



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

**ИРКУТСКИЙ
ИНСТИТУТ ХИМИИ
им. А.Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИрИХ СО РАН)**

ул. Фаворского, д. 1, г. Иркутск, 664033
Для телеграмм: Иркутск-33, Полимеры
Факс (395-2) 41-93-46
Телефон (395-2) 51-14-31, 42-59-00
E-mail: irk_inst_chem@irioch.irk.ru
<http://www.irkinstchem.ru>
ОКПО 03533719 ОГРН 1023801755779
ИНН/КПП 3812011770/381201001

17.05.2018 № 15327/05-2115-46
На № _____ от _____

Ученому секретарю
диссертационного совета
Д 212.249.07

в Сибирском государственном
университете науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева

д.т.н., проф. Исаевой Е.В.

660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82

E-mail: dissovetsibgtu01@mail.ru

Рецензия на диссертацию

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

Хоанг Куанг Кыонга

**“ПРЕВРАЩЕНИЯ БИОМАССЫ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ
ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ В СРЕДЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ
НА ОСНОВЕ 3-МЕТИЛИМИДАЗОЛА”,**

представленную на соискание ученой степени

кандидата химических наук

по специальности **05.21.03** “Технология и оборудование
химической переработки биомассы дерева; химия древесины”

1. Актуальность темы диссертации

Не секрет, что в настоящее время многие ресурсопотребляющие отрасли переживают этап философского переосмысления методологии переработки сырья – нефти, газа, древесины, когда на смену традиционным технологиям, начало которым положено 100 и более лет назад, неизбежно должны прийти технологии, основанные на новых принципах, с использованием новых реагентов и химикатов. Применение старых, по ранним представлениям достаточно зарекомендовавших себя опытом многолетней промышленной реализации схем и технологий, привело отрасли, связанные, в частности, с переработкой древесины в состояние перманентного кризиса, на первый план которого выдвинулись помимо экономических острые экологические проблемы. Одной из наиболее перспективных проблем современной химической переработки древесины является поиск новых инновационных направлений использования растительного комплекса как исходного субстрата для эффективного получения из него как

традиционных продуктов, так и принципиально новых и конкурентоспособных с известными материалами.

Диссертационная работа Хоанг Куанг Кыонга посвящена поиску возможностей использования так называемых «ионных жидкостей» (ИЖ) в процессах разделения компонентов растительного комплекса на примере соломы на принципах «зеленой химии» и связанной со снижением экологических недостатков современных технологий. Как известно, современные технологии химической переработки древесины нацелены на выделение в том или ином виде в основном углеводной составляющей из растительного лигноцеллюлозного композита. Однако, с учётом того обстоятельства, что экологические требования к технологиям химической переработки растительного сырья в перспективе будут только возрастать, исследование избирательности расщепления лигноуглеводного комплекса в целом при использовании новых реагентов и, в частности, ИЖ представляется весьма актуальным.

Диссертационная работа Хоанг Куанг Кыонга выполнена в рамках целевой программы научных исследований Иркутского национального исследовательского технического университета.

1. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Основные научные положения диссертации базируются на современных представлениях о механизме действия ионных жидкостей, а выводы представляют собой дальнейшее развитие и детализацию этих представлений для переработки растительного сырья относительно одного из перспективных в данном направлении реагентов, которым является хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIM][Cl]).

2. Достоверность и новизна основных положений диссертации

В работе впервые проведены систематические исследования и получены данные о химизме превращения основных компонентов соломы пшеницы при термообработке в среде [BMIM][Cl]: заключающиеся в том, что в интервале температур от 80 до 150 °C протекают процессы аморфизации целлюлозы, вызванные нарушением внутри- и межмолекулярных водородных связей при взаимодействии с ИЖ; а при температурах обработки свыше 120 °C начинается дегидратация углеводов с образованием красящих веществ и деполимеризация лигнина, включающая гидролиз эфирных связей и реакции деметоксилирования. При воздействии ультразвука интенсивность этих процессов возрастает.

Установлено повышение реакционной способности полисахаридов соломы пшеницы в условиях кислотного и ферментативного гидролиза после ее термообработки в среде [BMIM][Cl] в 1,5 и 5,3 раза соответственно.

Впервые для извлечения низкомолекулярных продуктов термообработки биомассы соломы из ИЖ использованы методы сверхкритической CO₂-экстракции и адсорбции на активированном угле. Установлена высокая эффективность предложенных методов для выделения продуктов и регенерации ИЖ.

Достоверность полученных результатов и сделанных на их основе выводов обеспечена значительным объемом проведенной экспериментальной работы, применением современных методов химического анализа, базируется на анализе литературных сведений по использованию ионных жидкостей для обработки целлюлозы и лигноцеллюлозного сырья и подтверждается публикациями основных результатов работы в рецензируемых печатных изданиях.

В работе Хоанг Куанг Кыонга для исследования химического состава жидких и твердых продуктов обработки соломы использованы методы ИК-спектроскопии, ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии, элементного и функционального анализа, ГХ-МС, а также стандартные аттестованные методы аналитической химии.

Использование комплекса этих методов исследования обеспечивает достоверность полученных результатов и обоснованность выводов диссертационной работы. Достоверность результатов подтверждена также статистической обработкой экспериментальных данных при минимум трехкратном повторении эксперимента.

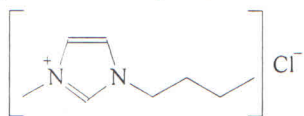
3. Оценка содержания диссертации

Рецензируемая работа построена по традиционному принципу и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (176 источников отечественных и зарубежных авторов) и изложена на 120 страницах машинописного текста, включает 20 таблиц и 44 рисунка.

Глава 1 (литературный обзор диссертации, с.8-36) содержит аналитический обзор литературы по темам: Пшеничная солома как возобновляемое сырье для энергетики; Методы обработки лигноцеллюлозного сырья, включающие физические, химические, физико-химические и биологические методы, а также описаны состав и свойства ионных жидкостей и проанализированы данные по обработке лигноцеллюлозного сырья в среде ионной жидкости.

Глава 2 (методическая часть, с.37-45), в которой перечислены стандартная подготовка исходных материалов; обработка соломы пшеницы в среде [BMIM][Cl]; фракционирование термообработанной биомассы соломы; подробно приведены методы исследования состава исходной соломы и продуктов фракционирования, а также описан ферментативный гидролиз исходной соломы и фракций полисахаридов.

Глава 3 (Экспериментальная часть или Обсуждение полученных результатов, с.46-94) Изложено и обсуждается влияние условий: процесса термообработки на выход и состав продуктов фракционирования; процесса ультразвуковой термообработки на выход продуктов фракционирования, термообработки на эффективность ферментативного гидролиза полисахаридов соломы. Основное направление превращений полисахаридов и лигнина соломы в условиях процесса термообработки в среде [BMIM][Cl].



Сама формула данного растворителя указывает на иной характер взаимодействия ИЖ в процессе обработки растительного препарата, чем при обработке в воде и других использовавшихся ранее неводных растворителях – уксусной кислоте, этиловом спирте и т.д.

Работа, поскольку она имеет пионерный характер, весьма трудоемка и изобилует сложными схемами разделения и выделения отдельных компонентов из продуктовой смеси и требовала от автора нахождения определенного оптимума в предлагаемых обработках с целью получения доброкачественных углеводных субстратов для дальнейшей их ферментативной переработки. Такие условия автором были найдены.

Автор в качестве основного постулата в данной работе использовал влияние ИЖ на разрыв водородных связей в молекуле целлюлозы и ее аморфизацию, что по его мнению существенно облегчало дальнейший процесс ферментного гидролиза целлюлозной составляющей субстрата. Применение УЗ-обработки также способствовало, по мнению диссертанта, ускоренному разрыву именно водородных связей в целлюлозе в присутствии ИЖ. Автор сумел найти на основе современных технологий решение проблемы выделения целевых продуктов переработки соломы, применив метод суперкритической экстракции CO₂. Весьма важным вопросом в рецензируемой работе является регенерация дорогостоящего растворителя. И здесь диссертантом предлагается метод сорбционной очистки ИЖ с использованием активированных углей, что позволяет многократно использовать ИЖ в предлагаемом направлении.

Общее заключение автора по выполненной работе приведено на страницах (с.95-100).

Общие выводы (с. 100-101) в виде 6 пунктов содержат обобщение результатов диссертации в целом. Общие выводы диссертационной работы Хоанг Куанг Кыонга представляются вполне обоснованными по представленным в предыдущей главе экспериментальным результатам.

В библиографическом списке, состоящем из 176 наименований, 144 зарубежных ссылок, и 32 работ отечественных авторов, из них монографий 16 (13 отечественных и 3 на английском языке), 150 статей (15 и 135 соответственно), 4 тезисов докладов на английском языке, 2 патента – 1 российский и 1 - КНР, 2 автореферата кандидатских диссертаций, 1 методическое указание по выполнению лабораторных работ МГУПП и 1 ссылка из интернета. Спектр публикаций от 1940 г. до 2016 г.

Замечания

По содержанию и оформлению диссертационной работы Хоанг Куанг Кыонга возникли следующие вопросы и можно сделать замечания:

1. Положения, выносимые на защиту, в редакции автора более напоминают выводы по проделанной работе, а не положения, которые защищает автор.
2. Поскольку ИЖ – сравнительно новый реагент для переработки растительного комплекса считаю, что автору больше внимания надо было уделить именно механизму взаимодействия ИЖ с компонентами лигноцеллюлозного комплекса. Возможно, именно механизм взаимодействия ИЖ и лигнина позволяет применять более мягкие условия обработки.
3. Необходимо добавить, что степень делигнификации растительного сырья в водной среде с ощутимой скоростью начинается при температурах выше 130°C, при которой начинается деструкция β-алкиларильной эфирной связи в лигнине. Почему использовались температуры ниже этого предела?
4. При окислении выделенного лигнина классическим методом нитробензольного окисления автором приводятся только качественный состав оксидатов и нет количественной оценки как для лигнина исходной соломы, так и выделенного лигнина, что затрудняет оценку влияния предлагаемой среды делигнификации на весь исследуемый процесс.

5. Хотелось бы уточнить: какой процесс констатирует автор – «деметилования» или «деметоксилирования» для метоксильных групп ФПЕ лигнина?
6. Несколько спорным выглядит предположение авторов о более энергетически выгодном процессе разделения компонентов растительного комплекса путем применения ИЖ, поскольку в технологии переработки появляется новый и не дешевый растворитель, для регенерации которого требуется целая и далеко не одноступенчатая схема его достаточно энергоемкой очистки. Одновременно весьма невыгодна необходимость полного удаления влаги ввиду плохой растворимости в воде ИЖ.
7. На стр.2 диссертации приведен, по моему мнению, излишне, обширный список сокращений касательно известных ионных жидкостей, которые в дальнейшем в эксперименте не использовались, т.е. многократного их упоминания в работе не наблюдается.

При общем высоком уровне оформления (дизайн диссертации производит хорошее впечатление) не удалось избежать досадных описок и опечаток (стр.12, 13, 25- 31, 33, 34, 39, 40, 63, 68, 90, 100).

Публикации, автореферат

Основные научные и практические положения диссертации достаточно полно отражены в 10 публикациях, в том числе 4 статьях списка ВАК, в том числе 1 статья в издании, входящем в базу данных Scopus, тезисах и материалах докладов на научных российских конференциях.

Автореферат, как по своей структуре, так и по сути изложения материала вполне адекватно соответствует содержанию диссертации и отвечает требованиям о порядке присвоения ученых степеней и званий.

Заключение

Представленная на рецензию диссертационная работа несомненно нова и актуальна. Вероятно, эта работа является началом нового направления для химии и технологии переработки растительного сырья. Автором показана не только возможность переработки в данном случае соломы в неводных средах, но и применение комплекса методов для достижения поставленной цели: так диссертантом показана возможность не только термической обработки образца растительного материала, но и применение ультразвука, а также метода сверхкритической экстракции CO₂, т.е. в данной работы диссертант использовал ряд современных физико-химических технологий, а также применил биологические методы ферментативной переработки углеводной составляющей растительного субстрата.

В целом, диссертация представляет собой законченную работу, содержит значительное количество иллюстративного материала и таблиц, исчерпывающую библиографию по исследуемой проблеме. Оценивая рецензируемую работу в общем и целом, можно заключить, что она актуальна, соответствует современному уровню науки и техники, результаты ее достоверны. Очевиден большой личный вклад автора при постановке задач исследования, получении

экспериментальных данных и разработке общих выводов. Отмеченные недостатки не снижают общей высокой оценки рецензируемой работы. Рецензируемая работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03 - "Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины", а ее автор Хоанг Куанг Кыонг безусловно заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент

Гоготов Алексей Федорович – доктор химических наук по специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины, профессор; ведущий инженер лаборатории химии древесины ИриХ СО РАН



/Гоготов А.Ф./

тел.: +79149587062, +79021775743 e-mail: alfgoga@mail.ru

Подпись Гоготова Алексея Федоровича

заверяю:

должность



ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ

Начальник КПО ИриХ СО РАН

И.О. Фамилия

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Иркутский институт химии» Сибирского отделения Российской академии наук (ИриХ СО РАН)

Адрес организации: 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1

тел.: (3952) 41-81-40, e-mail: irk_inst_chem@irioch.irk.ru; <http://www.irkinstchem.ru>

17.05.2018