

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., проф. Долуды Валентина Юрьевича на диссертацию Мирошниковой Ангелины Викторовны "КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ ЭТАНОЛЛИГНИНОВ И ДРЕВИСИНЫ В СРЕДЕ ЭТАНОЛА", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.1.4 – физическая химия

Переработка лигнина биовозобновляемого сырья является сложной и многогранной задачей современной химии, включающей в себя решение вопросов как фундаментального, так и прикладного характера, что в свою очередь требует глубокого понимания физико-химических характеристик как самого лигнина, так возможных методов его химического превращения. На сегодняшний день известно несколько основных способов утилизации лигнина включая: пиролиз, терморазложение, гидрирование, каталитическое фракционирование. При этом именно восстановительное каталитическое фракционирование биомассы является одним из наиболее перспективных процессов переработки лигнина, что обусловлено как достаточно низкой температурой проведения процесса, так и высоким выходом целевых продуктов. При этом, несмотря на широко проводимые исследования этих процессов в течение последних лет существует значительное количество недостаточно полно изученных физико-химических и технологических аспектов.

Вышеуказанное обуславливает актуальность проведенных исследований. Диссертационное исследование Мирошниковой Ангелины Викторовны находится в тренде современных тенденций в этой области и заключается в разработке физико-химических научных основ получения деполимеризации древесных этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде этанола, изучение состава и строения полученных химических продуктов. Основной задачей является разработка новых методов каталитической

деполимеризации древесных этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород. Для выполнения поставленной цели были успешно решены задачи аналитического, теоретического и прикладного планов: определены оптимальные условия осуществления термических превращений этаноллигнинов хвойных и лиственных пород деревьев; установлено влияние твердых кислотных и бифункциональных катализаторов на выход продуктов каталитических превращений этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород; исследовано влияние бифункциональных Ni, Ru, Pt - содержащих катализаторов на выход продуктов гидрирования этаноллигнинов; изучен состав и строение продуктов термических и каталитических превращений древесных этаноллигнинов.

Научная новизна выполненного исследования заключается в установлении новых данных об особенностях протекания трансформации лигнина в среде этанола. Также разработан новый метод фракционирования биомассы древесины березы на ксилан, метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу, основанный на интеграции процессов щелочной экстракции ксилана из древесины и гидрирования водородом лигноцеллюлозного продукта в среде этанола.

Работа построена традиционным образом, состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Текст изложен на 121 странице, включает 45 рисунков и 35 таблиц, список литературы содержит 190 наименований использованных источников.

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

В первой главе «Литературная часть», проведен глубокий анализ источников информации по рассматриваемой проблеме. Проведенный обзор достаточно широк (190 источников), и он доказывает необходимость комплексного подхода к изучению теоретических и практических аспектов переработки лигнина.

Во второй главе работы «Экспериментальная часть» приведены основные методы и методики проводимых исследований, включая методики получения, модификации и трансформации исследуемых лигнинов.

Третья глава «Результаты и обсуждения» содержит основные результаты проделанной работы, в ходе выполнения которой изучены термические превращения этаноллигнинов в среде этанола, выделенных из древесины сосны и осины, также изучен состав образующихся продуктов, а наиболее высокие выходы жидких продуктов достигнуты при термопревращении этаноллигнинов сосны (60,0 мас.%) и осины (42,7 мас.%) при температуре 300 °С. Показано, что применение катализаторов увеличивает в 1,4-1,7 раза содержание метоксифенолов в жидких продуктах термопревращения этаноллигнина сосны, в составе жидких продуктов преобладает 4-этилгваякол и 4-пропилгваякол. При этом наиболее высокое содержание мономерных соединений наблюдается при использовании катализатора $B_2O_3-Al_2O_3$. Использование бифункциональных катализаторов в процессах гидрирования этаноллигнинов способствует повышению выхода жидких и мономерных продуктов. При этом катализатор $NiCuMo/SiO_2$ способствует образованию жидких продуктов с наименьшей молекулярной массой.

В выводах приведены наиболее значимые результаты, а также подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских конференциях. По результатам исследований опубликовано 19 печатных работ, в том числе 9 в изданиях, рекомендованных ВАК. Содержание опубликованных работ в полной мере отражает сущность проведенных исследований. Результаты проделанной работы в полной мере отражены в автореферате.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

Вопросы по содержанию диссертации и автореферата:

- 1) На страницах 35, 36 диссертации приведены таблицы 3 и 4, в которых приведены физико-химические характеристики используемых

катализаторов, включая средний размер пор. В связи с чем возникает вопрос, каким образом были получены значения среднего диаметра пор?

- 2) На странице 77 диссертации приводится следующее утверждение «В присутствии рутениевого катализатора выход газообразных продуктов резко возрос до 116,5 мас.%». В связи с чем возникает вопрос о точности расчетов и ошибках проведенных экспериментов?
- 3) Как влияет использование муравьиной кислоты на стабильность исследуемых каталитических систем?
- 4) Можно ли на основе полученных данных предложить схему химических превращений как для некаталитической, так и для каталитической трансформации лигнина?
- 5) Почему основной фокус диссертационной работы был сосредоточен на гетерогенных катализаторах, возможно использование гомогенных катализаторов способствовало бы еще большему повышению эффективности процесса гидрирования лигнина?
- 6) Возможно ли отделение используемых катализаторов от биомассы лигнина и их многократное использование?

Замечания по содержанию диссертации и автореферата:

- 1) На странице 16 диссертации автор подчеркивает, что среди недостатков использования метанола по сравнению с этанолом является гораздо большая вязкость метанола. В связи с чем хочется отметить, как динамическая, так и кинематическая вязкости метанола больше соответствующих вязкостей этанола на 15-30% в зависимости от температуры.
- 2) На странице 25 диссертации автор приводит спорное утверждение о влиянии давления водорода на увеличение боковой цепи «Более высокое давление водорода также повлияло на насыщение боковой цепи и еще больше увеличило их длину».

- 3) На странице 43 диссертации приведена неполная методика анализа газообразных продуктов на хроматографе Кристалл 2000М.
- 4) На страницах 43 и 44 приведена методика определения молекулярных масс лигнинов и продуктов реакции методом гелепроникающей хроматографии, при этом в качестве стандартов молекулярных масс использовался полистирол. Обычно анализ молекулярных масс проводят с использованием схожих по строению полимерных соединений.
- 5) На странице 103 диссертации приводится утверждение – «Ксилоза применяется в качестве заменителя лимонной кислоты, в микробиологической промышленности для получения ксилита и фурфурола [190]». При этом необходимо отметить, что ксилоза не может быть использована в качестве заменителя лимонной кислоты, при этом в работе [190] нет примеров такого использования, а лимонная кислота применяется как сшивающий агент для получения антимикробных пленок.
- 6) Представленные на страницах 6-7 автореферата физико-химические характеристики катализаторов следовало бы вставить в виде таблицы.

В тексте автореферата и диссертации имеются орфографические и стилистические ошибки. Указанные замечания носят дискуссионный характер, не затрагивают существа работы и основных выводов.

По актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация Мирошниковой А.В. является научно-квалификационной работой и соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 года № 842). Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия по п. 5 «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях», по п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов». В ходе выполнения диссертационной работы автором

решена важная научная задача по разработке физико-химических основ переработки лигнина с получением ценных продуктов. Таким образом, диссертант Мирошникова Ангелина Викторовна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», д.х.н., специальность 02.00.15 – «Кинетика и катализ», e-mail: doludav@science.tver.ru, science@science.tver.ru, тел: +7(4822) 78-93-

Валентин
Юрьевич
Долуда

29 августа 2022

17

170026, г. Тверь, Наб. А Никитина 22, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», тел: +7(4822) 78-63-35, +7(4822) 78-69-71, <http://www.tstu.tver.ru/>, common@tstu.tver.ru, ac.tstu.tver@mail.ru

Подпись Долуды Валентина Юрьевича заверяю, Ученый секретарь Ученого Совета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет»

30 августа 2022



д.т.н., проф. Болотов
Александр Николаевич