

УТВЕРЖДАЮ  
Директор ИНХС РАН  
чл.-корр. РАН  
Максимов А.Л.



«20» июня 2022

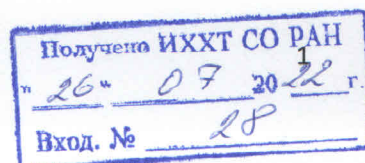
### Отзыв

**ведущей организации на диссертацию Мирошниковой Ангелины Викторовны  
«Каталитическая восстановительная деполимеризация древесных этанолигнинов  
и древесины в среде этанола» на соискание ученой степени кандидата химических  
наук по специальности 1.4.4 – физическая химия**

Решение проблемы расширения энергетической базы и защиты окружающей среды инициировало в настоящее время бурное развитие исследований, направленных на разработку эффективных подходов к превращению возобновляемого сырья в энергоносители и важные мономеры химии. К возобновляемым источникам углеводов относятся продукты ферментативного брожения биомассы, селекционированные микроводоросли с повышенным содержанием липидов, и лигнин (от лат. lignum — дерево, древесина), который представляет собой сложный трехмерный полимер, содержащийся в клетках сосудистых растений и некоторых водорослях. Задача стимулировала интерес промышленности к частичной замене ископаемого сырья возобновляемым.

Лигнин – побочный продукт деревообрабатывающей промышленности. Полимерно-шитая устойчивая молекулярная структура лигнина затрудняет его переработку. По последним данным ежегодное количество отходов лигнина составляет 150 - 200 млн. тонн. Специфика лигнина как сырья – постоянное накопление его запасов, образование техногенных месторождений, так как он почти не подвергается биохимическому окислению. В этой связи одной из важных проблем в этом направлении является разработка эффективных подходов к его переработке в энергоносители и важные химические компоненты.

Диссертация Мирошниковой Ангелины Викторовны «Каталитическая восстановительная деполимеризация древесных этанолигнинов и древесины в среде этанола» посвящена разработке подхода к каталитическому превращению полимерных



молекул лигнина древесного происхождения непосредственно в действующих процессах органосолventного разделения компонентов древесины с целью переработки лигнина и выделения целлюлозных компонентов, имеющих широкое использование в различных отраслях промышленности. Главной задачей рассматриваемой диссертации являлось восстановительная деструкция полимерных молекул выделенного лигнина, а также эффективное его превращение в предварительно обработанных древесных субстратах в моно- и олигомерные лигнолы.

Диссертация изложена на 121 страницах печатного текста, состоящего из введения, литературной части, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка цитируемой научной литературы, состоящей из 190 наименований.

Во введении автором сформулирована актуальность решаемой задачи, направленной на расширение сырьевой базы для получения энергоносителей на основе отходов лигнина в процессах переработки древесины, а также существующие проблемы, связанные с большими отходами лигнина в процессах получения целлюлозы, используемой в различных областях промышленности. В заключении представлен объективный анализ существующих трудностей и ограничений, не позволяющих осуществить эффективную переработку лигнина известными традиционными методами, связанную с высокоустойчивой полимерной структурой и сформулированы основные задачи планируемого поиска.

Основной целью исследования являлось разработка новых методов каталитической деполимеризации древесных этанолигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде этанола, изучение состава и строения полученных химических продуктов.

В обзоре литературы автором рассматриваются основные принципы современных деревообрабатывающих процессов для бумажно-целлюлозной и медицинской промышленности. Представлены основные принципы процессов выделения лигнина и общие представления о механизме его трансформации. Рассмотрены работы, в которых дается анализ структуры трехмерного рентгеноаморфного полимера, в котором ароматические звенья кросс-конденсированы в полимерную молекулу с различными типами связей между строительными блоками монолигнолов:  $\beta$ -O-4', углерод-углеродные 5-5,  $\beta$ -5, 4-O-5,  $\beta$ -1, дибензодиоксицин и  $\beta$ - $\beta$  связи. На основании особенностей структуры делается вывод, что наиболее вероятным направлением в переработке лигнина является восстановительная деоксигенация эфирных связей в полимере. Также обоснован вывод, что

для эффективной каталитической переработки наиболее подходит органосолVENTный процесс его выделения в жидкую фазу в среде сверхкритического этанола. Процесс фрагментации лигнина также усиливается путем его щелочной или кислотной активации. При этом важной особенностью является то, что строение лигнина характеризуется различием в зависимости от природы источника и трансформируется при предварительной активации.

В экспериментальной части достаточно подробно описаны методы проведения экспериментов, способы приготовления каталитических систем, изучение структурных особенностей твердых объектов и состава продуктов превращения. Выбранные и используемые автором методы являются современными и дают максимально возможные сведения о строении и кислотно-основных свойствах поверхности исходного лигнина, групповом составе получаемых продуктов и формируемых твердых продуктов вторичной конденсации.

Несмотря на более экономичный процесс пиролиза, низкая селективность пиролиза ограничивает его применение в производстве специфических химикатов. Кроме того, жесткие условия и короткое время реакции также вызывают трудности в разделении продуктов и ограничивают исследования механизма пиролиза. Автор принимает ранее установленный факт, что ключевую роль в терморазложении лигнинов, кроме растворителя также играет катализатор. Использование катализаторов позволяет интенсифицировать деструкцию лигнина и увеличить выход жидких продуктов. На основании рассмотрения широкого ряда ранее используемых каталитических систем в переработке лигнина, автор приходит к выводу о перспективности реализации процесса в режиме восстановительного каталитического фракционирования. При этом каталитические системы должны обладать кислотными свойствами, препятствующими повторной конденсации образуемых продуктов разложения.

В первой части работы рассматриваются результаты по термическому разложению лигнина, выделенного из сосны и осины, проводимому при повышенной температуре в сверхкритическом этаноле. Методом термогравиметрии установлено, что термическое разложение этаноллигнина сосны протекает в одну стадию, которая проявляется на дифференциальной кривой потери массы в виде интенсивного пика с максимумом при 403,7°С, для этаноллигнина осины наблюдается перегиб при 300 °С и интенсивный пик с максимумом при 390 °С. Изучено влияние температуры и найдено, что повышение температуры выше оптимальной приводит к повышению газообразования, а также в ряде

случаев к увеличению выхода твердого остаточного продукта, получаемого в результате вторичной конденсации. Методом ГХ-МС в бензолрастворимых продуктах было идентифицировано более 80 индивидуальных соединений, принадлежащих к различным классам органических веществ. В составе фенольных продуктов преобладают сирингол и гомосиреневый альдегид. Максимальное их количество обнаружено в жидких продуктах, полученных деполимеризацией лигнина при 300 °С - 10,7 и 17,4%, при 350 °С - 11,3 и 15,0%, соответственно. Гваякол образуется в меньших количествах и максимальное его содержание (3,8%) обнаружено в жидких продуктах, полученных деполимеризацией этанолигнина при температуре 350 °С. При этом установлено, что в зависимости от природы используемого лигнина (хвойной или лиственной древесины), жидкие продукты различаются по составу мономерных компонентов. Наличие эфиров в продуктах превращения органосольвентных лигнинов, как отмечалось в ряде работ, объясняется протеканием реакций этерификации спиртами продуктов деполимеризации лигнинов.

При переходе к каталитической деструкции лигнина автором используются твердые кислотные полифункциональные борсодержащие катализаторы  $B_2O_3-Al_2O_3$  и  $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$ . Установлено, что в присутствии используемых каталитических увеличивается выход (в 3,4-3,6 раз) продуктов выкипающих во фракции до 180°С. Установлено, что использование катализаторов на основе оксида алюминия, модифицированного оксидами бора в процессе термопревращения этанолигнина увеличивается содержание в этанолрастворимых жидких продуктах метоксифенолов в 1,4-1,7 раза. Максимальный выход метоксифенолов получен в присутствии катализатора  $B_2O_3-Al_2O_3$ . При использовании полиметаллических систем  $NiCu/SiO_2$  и  $NiCuMo/SiO_2$  был найден, температурный интервал, при котором в присутствии  $NiCuMo/SiO_2$  выход жидких продуктов увеличивается до 78 мас.% по сравнению с некаталитическим процессом. Модификация этой системы Мо-содержащим компонентом привела к возрастанию выхода жидких продуктов до 83%. При температуре процесса 350 °С в присутствии  $NiCuMo/SiO_2$  с содержанием Мо 8,8 мас.%, этанолигнин сосны практически полностью превращается в жидкие и газообразные продукты, выход твердых продуктов не превышает 1 мас.%. При этом изучение состава продуктов реакции показало, что в жидком продукте содержатся, главным образом, моно- и бициклические алкилзамещенные структуры типа гваяколов, производных фенола, катехинов и алкилпроизводных бензола.

Наиболее высокую активность продемонстрировали катализаторы  $Pt/ZrO_2$  и  $Ru/углерод$ , в которых носители были предварительно обработаны кислотами. В работе

было продемонстрировано преимущество восстановительной среды превращения. При этом восстановление продуктов реакции эффективно протекает не только при использовании водородной атмосферы, но также и органических доноров водорода, таких как сам растворитель – этанол, но также и муравьиная кислота. Конверсия в оптимальном температурном интервале достигает 92%.

Большой интерес представляют исследования по каталитическому фракционированию древесины осины и лиственницы в среде этанола. В этой части работы рассматриваются возможные превращения основных компонентов древесины: лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы. Оценивая состав твердого остатка, автором показано, что превращению этанольных смесей древесины, подвергаются главным образом, гемицеллюлоза и лигнин. Использование катализатора Ru/углерод в процессе термического превращения древесины лиственницы при 250 °С привело к увеличению конверсии всех основных компонентов древесины. Одновременно возрос выход жидких, водорастворимых, а также газообразных продуктов. Выход твердого остатка снизился на 15 мас.%, по сравнению с экспериментом без катализатора. Основными этанол-растворимыми продуктами превращения лигнина, содержащегося в древесине лиственницы и осины, являются мономерные метоксифенолы – производные гваякола (метилгваякол, этилгваякол, пропилгваякол и пропенилгваякол) и димеры метоксифенолов, присутствуют также бензол и фенол. Также было найдено эффективное воздействие муравьиной кислоты в процессе гидрирования в качестве донора водорода. В ее присутствии были получены высокие значения конверсий лигнина (61,4 мас.%) и целлюлозы (69,1 мас.%), что примерно в 1,5 раза выше, чем при гидрировании водородом. При этом было найдено, что одновременно с деполимеризацией компонентов древесины превращению также подвергается и этанол, и органический донор водорода. Было установлено, что в составе жидких продуктов гидрирования древесины лиственницы преобладают мономерные метоксифенолы, основными из них являются пропилгваякол, пропенилгваякол и этилгваякол. Результаты, полученные в этой части работы, указывают, что эффективное восстановительное фракционирование древесины лиственницы может быть осуществлено в среде этанола в присутствии рутениевого катализатора как в присутствии водорода, так и с использованием муравьиной кислоты в качестве донора водорода.

В работе представлен новый вариант фракционирования биомассы березы с высоким содержанием гемицеллюлозы, основанный на интеграции процессов удаления гемицеллюлоз и последующего каталитического гидрирования лигноцеллюлозы. По

сравнению с некаталитическим процессом катализатор повышает выход жидких продуктов с 48,0 до 52,0 мас.% для древесины после щелочной обработки и с 42,0 до 47,5 мас.% для древесины после кислотной обработки. Выход твердого продукта снижается с 44,5 до 41,6 мас.% для древесины после щелочной обработки и с 58,0 до 49,0 мас.% для древесины после обработки кислотой (табл. 30).

Таким образом, в настоящей диссертации разработаны новые подходы к весьма эффективной восстановительной переработке этаноллигнина и исходной древесины наиболее распространенных пород. Разработанные методы деполимеризации обладают научной новизной и практической значимостью и нацелены на получение углеводородных продуктов из доступного возобновляемого сырьевого источника.

К работе есть вопросы.

- Выбор практически всех каталитических систем опирается на ранее полученные результаты, на которые автор ссылается. Автору следовало более четко сформулировать научную новизну этапов работы, которая безусловно присутствует на каждом этапе проведенных исследований.
- Данные по газообразованию в присутствии Pt/ZrO<sub>2</sub> катализатора в тексте (стр.65-66) отличаются от данных представленных в таблице 18. Нужно пояснить в чем различие: в условиях процесса либо в сырьевом субстрате.
- На рис. 43 не проставлены цифры, указывающие к какому образцу относится дифрактограмма.
- Работа изложена в хорошем стиле, однако по тексту есть опечатки, в обзоре литературы на стр. 33 дважды повторяется один и тот же абзац.
- Использование растворимых органических доноров водорода в превращении устойчивых сырьевых источников используется очень давно и применялось еще в разработке процессов превращения органической массы угля в компоненты топлив. На этом основаны процессы переработки угольного сырья. Об этом следовало хотя бы упомянуть.
- В последнее время опубликованы работы, в которых показано, что выделенный лигнин древесного происхождения может быть эффективно использован в качестве сырья для селективного получения водородсодержащего газа. Предложен также способ исчерпывающего превращения лигнина, когда 60% его органической массы превращается в синтез-газ, а из остатка разработан способ получения однородно-пористого материала, обладающего высокой хемосорбционной активностью по

отношению к кислородсодержащей органике и живым микроорганизмам. В обзоре литературы следовало бы сослаться на эти работы как на альтернативный метод получения энергоносителей.

- При анализе деполимеризации основных компонентов древесины в работе представлены, главным образом, их выход в относительных процентах. Результаты по выходу продуктов в массовых процентах представлены при оптимальных условиях в тексте. Следовало бы дать результаты в таблицах по выходу жидких продуктов в массовых процентах при различных условиях переработки, чтобы получить более полное представление об эффективности рассматриваемого подхода.

Указанные замечания ни в коей мере не снижают ценность проведенной работы и полученных результатов.

Диссертация апробирована на авторитетных научных форумах, ее результаты опубликованы в 9 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах.

Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Автореферат полностью соответствует основным положениям диссертации и отражает ее содержание.

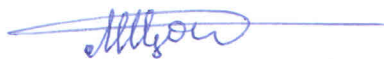
По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия

### **Заключение**

Диссертационное исследование Мирошниковой Ангелины Викторовны на тему «Каталитическая восстановительная деполимеризация древесных этаноллигнинов и древесины в среде этанола», представленное к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия, по объему выполненной работы, научному уровню, актуальности, научной новизне и значимости результатов представляет собой завершённую научно-квалификационную работу и полностью отвечает требованиям ВАК РФ (п. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21.04.2016 г № 335), а ее автор – Мирошникова Ангелина Викторовна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Отзыв ведущей организации на диссертацию Мирошниковой Ангелины Викторовны подготовил заведующий лабораторией Каталитических нанотехнологий доктор

химических наук по специальности 02.00.13 - нефтехимия, профессор Цодиков Марк Вениаминович.



Работа рассмотрена и обсуждена на заседании секции «Нефтехимия, кинетика и катализ» Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук 19 июля 2022г., протокол №3, отзыв одобрен в качестве отзыва ведущей организации.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29.

Тел.: +8 (495) 955-42-01

e-mail: tsodikov@ips.ac.ru

Подпись М.В. Цодикова заверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН  
д.х.н., доц. Ю.В. Костина



20 июля 2022 г