

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Мирошниковой
Ангелины Викторовны** “Каталитическая восстановительная
деполимеризация древесных этаноллигнинов и древесины в среде этанола”,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4 – физическая химия

В настоящее время глобальной мировой тенденцией в области фундаментальных исследований является развитие методов переработки растительного сырья для создания новых технологий, направленных на получение ценных химических продуктов, энергии и т.п. Высокую актуальность данной области исследований придают постепенное истощение высококачественных традиционных источников сырья, таких как нефть и газ, а также связанное с традиционными технологиями значительное антропогенное воздействие на окружающую среду. Лигноцеллюлозная биомасса состоит из трех основных компонентов: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. В то время как задачи по выделению и переработке целлюлозы и гемицеллюлоз достаточно успешно решаются и внедряются, существенной проблемой остается выделение и переработка лигнина. Его сложная высокомолекулярная структура существенно препятствует его переработке. В настоящее время лигнин практически не вовлекается в технологические цепочки по переработке и в значительном количестве накапливается в виде отходов.

Именно решению проблем, связанных с получением низкомолекулярных растворимых лигнинов и продуктов на их основе, перспективных для дальнейшей переработки, а также создание комплексных подходов к переработке лигноцеллюлозной биомассы с получением ценных продуктов из всех основных компонентов посвящена диссертационная работа Мирошниковой А.В.

Диссертация изложена на 121 странице и состоит из введения (5 стр.), трех

глав: литературного обзора (25 стр.), экспериментальной части (9 стр.), обсуждения результатов (1 глава, 59 стр.), выводов, списка литературы, включающего 190 наименований.

В литературном обзоре, включающем 4 части, описаны состав и строение лигнинов, обсуждены существующие методы выделения лигнинов из лигноцеллюлозного сырья, приводится обзор литературных данных по термическим превращениям лигнинов и восстановительному каталитическому фракционированию биомассы. При написании литературного обзора использовано 130 источников.

Экспериментальная часть диссертации (Глава 2) написана достаточно подробно и дает представление об использованных методах проведения исследований, анализа реакционных смесей. Описаны характеристики катализаторов, использованных в работе, приведена методика выделения органосольVENTных лигнинов, описаны методики изучения термических превращений лигнинов и древесины, описаны способы предобработки древесины. Подробно изложены химические и физико-химические методы анализа состава и строения лигнинов, древесины и продуктов их термический превращений. Описаны использованные в работе методики химического анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, хромато-масс-спектрометрии, газовой хроматографии, гель-проникающей хроматографии, рентгенофазового анализа.

Основное содержание диссертации изложено в главе 3. Данный раздел посвящен термическим и термическим каталитическим превращениям этаноллигнинов, восстановительному каталитическому фракционированию этаноллигнинов и лигнин-содержащей древесины. Исследованы превращения лигнинов широкого ряда древесных пород, а именно: сосны, осины, лиственницы, пихты, березы. Предложены способы прямого каталитического восстановительного фракционирования лигнин-содержащей древесины лиственницы и осины. Предложен малоотходный способ комплексной переработки древесины березы с получением таких ценных продуктов как

микрористаллическая целлюлоза, ксилоза, ксилан и продукты на основе фенолов.

Из конкретных результатов работы необходимо отметить следующие:

1. Определен оптимальный температурный режим термической переработки этаноллигнинов, выделенных при фракционировании древесины сосны и осины.

2. Предложен способ двукратного увеличения выхода жидких продуктов при каталитическом превращении этаноллигнинов сосны, пихты и осины при использовании каталитических подходов к процессу.

3. Показана возможность получения жидких продуктов с выходом до 90 мас.% при восстановительной каталитической переработке этаноллигнинов пихты и осины.

4. Установлено влияние катализаторов и природы восстановителя на процесс восстановительного каталитического фракционирования лигнинсодержащей древесины осины и лиственницы. Показана возможность получения жидких продуктов с выходом до 58,7 мас.%, содержащих до 73 отн.% метоксифенолов.

5. Предложен новый метод фракционирования древесины березы с получением таких ценных продуктов как микрористаллическая целлюлоза, ксилан или ксилоза, производные лигнина замещенные метоксифенолы.

Практическая значимость диссертационной работы

Разработанные автором методы каталитической термической деполимеризации лигнинов, восстановительного каталитического фракционирования лигнинсодержащей древесины различных пород, а также предложенный метод переработки лигнин-содержащей древесины березы с получением набора ценных продуктов (ксилан, ксилоза, микрористаллическая целлюлоза, растворимые низкомолекулярные лигнины и метоксифенолы) позволит вовлечь в переработку с получением ценных продуктов широкий ряд отходов целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей отраслей промышленности.

Поводов для принципиальной критики работа А.В. Мирошниковой не вызывает. По содержанию диссертации и автореферата возникли следующие вопросы и замечания для обсуждения на заседании диссертационного совета.

- 1) В работе отмечена высокая актуальность работы в области развития каталитических методов переработки органосольвентных лигнинов с точки зрения их состава (отсутствие серы) и более высокой реакционной способности. Какова актуальность данной темы с точки зрения возможности получения ценных химических продуктов в виде индивидуальных соединений или групп ценных продуктов для их дальнейшего применения?
- 2) В заключении к литературному обзору автор отмечает высокую актуальность исследований, посвященных термическим превращениям органосольвентных лигнинов и восстановительному каталитическому фракционированию в органических растворителях. В чем автор видит конкретные научные проблемы в своей области исследований?
- 3) Чем автор аргументирует выбор использованных в работе каталитических систем, в отношении к переработке лигнинов или восстановительного фракционирования древесины? Например, почему автор видит для исследуемого процесса перспективными катализаторы, эффективные в нефтепереработки (стр. 54)? Описаны ли такие катализаторы ранее, в литературе, для исследуемых процессов?
- 4) В первой задаче автор ставит целью определить оптимальные условия термических превращений этаноллигнинов сосны и осины в среде сверхкритического этанола. В разделе 3.1 Главы 3 подробно изучено влияние температуры на процесс. Проводилось ли автором исследование влияния других параметров процесса, например соотношения лигнина к объему этанола? Использовался ли катализатор при проведении термопревращений органосольвентных лигнинов?
- 5) Из текста Главы 2 (экспериментальной части) и раздела 3.1 Главы 3 осталось не совсем понятным, что автор имеет виду под "жидкими", "этанолрастворимыми" и "жидкими этанолрастворимыми" продуктами. Как

определяли их количество? На стр. 51 упоминаются "бензолрастворимые продукты", как их получали, идентифицировали, определяли количество? В разделе 3.2 появляется упоминание "жидких" и "жидких легкокипящих" продуктов, какие продукты к какой группе относятся? Как их идентифицировали, определяли?

6) На стр. 48 диссертации обнаружено несоответствие текста и данных рисунка 15 о выходе газообразных продуктов. В частности указано, что "Максимальный выход ... газообразных продуктов (74 мас.%)... получены при температуре 300 °С", а на рисунке приведены данные о ~32 мас.% выхода газообразных продуктов при этой температуре. Кроме того, согласно рисунка 15, максимальный выход газообразных продуктов наблюдается при 350 °С. В таблице 8 указан мас.% выхода газообразных продуктов, не превышающий 10 мас.%.

7) В работе упоминается, что "При повторном использовании катализаторов после его регенерации существенного снижения выхода жидких продуктов из лигнина не наблюдается" (стр. 56 абзац 2). В скольких циклах реакции проведено такое исследование? Как проводили регенерацию катализаторов?

8) Какие катализаторы, по мнению автора, более перспективны для переработки этаноллигнинов сосны, на основе оксида алюминия или кремния? Интересно сравнить эффективность катализаторов гидрирования хвойных и лиственных пород на примере лиственницы и осины в близких условиях.

9) В разделе 3.3 Главы 3 отсутствуют данные по характеристике этаноллигнинов пихты и лиственницы, аналогично разделу 3.1.

10) Как именно, по мнению автора, муравьиная кислота, ее концентрация и процесс ее разложения влияют на изменение степени конверсии лигнина и целлюлозы (стр. 78).

11) В качестве общего замечания, хотелось бы отметить отсутствие подробных условий в названиях и подписях к таблицам и рисункам. В

разных разделах данные по выходам и количеству идентифицированных продуктов приводятся в мас.% или относительных %. Это затрудняет ознакомление с работой и сравнение полученных результатов. В экспериментальной части отсутствуют данные о времени проведения процессов превращения этаноллигнинов, восстановительного фракционирования древесины.

Некоторые опечатки и неточности:

Несогласованный текст первой задачи: "Определить оптимальные условия осуществления ... превращений ... на выход жидких, твердых и газообразных продуктов".

Указанные вопросы и замечания не снижают положительного впечатления от представленной А.В. Мирошниковой работы.

Автореферат соответствует содержанию диссертации, хорошо иллюстрирован и содержит большой фактический материал.

По материалам диссертационной работы опубликовано девять статей в рекомендованных ВАК РФ изданиях. Результаты работы были представлены на 10 конференциях различного уровня. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований, что демонстрирует высокую значимость, актуальность и качество проведенных исследований и указывает на положительную оценку работы экспертами фондов.

Оценивая диссертационную работу Мирошниковой А.В. в целом, можно констатировать, что диссертантом выполнено качественное и актуальное исследование, подтверждающее квалификацию соискателя. Проведенная соискателем работа открывает новые возможности для вовлечения наиболее трудно перерабатываемого компонента лигноцеллюлозной биомассы, а именно лигнина, в циклы промышленного производства и безотходной переработки сырья. Исследование имеет большое значение для фундаментального развития физической химии и каталитических методов переработки возобновляемого растительного сырья. Представленная к

защите работа по актуальности, научной новизне, практической значимости и уровню исполнения является законченной научно-квалификационной работой и полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», постановление № 842 от 24.09.2013 г.). В работе разработаны новые подходы к растворению и деполимеризации лигнинов лигноцеллюлозной биомассы для их последующей переработки в ценные химические продукты, разработаны основы технологии переработки лигноцеллюлозной биомассы березы с получением ксилана, микрокристаллической целлюлозы и низкомолекулярных лигнинов в качестве индивидуальных ценных продуктов. Решенные автором задачи являются актуальными для научно-технологического развития России.

Диссертация соответствует специальности 1.4.4 – физическая химия, а диссертант Мирошникова Ангелина Викторовна достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Громов Николай Владимирович
кандидат химических наук по специальности 02.00.15 - Кинетика и катализ
старший научный сотрудник Отдела нетрадиционных каталитических
процессов ИК СО РАН

Федеральный исследовательский центр "Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук" (Институт катализа СО
РАН, ИК СО РАН),
630090, г. Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 5.
Телефон: (383) 3269591
e-mail: gromov@catalysis.ru

14 сентября 2022 г.

Подпись к.х.н., с.н.с. Н.В. Громова удостоверяю

ученый секретарь ИК СО РАН, к.х.н.



Казаков М.О.