

## ОТЗЫВ

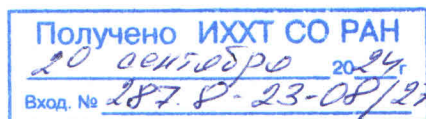
официального оппонента, к.х.н., доцента Булучевского Евгения Анятольевича на диссертационную работу Скрипникова Андрея Михайловича «Фракционирование биомассы древесины березы на ценные химические продукты с использованием экстракционных и каталитических процессов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия

**Актуальность темы.** На территории Российской Федерации находится более 20 % мировых запасов леса (по площади). При этом российская лесная промышленность характеризуется крайне низкой эффективностью – ее вклад в ВВП не превышает 3 %, а используемые технологии переработки древесины в 6-7 раз уступают мировым лидерам по выработке готовой продукции с 1 м<sup>3</sup>. Увеличение глубины переработки древесины является одной из наиболее приоритетных задач Стратегии развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года, принятой в 2021 году.

Большинство используемых в настоящее время технологий направлены на извлечение и переработку целлюлозной составляющей древесины, а такие ее компоненты, как гемицеллюлозы и лигнин, остаются в виде отходов, хотя их содержание в сырье может превышать 50 %. Фракционирование древесины с использованием сочетания экстракционных и каталитических методов позволяет значительно повысить глубину переработки, а также получить широкий набор полезных продуктов при минимальном количестве отходов. В диссертации Скрипникова А.М. предложен вариант экстракционно-каталитического метода фракционирования биомассы древесины березы с получением ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфурола и энтеросорбентов. В ходе диссертационного исследования подробно изучены закономерности протекания отдельных стадий метода – экстракционного выделения ксилана, целлюлозы и лигнина, а также кислотно-каталитической конверсии полисахаридов до ксилозы, глюкозы и 5-гидроксиметилфурфурола.

Таким образом, диссертационная работа Скрипникова А.М., посвященная установлению состава и строения востребованных химических веществ (ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфурола, этаноллигнина, энтеросорбентов), полученных новым методом экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы, является актуальным исследованием.

**Степень обоснованности научных положений.** Основные положения диссертационной работы изложены на 101 странице текста, включая 30 рисунков и 14 таблиц. Работа состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, и списка цитируемой литературы, включающего 161 источник.



По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных (Web of Science и Scopus) и рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций, результаты работы неоднократно докладывались на всероссийских научных конференциях.

Сформулированные в работе **задачи полностью решены и цель исследования достигнута. Достоверность полученных результатов** обеспечена использованием современных теоретических представлений и экспериментальных подходов, широким набором инструментальных методов исследования свойств и структуры веществ, а также подтверждается публикациями в высокорейтинговых научных изданиях. **Все научные положения и выводы, сделанные в работе, убедительно обоснованы** полученными экспериментальными данными и их интерпретацией на основе теоретических концепций и представлений, отражённых в современной научной литературе. Все научные положения и выводы в полной мере отражают наиболее важные результаты диссертационного исследования.

**Во введении** обоснованы актуальность, новизна и практическая значимость диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследования.

**Первая глава** посвящена обзору зарубежной и отечественной литературы по теме диссертационной работы. На основании проведенного анализа автор делает заключение о перспективности разработки экстракционно-каталитических методов фракционирования древесной биомассы и возможности использования твердых кислотных катализаторов для гидролиза полисахаридов.

**Во второй главе** представлена экспериментальная часть диссертационной работы – приведены сведения об используемых исходных материалах, катализаторах, реагентах, методиках каталитической переработки древесных полисахаридов и физико-химических методах исследования и анализа полученных продуктов.

**В третьей главе** изложены и обсуждены результаты фракционирования древесины березы с использованием экстракционных и каталитических процессов. Автором предложена многостадийная схема переработки древесной биомассы с экстракционным разделением на ксилан, целлюлозу и этаноллигнин и дальнейшей каталитической переработкой ксилана в ксилозу, а целлюлозы – в глюкозу и гидроксиметилфурфурол. Из этаноллигнина путем несложной обработки предлагается получать энтеросорбент. Данная схема позволяет полностью перерабатывать древесную биомассу, и может являться основой для создания безотходной технологии.



Для отдельных стадий предлагаемой схемы проварьированы параметры процессов, определены их оптимальные условия и подобраны катализаторы. Методом линейного факторного планирования определены оптимальные условия процесса экстракции целлюлозы водно-этанольным раствором – температура 190 °С и время экстракции 5,2 ч. Для стадии гидролиза ксилана проведено сравнение эффективности традиционного катализатора – серной кислоты с ионообменной смолой Amberlist 15, и показано, что последняя, хоть и требует большего времени обработки субстрата, может обеспечивать большую селективность процесса по целевому продукту – ксилозе и дает экологические преимущества.

Для стадии гидролиза целлюлозы исследована активность нескольких кислотных катализаторов, и установлено, что их активность в процессе получения глюкозы возрастает в ряду «Сибунит < Nafion®N551PW < модифицированный SBA-15», а также показана возможность многократного использования модифицированного Сибунит. Кроме того установлено, что использование боратсодержащего оксида алюминия в качестве катализатора позволяет получать в процессе гидролиза гидроксиметилфурфурол.

Для энтеросорбента, получаемого из этанолигнина, определена сорбционная емкость по модельным соединениям различной молекулярной массы, и показана, что по сорбционным характеристикам он не уступает коммерческим маркам энтеросорбентов, получаемым из близкого по составу сырья.

Продукты, полученные в результате экстракционно-каталитического фракционирования древесины березы охарактеризованы с применением современных физико-химических методов исследования – газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии, ИК-спектроскопии, 2D и 31P ЯМР-спектроскопии, гельпроникающей хроматографии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, а также проанализированы химическими методами. Показано, что по составу и свойствам они соответствуют аналогичным продуктам, получаемым традиционными методами.

**Практическая значимость** полученных в диссертационной работе результатов состоит в возможности применения предлагаемой схемы экстракционно-каталитического разделения древесной биомассы, или ее отдельных стадий, для создания новых и совершенствования существующих технологий глубокой переработки древесины, что позволит существенно повысить рентабельность и экологичность лесохимических производств.

При знакомстве с содержанием диссертационной работы возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Чем руководствовался автор диссертации, выбирая фиксированные и варьируемые параметры процесса при оптимизации условий экстракции целлюлозы водно-этанольной смесью?

2. При исследовании кислотного гидролиза полисахаридов на твердых катализаторах использовали соотношение катализатор : субстрат равное 1. Почему было выбрано именно такое соотношение? Какие рекомендации по организации процесса гидролиза на твердых катализаторах в промышленных условиях можно было бы дать, исходя из полученных результатов?

3. По результатам исследования гидролиза целлюлозы на твердых катализаторах было показано, что алюмосиликат SBA-15, модифицированный сульфат-анионами, проявляет существенно более высокую активность, чем ионообменная смола Nafion®N551PW, которая лишь немного превосходит по своей активности модифицированный окислительной обработкой Сибунит. При этом, данная ионообменная смола содержит  $-SO_3H$  группы и обладает высокой кислотностью, тогда как кислотность Сибунита обусловлена лишь наличием на его поверхности фенольных, карбоксильных и лактонных групп. Как можно объяснить наблюдаемые закономерности?

4. 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 – гидроксиметилфурфурол?

5. 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?

6. Экологические преимущества твердых катализаторов над растворенными состоят главным образом в легкости отделения катализатора от продуктов реакции. Однако, как отмечено на с. 38 диссертации, продуктовая смесь, образующаяся при гидролизе целлюлозы, содержит твердый остаток. Предполагается ли решать проблему разделения катализатора и остатка при масштабировании процесса?

7. Предлагаемая схема экстракционно-каталитического фракционирования древесины и некоторые ее отдельные стадии содержат новые технические решения, которые следовало бы обеспечить патентной защитой.

Эти замечания несколько не умаляют достоинств работы, выполненной на высоком экспериментальном уровне.

**Соответствие автореферата основным положениям диссертации.** Автореферат в полном объеме отражает основное содержание диссертационной работы.

**Заключение.** В целом, диссертация Скрипникова А.М. является законченной научно-квалификационной работой, в которой предложен новый метод экстракционно-каталитического фракционирования древесины березы, исследованы закономерности протекания его отдельных стадий, установлены состав и строение получаемых продуктов (ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфурола, этанолигнина, энтеросорбентов).

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4 Физическая химия по следующим пунктам:

п. 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции;

п. 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

По актуальности, научной новизне, достоверности результатов и выводов диссертационная работа полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 в редакции от 25.01.2024 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Скрипников Андрей Михайлович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук (02.00.04 (1.4.4) Физическая химия), доцент

Декан химического факультета

« 19 » сентября 2024 г.

  
Булучевский Евгений Анатольевич

644077, г. Омск, проспект Мира, д. 55-А

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского».

Телефон: +79136185750

Адрес электронной почты: buluchevskii@omsu.ru

Подпись Булучевского Е.А. заверяю,

Ученый секретарь ОмГУ, к.ф.н.

 Rogaleva O.S.

