

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ипатовой Елены Владимировны на тему «Деструкция и новые направления использования гидролизного лигнина» по специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук.

**Актуальность темы.** Гидролизный лигнин является самым сложным по строению видом лигнина, который образуется в процессе кислотного гидролиза растительного сырья. За длительный период работы гидролизных заводов в отвалах накоплены большие количества технических гидролизных лигнинов. Большая степень конденсированности затрудняет биоразложение технических гидролизных лигнинов в природных условиях. На сегодняшний день, производство топливных гранул, в том числе так называемых черных гранул, можно отнести к немногим промышленно реализованным возможностям применения гидролизного лигнина.

Производством топливных брикетов не ограничиваются возможности использования гидролизного лигнина. Более интересным представляется использование не только кумулированной в гидролизном лигнине энергии, но и особенностей его химической структуры и свойств. Получение новых продуктов позволит решить ряд важных проблем рационального использования растительной биомассы.

В связи с этим гидролизный лигнин в последнее время становится объектом внимания все большего числа исследователей. Так, например гидролизный лигнин предлагается использовать как исходное сырье для получения активных углей (Романенко К.А. и др. VII Междунар. конф. «Физикохимия растительных полимеров», 2017) и сорбентов (Huo P. at al. // *Adv. Biosci. Biotechnol*, 2016, N 7), добавки в композит полиэтилена высокой плотности с древесной мукой, благодаря чему повышается прочность на разрыв, а также снижается водопоглощение и набухание (Liu T. at al. // *Polymer Composites*, 2016, N 2). Гидролизный лигнин может быть использован в качестве сырья для получения низкомолекулярных соединений методами деструкции. Деполимеризованный гидролизный лигнин может быть использован для производства феноло-формальдегидных смол с замещением до половины фенола (Li B. at al. // *Ind. Crops. Prod.*, 2017, Vol. 97) или для получения эпоксидных смол (Ferdosian F. at al. // *Ind. Crops. Prod.*, 2016, Vol. 91). Актуальными являются разработки процессов ожижения гидролизного лигнина, например сверхкритическим этанолом, для получения так называемого биомасла/бионефти (Nielsen J.B. at al. // *EnergyandFuels*, 2017, N 7) и пиролиза гидролизного лигнина с целью получения газа, биомасла/бионефти и угля (Kalyani D.C. at al. // *Green Chem.*, 2017, Vol. 14).

Таким образом, актуальность темы диссертации, исследованных направлений применения технического гидролизного лигнина, приведенных в диссертационной работе, не вызывает сомнений.

**Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.** В диссертации сформулированы научные положения и выводы, основанные на большом массиве экспериментальных данных, полученных с помощью современных физико-химических методов анализа. Они не противоречат теоретическим представлениям и экспериментальным данным, опубликованным в современных научных изданиях в области химии лигнина. Результаты исследований по получению адсорбентов на основе гидролизного лигнина и полиакрилонитрила легли в основу патента на изобретение и патента на полезную модель.

**Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций.** Достоверность результатов диссертации обеспечена использованием взаимодополняющих физико-химических методов анализа, выполненных на современном сертифицированном оборудовании. В экспериментальной работе использованы ЯМР-спектроскопия; масс-спектрометрия ESI-MS, ESI-MS+, APPI-MS; ИК-спектроскопия; термогравиметрия и др. Интерпретация полученных данных проводилась в соответствии с современными представлениями в области химии лигнина, с применением справочных данных и современных литературных источников. Результаты экспериментальных исследований были изложены в статьях, опубликованных в отечественных и зарубежных научных изданиях, представлены на международных конференциях и не вызывают сомнений. Для обоснования перспективности использования гидролизного лигнина в качестве сырья для синтеза композитных материалов был проведен анализ его функционального состава и строения. При этом были применены новые методы определения метоксильных и гидроксильных групп лигнина: деметилирование с хромато-масс-спектрометрией с изотопным маркером,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия в растворе дейтерированного гексаметилфосфортриамида с предварительным ацетилированием. В исследуемом гидролизном лигнине определено 7,9 % метоксильных и 11,5 % гидроксильных групп, что определяет возможность применения его для получения композитных материалов. Для получения низкомолекулярных соединений проведены исследования щелочной деструкции гидролизного лигнина на выход продуктов деструкции, и подобраны условия (220 °C, 5 % NaOH, 2 ч), обеспечивающие полный переход гидролизного лигнина в растворимое состояние. Для анализа полученных продуктов впервые применены методы масс-спектрометрии ESI-MS, ESI-MS+, APPI-MS и установлено преобладание в продуктах деструкции ди-, три-, тетра- и пентамерных фрагментов, что указывает на высокую степень деструкции гидролизного лигнина. Перспективность получения на основе гидролизного лигнина адсорбентов с полиакрилонитрилом, лигнопенополиуретанов подтверждена экспериментальными данными по адсорбционной способности и теплопроводности. По этим показателям полученные материалы соответствуют ГОСТ 6217-74 для активированных углей и ГОСТ 16381-77 для теплоизоляционных материалов.

**Значимость для науки и практики.** В диссертации с помощью хромато-масс-спектрометрии с изотопным маркером,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии в растворе, получены новые данные о элементном и функциональном составе гидролизного лигнина, под-

тверждающие возможность его использования в качестве компонента в композитных материалах. При изучении щелочной деструкции гидролизного лигнина методами ESI-MS и APPI-MS с применением диаграмм Ван Кревелена получены новые данные о составе и свойствах образующихся продуктов, среди которых определены низкомолекулярные ароматические соединения различной функциональности. Результаты исследований по получению адсорбентов и лигнопенополиуретанов на основе технического гидролизного лигнина, могут быть использованы при разработке технологии промышленного получения данных продуктов на базе Кировского Биохимического завода.

**Личный вклад.** На основе проведенного анализа опубликованных в научных изданиях данных по теме диссертации, диссертант обосновал выбор направлений исследований, сформулировал цели и задачи диссертации. Диссертантом разработан план экспериментальных работ и обоснованно проведен выбор методов исследований. Получены и исследованы опытные образцы, проведена интерпретация результатов.

**Апробация результатов работы и их публикации.** Основные результаты и выводы, приведенные в диссертации, отражены в 9 статьях, из них 7 в Российских журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК и 2 статьи в зарубежных журналах, индексируемых библиографической и реферативной базой данных «Scopus». Получены патент РФ на изобретение и патент на полезную модель. Результаты исследований были представлены на нескольких международных и всероссийских конференциях. По количеству публикаций диссертация соответствует требованиям ВАК.

**Структура и содержание работы.** Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, 3-х глав, выводов и списка литературы.

В первой главе диссертации приведен литературный обзор. Описано современное состояние биохимической промышленности в мире, показаны новые подходы к переработке растительного сырья с получением этанола, представлены направления использования технических лигнинов различного происхождения для получения ценных материалов на их основе. На основе этого анализа выбраны направления экспериментальных исследований, сформулированы цель и задачи исследований.

Во второй главе - экспериментальной части приведены методы исследования гидролизных лигнинов, методики проведения физико-химических анализов. Описаны условия получения на основе лигнина опытных образцов и материалов, методы их исследования и используемые аналитические инструменты.

В третьей главе содержатся результаты экспериментальных исследований щелочной деструкции гидролизного лигнина; свойств и состава гидролизного лигнина; волокнистых адсорбентов на основе гидролизного лигнина и полиакрилонитрила и лигнопенополиуретанов; паро-взрывной обработки гидролизного лигнина. Диссертантом проведено обсуждение, сделаны промежуточные выводы и даны рекомендации.

Текст работы изложен на 132 страницах, список цитируемой литературы по теме диссертации включает 130 наименований. Автореферат в полной мере отражает результаты и выводы диссертации.

## **Замечания по диссертации:**

### **Замечания по диссертации:**

1. В обзоре литературы при анализе состояния исследований, посвященных деполимеризации гидролизного лигнина, автор не проанализировал ряд важных работ, в которых представлены результаты изучения гидротермальной обработки гидролизного лигнина, в том числе в щелочной среде. (Nenkova S., Vasileva T., Stanulov K. Production of phenol compounds by alkaline treatment of technical hydrolysis lignin and wood biomass // Chemistry of Natural Compounds. – 2008. – Vol. 44, N 2. – P. 182-185; Dalimova G.N. Modification of hydrolyzed lignin in acidic and basic media // Chemistry of Natural Compounds. – 2006. – Vol. 42, N 1. – P. 88-91; Vasileva T., Nenkova S., Stanulov K. Obtaining phenolic compounds by alkaline depolymerization of technical hydrolysis lignin // Cellulose Chemistry and Technology. – 2007. – Vol. 41, N 7-8. – P. 379-384; Mahmood N., Yuan Z., Schmidt J., Xu C.C. Hydrolytic depolymerization of hydrolysis lignin: Effects of catalysts and solvents // Bioresource Technology. – 2015. – Vol. 190. – P. 416-419).

Сомнительными представляются данные о том, что молекулярная масса гидролизного лигнина составляет 5000-10000 Да, приведенные в табл. 1.4. Оппоненту не удалось найти в источниках 55 и 62 этих данных. Библиографическое описание в ссылке 62 приведено не верно, а описание источника 27 – без названия журнала.

2. Технические гидролизные лигнины обычно представлены частицами различных размеров. Исследования, результаты которых представлены в диссертации, проведены на фракционированных образцах. Какова доля выделенной фракции?

3. Как установлено в диссертации, продукты деструкции гидролизного лигнина представляют смесь соединений различной природы, поэтому для выделения индивидуальных или групп родственных веществ необходимы сведения об их растворимости в различных растворителях.

4. Снижение содержания смолы в сульфатной целлюлозе при проведении варки с добавками продуктов обработки гидролизного лигнина проведено только на одном виде древесного сырья.

5. В разделе, посвященном получению волокнистых адсорбентов на основе полиакрилонитрила, не рассматривается химизм взаимодействия лигнина, ДМСО и полиакрилонитрила и не представлено обсуждение механических свойств получаемых волокнистых материалов, которые будут влиять на конечное направление использования данных адсорбентов.

6. Для обоснования перспективности паро-взрывных обработок гидролизного лигнина необходимы данные по влиянию добавок получаемого лигнина на свойства композитных материалов.

7. Общее замечание касается оформления диссертации. В соответствии с ГОСТ 8.417-2002 размерности должны быть написаны отдельно от физических величин. Автором допущено довольно большое число пунктуационных, орфографических ошибок (например, «поверхность» 111 стр.; «дегидрация» 18 стр.; «в течении» 68 стр.; «гелевонеоновый» 57 стр.; «(CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)» 60 стр. и др.) и стилистических неточностей (напри-

мер, «относительное содержание группового состава» 25 стр.; «увеличение темпа биотехнологических производств» 38 стр.; «взвешиванием до постоянной массы» 52 стр. и др.). Небрежно оформлен список литературы.

Высказанные замечания не снижают значимость представленной к защите диссертации и не влияют на положительную оценку работы в целом.

**Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным положением о присуждении ученых степеней.**

Диссертация Ипатовой Е.В. «Деструкция и новые направления использования гидролизного лигнина» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, обладает научной новизной, практической значимостью и соответствует п.9 «Положение о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013г. № 842), предъявляемым ВАК Министерства образования и науки РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор Ипатова Елена Владимировна заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03 – «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины».

**Официальный оппонент:**

**Ю.Г. Хабаров**

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств Высшей школы естественных наук и технологий Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

Адрес: 163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17.

e-mail: [khabarov.yu@mail.ru](mailto:khabarov.yu@mail.ru)

Телефон: 8(8182)216143

Специальность: 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины

