

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу
ВИГУЛЯ ДМИТРИЯ ОЛЕГОВИЧА

«Физико-химические основы каталитического окисления древесного сырья и отходов агропромышленного комплекса в ароматические альдегиды»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Актуальность темы диссертации. Химическая и биохимическая переработка лигноцеллюлозного сырья остается одним из приоритетных направлений химической технологии. Комплексная переработка отходов растительного сырья позволяет одновременно решать сырьевые проблемы химических технологий и экологические проблемы лесопромышленного и агропромышленного комплексов.

Представленное диссертационное исследование посвящено изучению каталитического окисления отходов древесного сырья и сельского хозяйства с целью получения ароматических альдегидов (ванилина и сиреневого альдегида) – ценных химических продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Процессы комплексной переработки лигноцеллюлозного сырья с одновременным получением продуктов переработки из лигнина и углеводов еще недостаточно изучены. С этой точки зрения перспективным может считаться применения концепции “Lignin first” с использованием процессов окисления лигнина в качестве первой стадии переработки лигноцеллюлозных материалов. Установление физико-химических закономерностей процессов окисления лигниносодержащего сырья в ароматические альдегиды и другие ценные продукты – актуальная проблема, имеющая теоретическое значение. Снижение расходов реагентов и изучение влияния различных параметров на интенсивность и селективность процессов необходимы для разработки технологий и имеют практическую ценность. Поэтому диссертационное исследование Вигуля Д. О. является актуальным.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Структура и логика изложения соответствуют целям работы. Основные научные положения базируются на современных представлениях о механизме и закономерностях процесса каталитического окисления лигноцеллюлозного сырья, а выводы представляют собой их дальнейшее развитие и детализацию.

Достоверность и новизна научных положений. Научная новизна заключается в подтверждении гипотезы о том, что мягкий кислотный предгидролиз сосновой древесины является эффективным в процессе получения ароматических альдегидов. Предгидролиз приводит к дополнительной дифференциации лигнина на кинетически более и менее активные в процессе окисления формы.

В экспериментах получены более низкие выходы ванилина из нативных травянистых лигнинов и коры кедра (по сравнению с лигнином сосновой древесины). Автором сформулированы причины такого явления. В случае

Получено ИХХТ СО РАН
19 апреля 2024 г.
2878-23-08/04

травянистых растений – конденсация неметоксилированных фенолпропановых структурных единиц, для коры кедра – ингибирование флавоноидами и танинами.

Автором впервые показано, что диффузионная кинетика окисления лигнинсодержащего сырья в ванилин количественно описывается моделью, связывающей скорость окисления с плотностью мощности перемешивания.

Анализ представленной работы позволяет сделать вывод о том, что полученные автором результаты отвечают критериям новизны и достоверности. Результаты исследования вносят существенный вклад в применение фундаментальных законов физической химии в технологию химической переработки лигноцеллюлозного сырья и могут быть интересны широкому кругу ученых.

Достоверность полученных автором результатов обеспечена значительным объемом экспериментальной работы, выполненной с применением традиционных методов анализа лигноцеллюлозного сырья и комплекса современных физико-химических методов (газо-жидкостной хроматографии, рентгеновской дифракции, элементного анализа, электронной микроскопии) и подтверждается публикациями основных результатов работы в рецензируемых печатных изданиях.

Оценка содержания диссертации. Рецензируемая работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы (132 источника отечественных и зарубежных авторов) и изложена на 110 страницах, включает 20 таблиц и 30 рисунков.

Во введении (стр. 5-8) обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, показана научная новизна результатов и их практическая значимость.

Глава 1 (литературный обзор, стр. 9-39). Приведен аналитический обзор литературы по теме диссертации. Автором рассмотрено строение лигнина, отмечаются различия в строении лигнина хвойных и лиственных пород древесины, а также лигнина травянистых растений. Показаны продукты, получаемые в результате окислительной деструкции лигнинов, указаны области применения этих продуктов.

Очень подробно рассматривается влияние основных технологических факторов на реакции окисления лигнинов нитробензолом и молекулярным кислородом (вид катализатора, температура реакции, расход основных реагентов, интенсивность перемешивания). Показана эффективность применения соединений меди в качестве катализатора окисления лигнина молекулярным кислородом. При рассмотрении вопроса о влиянии расхода реагентов, делается вывод о том, что нерешенной проблемой окисления лигнинов в ароматические альдегиды является высокий расход кислорода и щелочи. На основе анализа литературы диссертант предполагает, что высокие расходы реагентов связаны с присутствием в растительном сырье гемицеллюлозных углеводов.

Отмечается, что малоисследованной проблемой является влияние интенсивности массопереноса на скорость и селективность каталитического окисления лигнинов кислородом. Практически отсутствуют работы, в которых такое влияние изучено на количественном уровне.

На основании проведенного анализа автор формулирует цели и задачи исследования.

В целом литературный обзор написан хорошим языком с использованием как классических трудов по химии растительного сырья, так и современных отечественных и зарубежных литературных источников.

Глава 2 (экспериментальная часть, стр. 40–46). Дана характеристика исходных лигноцеллюлозных материалов; приведены методики предварительного гидролиза и каталитического окисления кислородом; методы анализа продуктов окисления и реакционной массы.

Указано, что определение содержания остаточного лигнина и целлюлозы в твердом остатке проводилось стандартными методами (по методу Класона в модификации Комарова, азотно-спиртовым методом). Концентрацию ванилина определяли методом ГЖХ (хроматограф ХРОМОС Инжиниринг ГХ1000), содержание ионов меди в остатке реакционной массы – с помощью спектрофотометра «ЕcoView В-1200», распределение частиц катализатора (CuO) на поверхности сырья – методом СЭМ (сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM-3000), фазовый состав катализатора – рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-3.

Глава 3 (результаты и обсуждение, стр. 47-96). Представлены результаты исследования и проведено обсуждение результатов. Логика исследования соответствует целям работы, сформулированным во введении.

В подразделе 3.1 рассматривается вопрос снижения расхода щелочи в процессах окисления нативных лигнинов в ванилин. Изучена гипотеза о том, что удаление гемицеллюлоз предгидролизом перед загрузкой сырья в реактор, приведет к снижению расхода реагентов на стадии каталитического окисления.

Автором доказано, что предгидролиз древесины снижает расход кислорода и щелочи в процессе ее окисления, но не в результате удаления гемицеллюлоз, а вследствие частичного кислотного гидролиза нативного, лигнина, который приводит к образованию активных форм, дающих ванилин быстрее и селективнее. Автор делает предположение о том, что лигнин сосны в процессе окисления в ванилин кинетически неоднороден и состоит из разных фракций – активно окисляющейся и дающей основную часть ванилина, и остаточной, селективность конверсии которой очень мала.

В подразделе 3.2. автор обращает внимание на тот факт, что кинетическая неоднородность лигнина хорошо известна в процессах делигнификации. В кинетических моделях лигнин рассматривается как состоящий из трех разных фракций (L_{нач.}, L_{осн.} и L_{ост.}). Считается, что кинетические различия могут быть связаны с различной химической структурой фрагментов лигнина или с топохимической доступностью для разрушения. Однако, по мнению автора, при образовании ванилина возникает неоднородность другого рода –

образующие ванилин неконденсированные фенилпропановые единицы сосредоточены в активных, легко удаляющихся в процессе делигнификации фракциях лигнина L_{нач.} и L_{осн.} Чтобы подтвердить это предположение, был изучен процесс окисления сосновой древесины в три последовательные стадии.

Результаты эксперимента показывают (подраздел 3.3), что основная роль стадии предгидролиза, определяющая снижение расхода щелочи, заключается в кислотно-каталитическом гидролизе слабых связей лигнина α -O-4 и β -O-4. Это расщепление приводит, на стадии окисления, к растворению быстро и селективно окисляемых в ванилин моно- и олигомерных фрагментов лигнина. В результате предгидролиза возрастает селективность образования ванилина, выход ванилина и конверсия лигнина.

Проведенное исследование позволило получить выход ванилина 28 мас. % в расчете на лигнин, что совпадает с результатом нитробензольного окисления. Расход щелочи, необходимой для получения этого результата, сокращен до 3,7 – 5,2 кг на кг ванилина, что в 2-3 раза ниже известных данных по окислению лигнинов.

В подразделе 3.4. изучено влияние интенсивности массопереноса на процесс каталитического окисления, но на примере костры льна. Обосновано применение костры льна в качестве сырья для получения ванилина, как отходов механической переработки стеблей льна с высоким содержанием нативного лигнина.

Для описания влияния интенсивности массопереноса на скорость процесса окисления предложена модель, связывающая эту скорость с плотностью мощности перемешивания. Исследование кинетики каталитического окисления костры льна показало, что этот процесс в изученных условиях протекает в диффузионном режиме: скорости поглощения кислорода при окислении костры льна и скорости накопления ванилина зависят от скорости перемешивания реакционной массы.

При обсуждении влияния интенсивности переноса на фазовый состав катализатора отмечено, что загружаемый в реактор катализатор, сульфат меди, в зависимости от интенсивности перемешивания превращается в Cu_2O или CuO с примесями Cu_2O . Автор отмечает, что несмотря на тот факт, что во многих публикациях медные катализаторы увеличивают выход ванилина при окислении лигнинов различной природы, в диссертационном исследовании обнаружено отсутствие влияния катализатора на максимальный выход ванилина, что, вероятно, обусловлено спецификой льняного сырья.

С целью поиска эффективных источников сырья изучены процессы конверсии коры кедр сибирского, лузги подсолнечника масляного и шелухи гречихи обыкновенной (подраздел 3.5). В процессе переработки коры кедр выделения экстрактивных веществ и дубильных компонентов приводят к повышению выхода продукта в последующем процессе окисления. Для травянистых субстратов предварительный гидролиз различными методами оказался не эффективным. При сравнении каталитического окисления отходов

АПК, переработка льняной костры дает самые высокие выходы ванилина – наиболее ценного продукта (до 3 мас. % в расчете на сырье).

Таким образом, объем, содержание и технический уровень экспериментов позволили автору достичь поставленной цели и решить задачи исследования.

Выводы (стр.95-96) содержат обобщение результатов диссертации и соответствуют представленным экспериментальным данным.

Список литературы (стр. 97-110) включает 132 наименования, из которых 81 публикация зарубежных авторов, 51 работа отечественных авторов, в том числе монографий 6, обзоров 1, патентов 4, 118 статей (33 на русском и 85 на английском языках), учебных пособий 2, справочное издание 1. Спектр публикаций от 1936 до 2023 года.

Замечания. По содержанию и оформлению работы Вигуля Д.О. возникли следующие вопросы и замечания.

1). На стр. 7 и далее по тексту диссертационной работы автор использует выражения: «каталитическое окисление в ванилин и целлюлозу» или «окисление нативных лигнинов в ароматические альдегиды и целлюлозу». То есть следует понимать, что целлюлоза получается в результате окисления лигнина. Кажется более точным, употребление выражения «окисление лигнинов в ванилин (альдегиды) и выделение целлюлозы».

2). В литературном обзоре отмечается, что работ, прямо посвященных влиянию температуры на эффективность окисления лигнинов в ароматические альдегиды нет, а в обзоре приводятся только отрывочные сведения по этому вопросу. При этом в последующем исследовании температура каталитического окисления не варьируется, выбор температуры в 160 °С не комментируется.

3). Одной из задач исследования (стр. 6 и 39) заявлено изучение кинетической неоднородности нативного лигнина сосны, однако в литературном обзоре этот вопрос не рассматривается, а упоминание о том, что кинетическая неоднородность лигнина хорошо известна в процессах делигнификации, приводится только в экспериментальной части на стр. 59.

4). На стр. 65 автор утверждает, что «проведенное исследование, кинетическое по существу». Кинетические эксперименты предполагают определение скоростей химических реакций и включают изучение зависимости скорости реакций не только от концентрации реагирующих веществ, но и от температуры и давления.

5). В выводе 1 отмечается, что автор впервые обнаружил кинетическую неоднородность в процессе окисления нативного лигнина в ванилин. В связи с этим необходимо отметить, что условия каталитического окисления лигнина изученные в диссертационной работе близки к условиям кислородно-щелочной отбелки (90-140 °С, 0,3-1 МПа), которая проводится при получении технической целлюлозы промышленными способами. В работе «Промывка и отбелка целлюлозы», Л.А. Миловидова и др., Архангельск, 2019, приведена информация о том, что процесс кислородно-щелочной делигнификации является двухстадийным, то есть, в технической целлюлозе предполагают присутствие остаточного лигнина, обладающего различной реакционной

способностью; определены две константы скорости и две энергии активации. И это явление не связано с предварительным гидролизом. В диссертационной работе различия между двумя формами кинетической неоднородности четко не обозначены.

6). На стр. 53 автор пишет о возможности образования нано- и микрокристаллической целлюлозы в процессах кислотного гидролиза. С точки зрения комплексной переработки древесины было бы полезно (интересно) определить некоторые характеристики, выделенной в эксперименте целлюлозы. Например, степень полимеризации.

7). Использование медного катализатора при окислении костры льна оказалось не эффективным. Следует отметить, что при кислородно-щелочной отбелке технической целлюлозы наблюдается отрицательное влияние на процесс соединений тяжелых металлов, в том числе меди. Ионы металлов переменной валентности катализируют радикальный распад пероксидов (Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н., Технология целлюлозы, Москва, 1992).

8). Достоверность результатов работы, в целом, не вызывает сомнений, но в тексте диссертации не отражены данные по статистической обработке результатов экспериментов, не применяются методы математической статистики (планирование эксперимента). Применение методов математической статистики, возможно, позволило бы сократить число опытов и подтвердить статистическую значимость представленных результатов.

Отмеченные недостатки не затрагивают основных положений и выводов диссертации и не снижают высокой оценки работы в целом.

Публикации, автореферат. Основные научные положения диссертации достаточно полно отражены в 18 публикациях: 4 – в статьях, входящих в базы данных Scopus и Web of Science и, следовательно, рекомендуемых ВАК; 14 тезисов и материалов докладов на региональных, всероссийских конференциях и всероссийских конференциях с международным участием.

В целях сокращения материала, представленного в автореферате, автор применяет метод обобщения, поэтому форма представления результатов несколько отличается от текста диссертации. Однако, в целом, автореферат соответствует содержанию диссертации и отражает ее основные положения и выводы.

Заключение. Представленная на отзыв диссертационная работа Вигуля Дмитрия Олеговича «Физико-химические основы каталитического окисления древесного сырья и отходов агропромышленного комплекса в ароматические альдегиды» является логично построенным исследованием, написана грамотным научным языком, содержит достаточное количество иллюстративного материала и таблиц, обширную библиографию по исследуемой проблеме.

В целом, представленная на отзыв диссертация полностью соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утв. постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842) и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи каталитического окисления древесного сырья и отходов агропромышленного

комплекса в ароматические альдегиды, имеющей значение для развития физико-химических основ процессов переработки растительного сырья, а ее автор, Вигуль Дмитрий Олегович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Официальный оппонент

Каретникова Наталья Викторовна – кандидат химических наук по специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины, доцент, доцент кафедры машин и аппаратов промышленных технологий ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

тел.: +

_____ Н.В. Каретникова
dex.ru

Подпись Н.В. Каретниковой заверяю
Заместитель Ученого секретаря
Ученого совета ФГБОУ ВО
«СибГУ им. М.Ф. Решетнева»




А.И. Криворотова

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» (СибГУ им. М.Ф. Решетнева)

660037, Сибирский федеральный округ, Красноярский край, г. Красноярск,
проспект им. газеты Красноярский рабочий, 31
Веб-сайт; <https://www.sibsau.ru>

14.02.2024