

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Мирошниковой Ангелины Викторовны** на тему «Каталитическая восстановительная деполимеризация древесных этаноллигнинов и древесины в среде этанола», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Диссертационная работа Мирошниковой А.В. выполнена на актуальную тему и представляет собой очередной этап в цикле фундаментальных научных исследований, связанных с переработкой возобновляемого растительного сырья. Она посвящена разработке новых методов каталитической деполимеризации древесных этаноллигнинов и древесных хвойных и лиственных пород в среде этанола с получением ценных химических продуктов.

После обобщения известных литературных данных автором успешно выполнен большой экспериментальный объём работы по оптимизации процессов превращения этаноллигнинов хвойных и лиственных пород в среде этанола в целевой продукт в автоклавном реакторе без и в присутствии гетерогенных катализаторов.

Разработан новый метод фракционирования биомассы древесины березы на ксилан, замещенные метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу, основанный на интеграции процессов щелочной экстракции ксилана из древесины и гидрирования водородом лигноцеллюлозного продукта в среде этанола в присутствии катализатора Ru/углерод.

В ходе выполнения работы по анализу продуктов превращений лигнина, а также анализ и определение характеристик твердых продуктов гидрирования древесины березы осуществлялось с привлечением современных физико-химических методов анализа – ГХ-МС, ГХ, ГПХ, ИКС, РФА и др.

Наряду с научной значимостью, практическая ценность и востребованность полученных результатов выполненной работы, несомненна. Разработанные методы каталитической деполимеризации лигнинов в среде этанола могут быть использованы для утилизации лигнина и древесных отходов с получением практически важных продуктов.

Материал диссертации достаточно полно опубликован, в том числе в журналах, входящих в перечень ВАК, и прошел успешную апробацию на конференциях различного уровня.

Сделанные выводы по диссертации соответствуют экспериментальному материалу и поставленной цели работы. Степень обоснованности научных положений и выводов диссертации не вызывает сомнения. Вместе с тем, по работе и содержанию автореферата возникли следующие вопросы:

Получено ИХХТ СО РАН
06 сентября 2022
Вход. № 2878 - 23-08/30

1. Какое количество катализаторов добавлялось в автоклав или какое было соотношение сырья/катализатор?

2. Чем обусловлен выбор совершенно разных по химическому составу и свойствам катализаторов для процесса превращения лигнинов?

3. В чём заключается влияние природы бифункциональных катализаторов на механизм превращения основных компонентов изучаемых объектов (вывод 4)?

Отмеченные замечания не снижают общего положительного впечатления от этой интересной диссертационной работы и ценности полученных результатов.

На основании вышеизложенного можно заключить, что рассматриваемая диссертационная работа представляет собой завершённый научно-квалификационный труд, соответствующий требованиям ВАК – п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013, в редакции от 21.04.2016 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор, Мирошникова Ангелина Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Восмериков Александр Владимирович
634055, г. Томск, пр. Академический, д. 4
тел. сл. (3822)491-021; e-mail: pika@ipc.tsc.ru

Восмериков А.В.

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН)
Исполняющий обязанности директора, главный научный сотрудник лаборатории
каталитической переработки легких углеводородов
Доктор химических наук (специальность 02.00.13. Нефтехимия)
Профессор (специальность 02.00.13. Нефтехимия)

Дата составления отзыва: 02.09.2022 г.

«Подпись Восмерикова Александра Владимировича заверяю».

Ученый секретарь ИХН СО РАН,
кандидат химических наук



Степанов А.А.

Отзыв

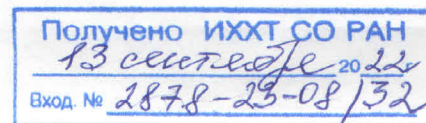
На автореферат диссертации Мирошниковой Ангилины Викторовны «Каталитическая восстановительная деполимеризация древесных этаноллигнинов и древесины в среде этанола», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Диссертация А.В.Мирошниковой выполнена в чрезвычайно актуальной области комплексной переработки древесной биомассы с получением востребованных жидких и газообразных продуктов деполимеризации и восстановления. В работе для этого использовали каталитическую деполимеризацию в среде этанола в присутствии полифункциональных катализаторов на основе благородных и неблагородных металлов. В качестве исходного сырья автор применяла древесную биомассу разных сортов, преимущественно распространенных деревьев - березы и сосны. Каталитические системы на основе рутения, платины, никеля, нанесенные на оксидные и углеродные носители и модифицированные промоторами (бораты, медь, молибден), в основном были разработаны ранее для других процессов, однако их впервые применили в целевых процессах каталитической деполимеризации, и они проявили неплохие каталитические свойства. Это позволило автору повысить выходы более ценных продуктов (легкие углеводороды, мономерные производные пропилфенолов, жидкие продукты). Выявлены оптимальные доноры восстановители в разрабатываемых процессах и особенности их действия в случае переработки древесины хвойных и лиственных пород. На основании полученных результатов в работе разработан новый комплексный способ переработки биомассы путем ее фракционирования на ксилан, замещенные метоксифенолы и ценную микрокристаллическую целлюлозу.

Работа выполнена на современном научном уровне. Особенно хочется отметить подробный и достоверный анализ газообразных, жидких и твердых продуктов переработки этаноллигнина и биомассы. В результате проведено надежное сравнение каталитических свойств применяемых систем и выявлены хорошие каталитические свойства катализаторов, не содержащих благородных металлов, что имеет важное практическое значение.

Тем не менее, по содержанию автореферата можно сделать некоторые замечания.

1. В автореферате не приведены данные о статистической обработке результатов, например, о количестве проведенных опытов на воспроизводимость. При переработке биомассы, состав которой варьируется от партии к партии, это имеет важное значение. При отсутствии этих данных неясно, например, насколько значимо различие между значениями конверсии гемицеллюлоз и лигнина, приведенными на рис. 7а, без катализатора и в присутствии рутениевого катализатора.
2. Недостаточно подробно в автореферате на с. 7 описан каталитический эксперимент (масштаб процессов).
3. Имеются опечатки (например, *Betula bendula* вместо *pendula* на с. 6).



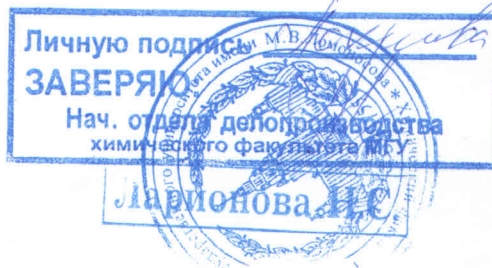
Указанные ошибки не снижают общего отличного впечатления от проведенной работы и автореферата.

По своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов проведенные исследования соответствуют требованиям п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в действующей редакции), а ее автор, Мирошникова Ангелина Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук, доцент,
Профессор кафедры физической химии
Химического факультета ФГБОУ ВО Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова

 Локтева Екатерина Сергеевна

119991 Москва, Ленинские горы 1, строение 3
Телефон +74959393337, факс +74959394575
e-mail LES@kge.msu.ru



ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Мирошниковой Ангелины Викторовны**

«Каталитическая восстановительная деполимеризация древесных этаноллигнинов и древесины в среде этанола»

Проблемы, связанные с эффективной переработкой возобновляемого природного сырья, выводят на первый план исследования, направленные на переработку древесной биомассы в ценные химические продукты и жидкие топлива. К таким исследованиям относится диссертация Мирошниковой А.В., актуальность которой не вызывает сомнений как с научной, так и с технической стороны.

Новизна полученных результатов несомненна, поскольку в результате проведенных исследований значительного количества бифункциональных катализаторов в процессах переработки биомассы различного происхождения (из различного сырья) установлен ряд закономерностей при термокаталитических превращениях, влияющих на выходы основных жидких и газообразных продуктов при переработке древесины по сравнению с термической переработкой.

Практическое значение полученных результатов состоит в новом подходе - каталитической деполимеризации лигнинов, который может быть использован при переработке древесины и ее отходов.

При ознакомлении с результатами работы, изложенными в автореферате, возникли некоторые вопросы и замечания:

1. Отсутствуют данные о количественных показателях - загрузка катализаторов в опытах; соотношение массы катализатора к сырью, поступившему на переработку; мольное соотношение гидрирующего компонента (например, водорода) к сырью; стабильности результатов во времени.
2. Без внимания остались комментарии к природе использованных катализаторов на различных носителях, существенно различной кислотности, природы металла.
3. Каковы были критерии выбора именно этих катализаторов?
4. Из текста в автореферате не совсем понятны возможные оптимальные варианты сочетания при интегрировании двух процессов переработки древесной биомассы, на стр.16-17, например, березы.

Получено ИХХТ СО РАН
12 сентября 2022 г.
Вход № 287.8-13-08/40

Высказанные замечания не затрагивают основных выводов и положений диссертационной работы. Работа характеризуется внутренним единством и представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне и имеющее практическое значение.

Диссертация соответствует заявленной специальности 1.4.4 – Физическая химия. Диссертационная работа выполнена в полном объеме и отвечает требованиям п.9 «Положения о присуждения ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Мирошников А.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Ведущий научный сотрудник Отдела каталитических процессов Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал)


Доктор химических наук (специальность 2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ)


Смоликов М.Д.

Подпись Смоликова Михаила Дмитриевича заверяю

Ученый секретарь ЦНХТ ИК СО РАН, к.х.н.




Сырьева А.В.

Дата составления отзыва: 21.09.2022 г.

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал),

644040, г.Омск, ул.Нефтезаводская, д. 54

Тел. +7(3812) 67-33-32

E-mail: direct@ihcp.ru

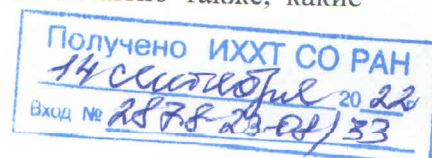
ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Мирошниковой Ангелины Викторовны «Каталитическая восстановительная деполимеризация древесных этаноллигнинов и древесины в среде этанола», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «Физическая химия»

Диссертационная работа Мирошниковой А.В. посвящена **актуальной** теме - созданию новых подходов к комплексной переработке компонентов древесной биомассы в ценные химические продукты, в частности, подбору эффективных катализаторов и условий восстановительной деполимеризации лигнина в мономерные фенольные соединения. Поскольку предлагаемые в работе способы утилизации лигнина позволяют решить проблему его превращения из крупнотоннажного отхода в источник получения полезных веществ, **практическая значимость** данной диссертации не вызывает сомнения. К заметным **научным** результатам относится, прежде всего, детальный анализ путей превращения древесных этаноллигнинов в широком интервале температур в присутствии катализаторов различной природы. В результате проведенных исследований автором предложены оптимальные условия проведения процесса, обеспечивающие высокий выход целевых продуктов. Важным **практическим результатом** является разработка нового метода фракционирования биомассы древесины березы на ксилан, метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу, основанного на интеграции процессов щелочной экстракции ксилана из древесины и гидрирования водородом лигноцеллюлозного продукта. **Достоверность результатов** определяется использованием комплекса современных химических и физико-химических методов исследования процессов с установлением корреляций между условиями их проведения и составом полученных продуктов и тщательным анализом полученных экспериментальных зависимостей. Это позволило автору сделать достаточно **обоснованные выводы** о маршрутах и оптимальных условиях превращения компонентов древесной биомассы в полезные продукты. Судя по автореферату, диссертационная работа Мирошниковой А.В. является **фундаментальным и оригинальным** исследованием. Поставленные задачи успешно решены. Основные результаты работы в полной мере отражены в публикациях, рекомендованных ВАК, и доложены на Российских и международных конференциях, что свидетельствует о достаточной апробации представленной диссертации.

По материалу реферата имеются отдельные вопросы и замечания:

1. При формулировке задач 3 и 4 исследования автор пишет, что собирается использовать «бифункциональные Ru, Pt, Ni -содержащие катализаторы». Однако автор не объясняет, в чем их бифункциональность, например, в случае катализатора Ru/углерод? Также не совсем понятно, по какому принципу они были выбраны и корректно ли их сравнивать между собой – ведь в работе применяются образцы, полученные на разных носителях, отличающиеся составом, природой и содержанием активного компонента?
2. Чем автор может объяснить столь значительную разницу в выходе и составе продуктов превращения в зависимости от типа лигнина (хвойной или лиственной древесины). Насколько воспроизводимы эти результаты при переходе от одной партии древесины к другой, например, полученной из другого источника. Не совсем понятно также, какие продукты автор считает наиболее ценными?



3. Следует отметить некоторую небрежность при оформлении текста автореферата. Например, на стр. 3 задача 1 не совсем ясна. Что значит «оптимальные условия на выход жидких, твердых и газообразных продуктов»? Или - на стр. 6 написано, что в работе в качестве катализатора применяли сульфатированный диоксид циркония, однако используется обозначение Pt/ZrO₂ и о содержании Pt данные не приведены.

Указанные недостатки не снижают высокого уровня выполнения работы. По своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости проведенные исследования соответствуют требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, отраженным в п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, а ее автор - Мирошникова Ангелина Викторовна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «Физическая химия»

Ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,

доктор химических наук,

02.00.15- Кинетика и катализ

Адрес: 119991, г. Москва,

ГСП-1, Ленинские горы, д. 1,

стр. 3, химический факультет

Тел.: +7 (495) 939-34-98,

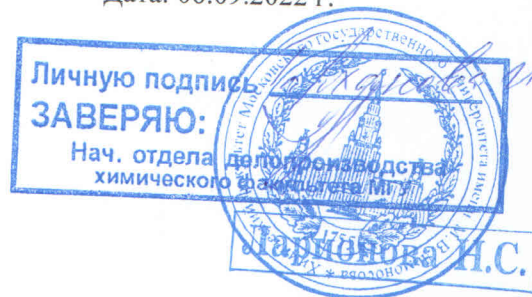
E-mail: itar_msu@mail.ru

www.chem.msu.ru



Тарханова Ирина Геннадиевна

Дата: 06.09.2022 г.



ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Мирошниковой Ангелины Викторовны «Каталитическая восстановительная деполимеризация древесных этаноллигнинов и древесины в среде этанола», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Разработка практически востребованных процессов переработки возобновляемого сырья (включая отходы производств) в ценные органические продукты и установление фундаментальных закономерностей их превращений в различных условиях является важной задачей на пути развития новых экономически и экологически эффективных технологий. Поэтому не вызывает сомнения актуальность диссертационной работы Мирошниковой А.В., цель которой заключается в разработке новых методов каталитической деполимеризации древесных этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде этанола, изучение состава и строения полученных химических продуктов.

Исследования, проведённые автором в рамках данной диссертации, включают термические и каталитические эксперименты по превращению этаноллигнинов, в том числе, их гидрирование, а также экстракционно-каталитическое разделение древесной биомассы. Для каждого из экспериментов автор устанавливает состав и распределение компонентов в исходном сырье и продуктах посредством использования комплекса физико-химических методов анализа (ИКС, элементный анализ, термический анализ, ГХ-МС, ГПХ, ГХ и РФА). Совокупность полученных фундаментальных результатов позволила предложить схематический механизм реакций, проходящих на поверхности различных Ni-, Pt- и Ru-содержащих катализаторов, а также объяснить распределение получаемых продуктов. Результатом, представляющим прикладной интерес, стала предложенная новая методика фракционирования биомассы древесины березы на ценные химические продукты (ксилан, микрокристаллическая целлюлоза и т.д.).

Результаты, представленные в автореферате, структурированы в соответствии с задачами и изложены последовательно, тем не менее, при его прочтении возникает несколько вопросов:

1. При рассмотрении влияния различных катализаторов на превращения этаноллигнинов (рисунок 3, стр. 10) полезно было бы привести данные холостого эксперимента (с растворителем – этанолом), а также сопоставить эффективность твёрдых кислот с более традиционными катализаторами – растворами неорганических кислот. Проводились ли такие эксперименты и сравнения?

2. В таблице 1 (стр. 11) представлены данные по каталитической активности для одного из регенерированных катализаторов. Насколько высокой стабильностью обладают

Получено ИХХТ СО РАН
19 сентября 2011
Вход № 2878-28-08/37

использованные в работе каталитические системы? Зависит ли этот показатель от химического состава катализатора?

3. Чем обусловлен выбор температуры (250°C) проведения каталитического процесса для катализаторов Pt/ZrO₂, Ru/Сибунит, и др. (рисунок 6, стр. 12)? Обеспечивает ли выбранная температура максимальные показатели по выходам целевых продуктов в реакции для каждого из катализаторов?

Необходимо отметить, что приведенные выше вопросы не являются критичными и не снижают научную и практическую ценность диссертационной работы, решающую одну из актуальных проблем по разработке новых подходов для переработки высокомолекулярных природных соединений, имеющих существенное значение для развития области гетерогенного катализа и реакционной способности природных субстратов.

В целом, исходя из анализа автореферата, диссертационная работа является цельным законченным исследованием и отвечает предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук требованиям, а также соответствует пп. 9–14. Положения о присуждении ученых степеней, утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. от 13.09.2021 г.), а её автор – Мирошникова Ангелина Викторовна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Старший научный сотрудник отдела материаловедения и физико-химических методов исследования Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал),

кандидат химических наук

(02.00.04 (1.4.4) – Физическая химия)



Вячеслав Леонидович Юрпалов

15.09.2022 г.

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал), (ЦНХТ ИК СО РАН)

Почтовый адрес: 644040, Омская обл., г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54

тел: +7(3812) 67-33-32, e-mail: direct@ihcp.ru, официальный сайт: www.catalysis.ru

Подпись к.х.н. Юрпалова В.Л. заверяю.

Ученый секретарь ЦНХТ ИК СО РАН, к.х.н.

 А.В. Сырьева



Отзыв

на автореферат диссертации Мирошниковой Ангелины Викторовны
«Каталитическая восстановительная деполимеризация древесных
этаноллигнинов и древесины в среде этанола», представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4 – физическая химия.

Перспективная химическая переработка всех компонентов биомассы
древесины направлена не только на получение промышленно значимых
полисахаридов, но и на производство ценных химических веществ
ароматической природы из отходов органосольVENTНЫХ технологий
выделения целлюлозы.

Использование катализаторов в среде алифатических спиртов
способствует не только деполимеризации органосольVENTНЫХ лигнинов, но и
восстановлению до мономерных фенольных соединений.

Актуальность данного диссертационного исследования обусловлена
необходимостью подбора эффективных катализаторов и условий
восстановительной деполимеризации лигнина в мономерные фенольные
соединения для разработки новых подходов к комплексной переработке
древесины в ценные химические продукты.

Цель работы – разработка новых методов каталитической
деполимеризации древесных этаноллигнинов и древесины хвойных и
лиственных пород в среде этанола, изучение состава и строения полученных
химических продуктов.

Автором Мирошниковой А.В. выявлено существенное увеличение
выхода жидких углеводородных продуктов и содержания в них
метоксифенолов при использовании рутений-, платина- и никельсодержащих
катализаторов в процессах термической конверсии древесных
этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде этанола
при температуре 250-300°C. В ходе исследования определены условия,
способствующие наиболее высоким выходам жидких продуктов и

Получено ИХХТ СО РАН
15 сентября 2022 г.
Вход № 287.8-23-08/34

мономерных метоксифенолов, разработан метод фракционирования биомассы древесины березы на ксилан, метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу, что отражает научную новизну диссертационного исследования.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке метода каталитической деполимеризации лигнинов в среде этанола, что актуально для утилизации лигнина и древесных отходов с получением ценных химических продуктов.

По теме диссертации опубликовано 9 статей в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, 10 тезисов и материалов конференций всероссийского и международного уровня, результаты исследования получены, в том числе, при выполнении грантов РФФИ и РНФ.

При прочтении автореферата возникли некоторые вопросы:

1. Каковы подходы и критерии выбора катализаторов?
2. Каков выход этаноллигнина? Каковы характеристики этаноллигнина, например, содержание спиртовых, фенольных, метоксильных групп?
3. Предпринята ли попытка построения кинетических моделей процессов восстановительной деполимеризации этаноллигнина, биомассы древесины?

Возникшие вопросы не снижают общего положительного впечатления от работы и носят уточняющий характер.

Автореферат Мирошниковой А.В. написан в едином стиле и оставляет впечатление продуманной работы, выполненной на высоком экспериментальном уровне. Полученные результаты представляют несомненный научный и практический интерес. Считаю, что диссертационная работа «Каталитическая восстановительная деполимеризация древесных этаноллигнинов и древесины в среде этанола» полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор –

Мирошникова Ангелина Викторовна заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

И.о. директора ИХиХФТ,
доцент кафедры
органической химии,
кандидат химических наук
(02.00.04)

Ирина Владимировна Микушина



ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
НАЧ ОТДЕЛА ПО РСОП
УК МОКЕРОВА ЕВ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный университет», институт химии и химико-фармацевтических технологий.

Адрес: 656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61

Тел. (3852) 298-150; e-mail: mikushina@chem.asu.ru

ОТЗЫВ

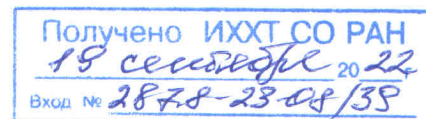
на автореферат диссертации Мирошниковой Ангелины Викторовны
«Каталитическая восстановительная деполимеризация древесных этаноламинов и
древесины в среде этанола»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4 – физическая химия

Исследования, проведённые в диссертационной работе Мирошниковой Ангелины Викторовны, относятся к области глубокой переработки возобновляемого сырья и ресурсосбережения, посвящены разработке новых методов каталитической деполимеризации древесных этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде алифатических спиртов. Данное направление, безусловно, *актуально*, так как направлено на создание научных основ новых ресурсосберегающих технологий комплексной переработки всех компонентов древесной биомассы.

Учитывая, что перспективные методы получения целлюлозы основаны на использовании органических растворителей, а образующиеся при этом органосольвентные лигнины обладают более высокой реакционной способностью и не содержат серы по сравнению с традиционными техническими лигнинами, *целью диссертационной работы* Мирошниковой А. В. являлась разработка новых методов каталитической деполимеризации древесных этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде этанола, изучение состава и строения полученных химических продуктов. Достижение этой цели в полной мере отражено в выводах диссертации и 10 статьях, *опубликованных* в рецензируемых научных журналах, входящих в информационные базы «Web of Science» и «Scopus», а также в тезисах 10-ти докладов, представленных на международных и всероссийских конференциях.

Достоверность результатов работы подтверждается тем, что они получены с использованием современных физико-химических методов для установления состава и структуры полученных соединений, характеристики катализаторов использованы: ГХ, ГХ-МС, гелипроникающая Хроматография (ГПХ), ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ (РФА), элементный анализ и др.

Особо следует отметить то, что автор не ограничился одним видом древесины, а исследования проведены с использованием широкой линейки исходного древесного сырья: осины обыкновенной, сосны обыкновенной, лиственницы, пихты, берёзы. Кроме этого проведён скрининг ряда твердотельных кислотных и бифункциональных катализаторов; установлено влияние природы бифункциональных катализаторов (Ru/C, Pt/ZrO₂,



NiCuMo/SiO₂) и природы восстановителей (водорода, муравьиной кислоты, этанола) на конверсию основных компонентов древесины.

В целом результаты исследований позволили разработать новый метод фракционирования биомассы древесины берёзы на ксилан, замещённые метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу, основанный на интеграции процессов экстракции ксилана и гидрирования водородом лигноцеллюлозного продукта при 225 °С в среде этанола в присутствии катализатора Ru/C, где углеродный носитель – Сибунит.

Работа Мирошниковой А. В. по своему существу является законченной, хорошо оформленной научной квалификационной работой. В ходе исследования были решены все поставленные задачи, получены важные научные результаты, имеющие перспективные практические приложения.

Диссертация Мирошниковой Ангелины Викторовны «Каталитическая восстановительная деполимеризация древесных этаноламинов и древесины в среде этанола», соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и отвечает критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а её автор Мирошникова Ангелина Викторовна, заслуживает учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Главный научный сотрудник,
Отдел тонкого органического синтеза,
доктор технических наук

Пай Зинаида Петровна

ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»
630090, Новосибирск, Пр-т Академика Лаврентьева, 5
Телефон: +7 (383)3269567, e-mail: zpai@catalysis.ru

Подпись д.т.н. Пай З.П. заверяю
Ученый секретарь Института катализа СО РАН,
кандидат химических наук

М.О. Казаков

13 сентября 2022 года



ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Мирошниковой Ангелины Викторовны «Каталитическая восстановительная деполимеризация древесных этаноллигнинов и древесины в среде этанола», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Работа Мирошниковой Ангелины Викторовны посвящена изучению каталитической восстановительной деполимеризации древесных этаноллигнинов и древесины в среде этанола. Проведенное исследование является актуальным, поскольку древесина является экологически безопасным и возобновляемым ресурсом для производства ценных химических веществ и жидких топлив. В настоящее время лигнин остается крупнотоннажным отходом, однако он может быть переработан в практически ценные продукты, что делает задачу по разработке новых методов каталитической деполимеризации древесных этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде этанола актуальной как с практической, так и с фундаментальной точки зрения. Также важной задачей является подбор эффективных катализаторов и условий восстановительной деполимеризации лигнина в мономерные фенольные соединения и создания на этой основе новых подходов к комплексной переработке всех основных компонентов древесной биомассы в ценные химические продукты.

Достоверность и научная новизна изложенных результатов не вызывает сомнений. В работе приведено большое количество экспериментальных данных и проведен их тщательный анализ, приведенные данные выглядят убедительно, а представленные выводы полностью соответствуют результатам проведенных исследований.

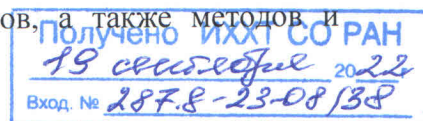
В качестве замечаний хотелось бы отметить:

1) Из текста автореферата не совсем понятно, чем обусловлен выбор именно таких катализаторов, которые использовались в работе.

2) В тексте автореферата приводится средний размер частиц активного компонента исследуемых катализаторов, но не приводятся изображений ПЭМ и гистограмм распределения. Это дало бы более полное понимание материала при ознакомлении с работой и ее предметом.

3) Автор упоминает охарактеризацию этаноллигнинов методом ИК-спектроскопии, однако в автореферате не приведено каких-либо данных ИК-спектроскопии.

4) Охарактеризовывались ли используемые в работе катализаторы до и после реакции с помощью физико-химических методов исследования (РФЭС, РФА, ПЭМ и т.п.)? Эти данные могут дать дополнительную информацию, которая может быть использована при разработке более эффективных катализаторов, а также методов и



подходов каталитической деполимеризации древесных этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде этанола.

Следует отметить, что сделанные замечания носят дискуссионный характер и не уменьшают ценности полученных в работе результатов и общей положительной оценки работы.

По результатам диссертационной работы опубликовано 9 статей в рецензируемых журналах и 10 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях, что говорит о достаточной апробации полученных научных данных. Судя по материалам автореферата диссертационная работа Мирошниковой А.В. представляет собой завершённое научное исследование, выполненное на высоком профессиональном уровне, и соответствует пунктам 6, 7, 9 и 12 паспорта специальности 1.4.4 – «Физическая химия», а также требованиям пункта 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., а Мирошникова А.В. заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Согласен на обработку персональных данных.

ФГБУН Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
м.н.с., к.х.н.

(1.4.4 «физическая химия»)

12 сентября 2022 г.

Адрес: 630090, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 5
+79137523890

chia@catalysis.ru

Четырин Игорь Анатольевич

Подпись Четырина И.А. заверяю,

Ученый секретарь

ФГБУН Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
к.х.н.

13.09.2022



Казаков Максим Олегович