

«Утверждаю»

Директор

ФГБУН Иркутского института
химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского Отделения
Российской академии наук

д.х.н. А.В. Иванов

« 31 » мая 2019 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу **Фоминой Елены Сергеевны**
«ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ В СРЕДЕ
СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности: 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы
дерева; химия древесины

Представленная на рецензию диссертационная работа Фоминой Елены Сергеевны построена традиционно и включает в себя введение, 3 главы (литературный обзор, методическую часть, экспериментальную часть), выводы и список использованных источников в количестве 162 библиографических ссылок. Материал диссертационной работы Фоминой Елены Сергеевны изложен на 141 странице и включает 24 таблицы и 44 рисунка.

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность темы проведенного исследования, а также сформулированы цель и задачи работы.

В настоящее время одной из самых острых проблем гидролизной промышленности России является проблема комплексного использования сырья, все более приобретающая экологический характер. Гидролиз сельскохозяйственных отходов вообще не имеет реализации в нашей стране. Таким образом, диссертационная работа Фоминой Елены Сергеевны по разработке экологически безопасных методов подготовки растительного сырья для его дальнейшего ферментативного гидролиза является *актуальной*. Автором в качестве метода подготовки сырья выбран этаноллиз в суб- и сверхкритических условиях. Отметим, что этаноллиз, как и применение других органических растворителей, в классических условиях (т.е. до температуры кипения растворителя) во всем мире пока не нашли применения при переработке растительного сырья.

Первая глава диссертационной работы посвящена аналитическому обзору литературы о методах подготовки лигноцеллюлозного сырья для ферментативного гидролиза. Отдельный раздел посвящен применению для этой цели мягкого суб- и сверхкритического этаноллиза, особенностям состава основных компонентов лигноцеллюлозного сырья и предполагаемым направлениям их химических превращений в условиях этаноллиза.

При этом проведенный литературный обзор подчеркивает актуальность диссертационной работы и говорит о *научной новизне* и перспективе *практической значимости проведенных исследований*. Таким образом, целью исследований, приведенных в данной работе, является изучение химических превращений полисахаридов и лигнина соломы

пшеницы в условиях суб- и сверхкритического этанолиза, что осуществлено впервые в практике химии растительного сырья.

Во второй главе диссертационной работы охарактеризованы объекты и методы исследования, приведен состав исходной соломы пшеницы, приведены схемы анализа этанольных экстрактов после проведения процесса в суб- и сверхкритических условиях, описаны условия анализа образцов методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В третьей главе приведено обсуждение результатов исследования по различным направлениям в виде подглав:

1. Основные направления превращения компонентов соломы в условиях процесса этанолиза

В данной подглаве диссертации автором установлено, что в суб- и сверхкритических условиях направления и интенсивность превращения компонентов соломы определяются прежде всего температурой и продолжительностью процесса этанолиза, и растворимость биомассы соломы в субкритических условиях вызвана как нарушением межмолекулярного взаимодействия ее компонентов, так и гидролизом легкогидролизуемых полисахаридов – пентозанов и аморфной целлюлозы. Процессы делигнификации наиболее интенсивны при температурах более 170 °С. Переход в сверхкритическую область сопровождается увеличением скорости и глубины протекания процесса этанолиза. При 355 °С (30 МПа; 10 мин) более 50 % целлюлозы исходной соломы превращается в газообразные и этанолрастворимые продукты. Снижение степени делигнификации в этом интервале температур может быть вызвано процессами конденсации продуктов этанолиза с образованием лигниноподобных соединений.

2. Фрагментация полисахаридов соломы в условиях этанолиза

При фракционировании этанольных экстрактов низкомолекулярные продукты гидролиза полисахаридов выделены преимущественно в составе фракции водорастворимых соединений. Выход ее в интервале 170-325 °С повышается с 2,2 до 13,1 % а.с.м. В условиях субкритического этанолиза он является доминирующим над выходами других фракций. Основными компонентами гидролизатов фракций водорастворимых соединений являются моносахариды: ксилоза, арабиноза, глюкоза, галактоза, манноза и рамноза. В следовых количествах присутствуют глюкуроновая и галактуроновая кислоты. Преобладающее содержание пентоз в гидролизатах фракций, выделенных до 230 °С, подтверждает предположение о том, что в субкритических условиях гидролиз пентозанов является доминирующим. В сверхкритических условиях повышается интенсивность гидролиза целлюлозы, что сопровождается увеличением содержания глюкозы в гидролизатах фракции.

3. Фрагментация лигнина соломы в условиях этанолиза

При фракционировании этанольных экстрактов высокомолекулярные продукты фрагментации лигнина были выделены преимущественно в составе этаноллигнина, а низкомолекулярные – в гексановом и частично в этилацетатном экстрактах. Этаноллигнин представляет собой порошок светло-коричневого цвета для мягкого этанолиза и темно-коричневого – для сверхкритического. В условиях мягкого этанолиза его выход составил 0,5 % а.с.м., в субкритических условиях (230 °С; 10 мин) – около 5 % а.с.м., а в сверхкритических условиях этаноллигнин является преобладающим среди фракций этанольного экстракта и проходит через максимум (27,3 % а.с.м.) при 325 °С (10 мин).

По данным функционального анализа, ИК- и ЯМР ¹Н и ¹³С-спектроскопии этаноллигнины являются неоднородными по составу и содержат *n*-гидроксифенилпропановые (Н), гваяцильные (G) и сиригильные (S) мономерные единицы. Среднее количество СН₃-групп в

пересчете на одно бензольное кольцо имеет значение меньше единицы, что указывает на относительно высокое содержание в макромолекулах ароматических фрагментов G- и H-типа.

В составе гидролизата мягкого этанолиза идентифицированы ванилин, метилванилин, 4-гидрокси-3,5-диметоксиацетофенон, 3,4,5-триметоксиацетофенон, бензойная, ванилиновая, кумаровая и феруловая кислоты. Ванилиновая и феруловая кислоты в гексановых экстрактах в свободном виде не обнаружены, присутствуют их этиловые эфиры. С повышением температуры этанолиза до 285 °С наряду с увеличением выхода изменяется качественный состав ароматических соединений в гидролизатах. Появляются *n*-толуиловая, 4-метоксибензойная, 4-гидроксибензойная, гваяцилукусная, метилванилиновая, 3,4-диметоксикоричная и 3,4,5-триметоксибензойная кислоты, гваяцилацетон, 3,4-диметоксиацетофенон, 3,4,5-триметоксибензальдегид.

4. Влияние воды на превращения компонентов соломы в процессе сверхкритического этанолиза

В условиях эксперимента (285 °С; 30 МПа; 10 мин) вода является соразтворителем продуктов деполимеризации биомассы соломы и кислотным катализатором, поскольку в этих условиях имеет близкое к максимально возможному значение ионного произведения. Установлено, что присутствие воды в этаноле способствует увеличению выхода этанольного экстракта с 43 до 52 % а.с.м. Наиболее выражено это при содержании воды более 40 % об. и обусловлено прежде всего гидролизом полисахаридов. Пентозаны в исследуемых условиях гидролизуются практически полностью, степень гидролиза целлюлозы увеличивается на 25 %. Выход фракции водорастворимых соединений повышается, но содержание в ней моно- и олигосахаридов снижается с 57,6 до 44,0 %, вероятно, в результате интенсификации их вторичных превращений.

Повышение доли воды в водно-этанольной смеси снижает ее растворяющую способность по отношению к продуктам фрагментации лигнина, способствует процессам их конденсации и снижению степени делигнификации. Как следствие, полученный этанольный экстракт характеризуется незначительным содержанием этаноллигнина, а твердый продукт - повышенным содержанием лигнина.

5. Влияние метилирующего реагента на превращения компонентов соломы в процессе сверхкритического этанолиза

В качестве метилирующего реагента использован диметилкарбонат, имеющий близкие с этанолом критические параметры и характеризующийся высокой алкилирующей и растворяющей способностью.

Согласно полученным данным, выход этанольного экстракта и его фракционный состав при использовании добавки диметилкарбоната до 40 % об. практически не меняются, свидетельствуя о низкой интенсивности процесса алкилирования и близкой растворяющей способности используемых растворителей. При более высоких концентрациях диметилкарбоната выход экстракта и газов возрастает, достигая максимума при его содержании 60 % об. В этих условиях их суммарный выход составил около 95 % а.с.м. Наблюдается повышение выхода всех фракций экстракта, но наиболее выражено это для гексанового экстракта, характеризующегося высоким содержанием ароматических соединений.

При последующем увеличении доли диметилкарбоната, несмотря на повышение интенсивности реакций алкилирования биомассы соломы и продуктов ее деструкции, выход экстракта уменьшается. Тем не менее, при сверхкритической экстракции диметилкарбонатом он получен на 15 % выше, чем при использовании сверхкритического этанола.

Установлено, что повышение растворимости биомассы соломы обусловлено процессами метилирования. Это нашло отражение в ИК-спектрах твердых продуктов и результатах

функционального анализа. Содержание метоксильных групп в твердом продукте этанолиза составило 2,2 %. При добавке 40% диметилкарбоната оно увеличилось до 4,1 %, а при 60 %-й добавке - до 11,7 %.

6.Схема химических превращений полисахаридов соломы в условиях сверхкритической экстракции

В составе гидролизата фракции водорастворимых соединений, полученной из соломы при сверхкритической экстракции диметилкарбонатом, свободные моносахариды не обнаружены. Идентифицировано десять метилпроизводных моносахаридов различной степени алкилирования, среди которых более 70 % приходится на метилпроизводные глюкозы. Более 65 % идентифицированных соединений являются гликозидами, образовавшимися в процессе обработки соломы. Доминирует по содержанию метил- α -D-глюкопиранозид, на его долю приходится более 30 % от суммы идентифицированных соединений. Остальные соединения являются три- и тетраметилпроизводными глюкозы, ксилозы и маннозы.

Известно, что при температурах более 200 °С при термообработке древесины в полисахаридах происходит гомолитический разрыв гликозидных связей с образованием свободных радикалов. Учитывая это, а также состав идентифицированных метилпроизводных моносахаридов и отсутствие свободных карбоновых кислот в составе экстракта предложена схема химических превращений целлюлозы в условиях процесса, предполагающая радикальный разрыв гликозидных связей. Наряду с температурой процесса инициаторами радикальных превращений полисахаридов могут быть метильный и метоксильный радикалы, образующиеся согласно литературным данным из диметилкарбоната. При сверхкритическом этанолизе соломы фрагментация целлюлозы происходит, вероятно, аналогичным образом, но с участием радикалов водорода и гидроксила, образующихся в условиях эксперимента из этанола.

7.Схема химических превращений лигнина соломы в условиях сверхкритической экстракции

При термообработке древесины гомолитический разрыв эфирных и С-С-связей в лигнинах интенсивно протекают в температурном интервале 250-300 °С, т.е. применительно к этанолизу - в сверхкритических условиях.

Автором предлагается схема на основе результатов сравнительного анализа состава низкомолекулярных продуктов фрагментации лигнина, полученных в условиях сверхкритической экстракции соломы этанолом и диметилкарбонатом. В их составе идентифицировано 38 ароматических компонентов, представленных алкилароматическими соединениями, кетонами, альдегидами, сложными и простыми эфирами, спиртами и фенолами. Независимо от используемого растворителя в преобладающих количествах присутствуют гваяцильные соединения.

Автор полагает, что фрагментации лигнина в условиях сверхкритической экстракции начинается, вероятно, с радикального разрыва эфирных связей, в том числе β -О-4-связей, с образованием алкильных (АР) и феноксильных (ФР) радикалов. При сверхкритическом этанолизе образование феноксильных радикалов возможно также через Н-аддукты, полученные при присоединении радикалов $\bullet$ Н к бензольному кольцу. Присутствие в реакционной среде растворителей смягчает условия процесса и ингибирует превращения полученных радикалов. При последующих превращениях феноксильных радикалов формируется состав ароматических соединений Н-, G-, S- и вератрового типа. В среде сверхкритического диметилкарбоната протекают реакции рекомбинации феноксильных радикалов с $\bullet$ CH₃, а в условиях сверхкритического этанолиза - преимущественно с $\bullet$ Н. В результате в составе ароматических соединений гексанового экстракта сверхкритической экстракции диметилкарбонатом преоб-

ладают вератровые соединения (99,5 %), в то время как в составе гексанового экстракта этанолиза их содержание составляет около 2,5 % от суммы идентифицированных ароматических соединений. При этанолизе алкилирование фенольных ОН-групп не происходит, так как в составе идентифицированных соединений гексанового экстракта этанолиза C_2H_5O -группы, связанные с бензольным кольцом, не обнаружены. Предполагается, что альдегидные группы в природных лигнинах находятся в γ -положении пропановых цепей. В составе гексанового экстракта, полученного при сверхкритической экстракции диметилкарбонатом, обнаружено лишь одно соединение с таким положением альдегидной группы - 3-(3,4-диметоксифенил)-пропеналь. Остальные являются ароматическими альдегидами, образовавшимися в результате вторичных термических превращений продуктов фрагментации лигнина. В составе гексанового экстракта этанолиза присутствуют в основном ванилин и сиреневый альдегид, а в составе продуктов экстракции диметилкарбонатом - их вератровые формы.

Установлено, что образование кетонов наблюдается только при сверхкритическом этанолизе соломы. Возможной причиной может быть присутствие в реакционной среде радикалов водорода и гидроксила. В составе гексановых экстрактов ароматические карбоновые кислоты не обнаружены. Присутствуют эфиры ароматических (ванилиновой, вератровой, сиреневой) и жирноароматических кислот, содержащих в боковом радикале 2 и 3 атома углерода. В составе ароматических соединений, полученных при сверхкритической экстракции диметилкарбонатом, присутствуют метиловые эфиры, а при сверхкритическом этанолизе - в основном этиловые.

8. Влияние условий процесса этанолиза на выход продуктов ферментативного гидролиза полисахаридов соломы

Полисахариды соломы пшеницы характеризуются низкой реакционной способностью при ферментализации. Выход продуктов гидролиза при обработке соломы препаратом «Целлюлюкс А» в течение 4 ч составил 2,9 % а.с.м., в течение 48 ч - 6,3 % а.с.м. При ферментализации твердого продукта мягкого этанолиза после удаления экстрактивных веществ их выход увеличился в 2,5-3 раза.

Установлено, что степень ферментализации полисахаридов твердых продуктов этанолиза соломы, полученных при повышении температуры процесса в интервале 170-250 °С (30 МПа; 10 мин), увеличивается. Максимальная степень ферментализации, превышающая в 5,9 раз степень ферментализации полисахаридов исходной соломы, получена для образца, обработанного при 250 °С. В течение 48 ч полисахариды твердого продукта были практически полностью гидролизированы, а выход продуктов гидролиза составил 28,1 % а.с.м. Наибольший их выход (33,4 % а.с.м.) получен при ферментализации полисахаридов твердого продукта, выделенного из соломы при 200 °С (30 МПа; 10 мин). В этих же условиях получен наибольший суммарный выход водорастворимых углеводов, включающий углеводы этанолиза соломы и ферментализации твердого продукта. Он в 5,7 раз превысил выход продуктов ферментализации полисахаридов исходной соломы и составил 60 % от теоретически возможного выхода.

Новизна исследований и полученных результатов

Анализ представленных автором результатов позволяет сделать вывод о большом объеме экспериментальной работы, проведенной автором диссертации, при этом полученные результаты отвечают критериям новизны и достоверности.

Научная новизна работы заключается в следующем.

- Получены новые данные о химизме превращения основных компонентов соломы пшеницы в условиях этанолиза: в субкритических условиях основными процессами

преобразования биомассы соломы являются нарушение межмолекулярного взаимодействия компонентов и кислотный гидролиз легкогидролизуемых макромолекул полисахаридов и лигнина; в сверхкритических условиях в интервале температур 250-285 °С преобладают процессы делигнификации, в интервале 285-355 °С интенсивны процессы гидролиза целлюлозы, конденсации и коксования продуктов этанолиза.

- Установлено, что в условиях сверхкритического этанолиза присутствие воды в этаноле снижает растворяющую способность водно-этанольной смеси по отношению к продуктам фрагментации лигнина, способствует процессам их конденсации и снижению степени делигнификации соломы.

- Впервые экспериментально показано влияние диметилкарбоната на глубину превращения биомассы соломы пшеницы при сверхкритическом этанолизе.

- Благодаря эффективному алкилированию компонентов соломы и продуктов их фрагментации около 95 % ее биомассы превращается в жидкие продукты и газы.

- Предложены схемы химических превращений полисахаридов и лигнина соломы в условиях сверхкритической экстракции этанолом и диметилкарбонатом.

- Установлено повышение в 5,3 раза выхода продуктов ферментативного гидролиза полисахаридов соломы пшеницы после ее обработки в субкритических условиях этанолиза.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Достоверность полученных результатов и сделанных на их основе выводов обеспечена использованием комплекса современных методов химического анализа и интерпретацией полученных результатов с учетом развитых к настоящему времени представлений об этанолизе лигноцеллюлозного сырья.

Основные результаты работы обобщены в шести выводах, которые соответствуют поставленной цели, а также задачам и положениям, выносимым на защиту, и являются вполне обоснованными.

Значимость для науки и производства (практики) полученных автором диссертации результатов

В диссертации Фоминой Елены Сергеевны изложены новые научно обоснованные лабораторные разработки, имеющие существенное значение для теории и практики применения этанолиза в различных условиях: суб- и сверхкритических - при целенаправленной переработке растительного сырья.

Разработаны лабораторные схемы анализа продуктов этанолиза в различных условиях.

С применением современных физико-химических методов доказано строение низкомолекулярных продуктов, выделяемых из лигнина и углеводов.

Предложено использование диметилкарбоната как метилирующей добавки при этанолизе.

Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации

Полученные в диссертации результаты могут быть использованы в учебных курсах по химии древесины как дополнение к уже известным положениям по использованию органических растворителей, в частности, этанола для предварительной обработки растительного сырья.

Автореферат, изложенный на 19 страницах, является вполне адекватным изложением материалов представленной соискателем диссертации, полностью отражает ее содержание.

По материалам диссертации Фоминой Е.С. в соавторстве опубликовано 15 печатных работ, из них 4 в рецензируемых журналах из перечня ВАК.

Общие замечания по диссертационной работе

1. Насколько обосновано использование органических растворителей и, в частности, этанола для переработки столь малоценного и избыточного в условиях России сырья, как солома?

2. Известно, что при температурах выше 300°C склонность компонентов растительного сырья к конденсационным превращениям, а углеводов к процессам дегидратации резко возрастает. Насколько оправдано применение сверхкритических условий при переработке растительного сырья?

3. В сверхкритических условиях этанолиза помимо низкомолекулярных продуктов появляются газообразные продукты. Каков состав образующихся газов?

4. Одним из возможных путей снижения коксообразования при делигнификации в этаноле при высоких температурах является использование щелочного катализатора. Предполагался ли автором такой путь этанолиза?

5. Поскольку диссертация выполнялась в техническом вузе, делался ли автором ориентировочный экономический расчет реализации предлагаемого технологического процесса переработки данного растительного сырья в сравнении с существующими технологиями гидролизных производств?

6. Имеются отдельные опечатки в тексте диссертации и автореферата и неточности в оформлении списка литературы.

Заключение

Представленная диссертация представляет собой итог большого объема экспериментальной работы, выполнена на высоком научном уровне, результаты применения современных методов ИК- и ЯМР-спектроскопии по установлению строения продуктов этанолиза не вызывают сомнений. Предлагаемые автором схемы превращения компонентов соломы в процессе описанных условий этанолиза укладываются в современные представления о деструкции лигнина и углеводов.

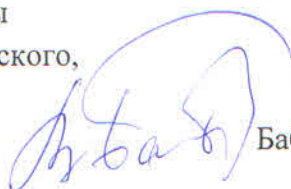
Несмотря на приведенные замечания, диссертационная работа Фоминой Елены Сергеевны «Превращения компонентов соломы пшеницы в среде суб- и сверхкритического этанола» по своей актуальности, объему и качеству полученного экспериментального материала, его новизне, научной и практической значимости является законченным научно-квалификационным исследованием и соответствует паспорту специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины: п. 1 – «Химия и физико-химия основных компонентов биомассы дерева и некоторых видов растительного сырья (однолетние растения, водоросли, торф, отходы сельскохозяйственного производства и др.)». Работа соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки РФ, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013, №842, предъявляемых к кандидатским диссертациям.

Считаем, что автореферат и опубликованные научные работы отражают основные идеи и выводы диссертационной работы, а ее автор Фомина Елена Сергеевна заслуживает

присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден на заседании лаборатории химии древесины ИриХ СО РАН «31» мая 2019 г., протокол № 4.

Заведующий лабораторией химии древесины
Иркутского института химии им. А.Е.Фаворского,
доктор химических наук,
профессор



Бабкин Василий Анатольевич

Старший научный сотрудник лаборатории
химии древесины, д.х.н., профессор



Гоготов Алексей Федорович

Секретарь заседания, младший научный
сотрудник лаборатории химии древесины,
к.х.н.



Столповская Елена Владимировна

664033, Иркутская область,
г. Иркутск, улица Фаворского, дом № 1,
E-mail: irk_inst_chem@irioch.irk.ru,
тел./факс: +7 3952 41-93-46

