науки, Иностранный язык (английский). В настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории химии природного органического сырья Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН (ИХХТ СО РАН).

Диссертация выполнена в лаборатории химии природного органического сырья ИХХТ СО РАН.

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор Кузнецов Борис Николаевич, руководитель научного направления ФИЦ КНЦ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Базарнова Наталья Григорьевна, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет» (АлтГУ), заведующий

кафедрой органической химии Института химии и химико-фармацевтических технологий;

Булучевский Евгений Анатольевич, кандидат химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского» (ОмГУ им. Ф.М. Достоевского), декан химического факультета,

дали **положительные** отзывы о диссертации.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ).

Отзыв положительный. Отзыв подготовлен деканом химико-технологического факультета, доктором технических наук, профессором Косивцовым Юрием Юрьевичем и профессором кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, доктором химических наук, доцентом Долудой Валентином Юрьевичем и утвержден исполняющим обязанности ректора Тверского государственного технического университета, доктором физико-математических наук, профессором Твардовским Андреем Викторовичем. В отзыве ведущая организация указала, что в диссертационном исследовании 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. Проведено исследование продуктов реакции и используемых катализаторов современными физико-химическими методами <...>. Изучено влияние катализаторов на процесс фракционирования биомассы древесины березы. В качестве научной новизны проведенного исследования отмечено, что Скрипниковым А.М. 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. 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. 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», 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». Диссертант Скрипников Андрей Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет по теме диссертации 10 опубликованных работ, из них 5 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня. Работы посвящены экстракционно-каталитической переработке древесного сырья в востребованные химические продукты, оптимизации исследуемых процессов и изучению физико-химических закономерностей каталитического гидролиза древесных полисахаридов.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Chudina A.I., Garyntseva N.V., Kazachenko A.S., **Skripnikov A.M.**, Malyar Y.N., Ivanov I.P. Fractionation of birch wood biomass into valuable chemicals by the extraction and catalytic processes // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2022. – V. 14. – P. 2341-2355.

2. Tarabanko N.V., Baryshnikov S.V., Kazachenko A.S., Miroshnikova A.V., **Skripnikov A.M.**, Lavrenov A.V., Taran O.P., Kuznetsov B.N. Hydrothermal hydrolysis of microcrystalline cellulose from birch wood catalyzed by Al_2O_3 – B_2O_3 mixed oxides // *Wood Science and Technology*. – 2022. – V. 56. – N. 2. – P. 437-457.

3. Kuznetsov B.N., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., **Skripnikov A.M.**, Pestunov A.V. Heterogeneous Catalytic Fractionation of Birch– Wood Biomass In to a Microcrystalline Cellulose, Xylose and Enterosorbents // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. – 2022. – V. 48. – N. 7. – P. 1476-1485.

4. Яценкова О.В., Чудина А.И., **Скрипников А.М.**, Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Влияние концентрации сернокислотного катализатора на гидролиз

гемицеллюлоз древесины березы // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2015. – Т. 2. – №. 8. – С. 211-221.

5. Yatsenkova O.V., Chudina A.I., Kozlova S.A., Skripnikov A.M., Taran O.P., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Influence of nature of acid solid catalysts on their activity in the hydrolysis of sucrose and cellulose // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2014. – V. 2. – N. 7. – P. 226-235.

На диссертацию и автореферат поступило 9 отзывов. Все отзывы положительные.

Краткий обзор вопросов и замечаний, содержащихся в отзывах ведущей организации, официальных оппонентов д.х.н., проф. Базарновой Н.Г. (АлтГУ), к.х.н. Булучевского Е.А. (ОмГУ им. Ф.М. Достоевского) и на автореферат: д.х.н. проф. Восмерикова А.В. (Институт химии нефти СО РАН), д.х.н. Тайдакова И.В. (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН), д.х.н., проф. Мартынова А.Г. (ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН), к.х.н. Вигуля Д.О. (ООО «Компания Высоких Технологий»), к.х.н. Будаевой В.В. (ФГБУН «Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН», г. Бийск), к.х.н. Громова Н.В. и д.х.н. Тимофеевой М.Н. (ФГБУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», г. Новосибирск):

1. Можно ли повторно использовать катионообменную смолу Amberlyst 15?
2. Какой механизм взаимодействия твердых катализаторов и твердого субстрата предполагает автор диссертационного исследования?
3. Почему для определения оптимальных условий экстракционного фракционирования лигноцеллюлозы в качестве определяющих параметров были выбраны только температура и время?
4. Какова кристалличность ксилана, выделенного из древесины березы предлагаемым способом (рис.10)?
5. Что означает «качественный целлюлозный продукт», описанный на стр. 52 диссертации? Где, кроме гидролиза до глюкозы, он может быть использован?
6. В чем заключается преимущество получения ксилозы в присутствии твердого кислотного катализатора по сравнению с ее получением в присутствии серной кислоты?
7. Почему при исследовании кислотного гидролиза полисахаридов на твердых катализаторах было выбрано соотношение катализатор : субстрат равное 1? Какие рекомендации по организации процесса гидролиза на твердых катализаторах в промышленных условиях можно было бы дать, исходя из полученных результатов?
8. Чем можно объяснить химизм образования 5 продуктов при гидролизе целлюлозы в присутствии катализатора ($B_2O_3-Al_2O_3$), а без катализатора – двух?

9. В чем проявляется отравление катализатора накапливающимися олигосахаридами (стр.76), каков химизм этого процесса?
10. Каков механизм участия катализаторов в процессе образования левулиновой кислоты и 5-ГМФ (стр.77)?
11. Почему в процессе гидролиза целлюлозы до глюкозы эффективность действия твердых кислотных катализаторов возрастают в следующем ряду Сибунит < Nafion®N551PW < SBA-15?
12. Почему в случае использования в качестве катализаторов гидролиза целлюлозы Сибунита, Nafion®N551PW и модифицированного SBA-15 основным продуктом является глюкоза, а в случае использования $B_2O_3-Al_2O_3$, также обладающего кислотными свойствами, – 5-гидроксиметилфурфурол?
13. При исследовании каталитического гидролиза целлюлозы в присутствии алюмосиликата SBA-15, модифицированного сульфат-анионами, наблюдался переход сульфат-ионов из катализатора в раствор. Наблюдались ли в гидротермальных условиях необратимые изменения других катализаторов, в частности, насколько стабильным был фазовый состав боратсодержащего оксида алюминия?
14. Предполагается ли решать проблему разделения катализатора и остатка при масштабировании процесса?
15. Все-таки твердый кислотный катализатор Amberlyst-15 уступает по активности сернокислотному катализатору в процессе гидролиза ксилана, несмотря на его экологическую безопасность. Возможно ли достигнуть выхода 70 мас.% в сопоставимых условиях на твердокислотном катализаторе, используя различные подходы, например, предварительную его модификацию или обработку?
16. Возможно ли получение ксилозы гидролизом непосредственно древесины березы с использованием твердых кислотных катализаторов? И, если да, то в чем преимущества вашего способа получения ксилозы из выделенного из древесины березы ксилана?
17. В реакции гидролиза целлюлозы до глюкозы в качестве катализатора был изучен Сибунит, модифицированный HNO_3 и $NaOCl$. Как эти модификаторы влияют на природу поверхностных групп и поверхностную кислотность Сибунита?

Все присланные отзывы отмечают актуальность выполненной работы, ее научную новизну и практическую значимость. Достоверность результатов ни у кого из приславших отзывы сомнений не вызвала.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован наличием широко известных публикаций и разработок в области переработки растительного сырья и катализа, что позволяет наиболее полно и

квалифицированно оценить научную и практическую ценность рассматриваемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- разработан новый экстракционно-каталитический метод фракционирования биомассы древесины березы с получением ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы и 5-гидроксиметилфурфуrolа из полисахаридов и энтеросорбентов из лигнина;
- определены условия эффективного гидролиза гемицеллюлоз древесины березы до ксилозы в присутствии твердого кислотного катализатора Amberlyst-15;
- установлено влияние природы твердых кислотных катализаторов (модифицированных Сибунит, SBA-15 и Nafion®N551PW, $B_2O_3-Al_2O_3$) на их активность в гидролизе целлюлозы березы до глюкозы и 5-гидроксиметилфурфуrolа;
- установлены состав и строение продуктов экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы физико-химическими методами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установленные автором физико-химические закономерности экстракционно-каталитического фракционирования древесины березы с получением ценных химических продуктов вносят существенный вклад в физическую химию процессов переработки возобновляемого растительного сырья.

Применительно к проблематике диссертации

эффективно использован комплекс современных физико-химических методов исследования: 2D, ^{31}P ЯМР- и ИК-спектроскопия, газовая и высокоэффективная жидкостная хроматографии, рентгеновская дифракция, электронная микроскопия.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- полученные результаты экстракционно-каталитического фракционирования древесины березы могут быть использованы в производстве востребованных химических продуктов из растительного сырья – низкосортной древесины и древесных отходов, что позволит повысить рентабельность лесоперерабатывающих предприятий и снизить загрязнение окружающей среды.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- воспроизводимость полученных экспериментальных результатов;
- согласованность данных, полученных различными физико-химическими методами исследования с использованием сертифицированного оборудования;
- использование баз данных и научных электронных библиотек: eLIBRARY.RU, Scopus, Web of Science, Google Scholar, ScienceDirect;

- обоснованность экспериментальными данными и теоретическими исследованиями основных положений и выводов диссертации.

Личный вклад соискателя состоит:

в непосредственном участии в постановке цели и задач диссертационного исследования; в планировании и проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных данных и их представлении на конференциях различного уровня, подготовке научных публикаций.

В ходе защиты диссертации критических замечаний не было. Соискатель Скрипников А.М. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы.

На заседании 8 октября 2024 года диссертационным советом сделан вывод, что диссертация Скрипникова А.М. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача, имеющая существенное значение для физической химии процессов переработки возобновляемого растительного сырья. Автором разработан новый метод экстракционно-каталитического фракционирования лигноцеллюлозной биомассы с получением ценных химических веществ, установлены физико-химические закономерности кислотной деполимеризации древесных полисахаридов в присутствии твердых кислотных катализаторов.

Диссертационный совет принял решение присудить Скрипникову Андрею Михайловичу **ученую степень кандидата химических наук.**

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: **за - 15, против - нет**, недействительных бюллетеней - **нет**.

Председатель

диссертационного совета

Ученый секретарь

диссертационного совета



Чесноков Николай Васильевич

Бурмакина Галина Вениаминовна

10 октября 2024 года