

## ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Диссертационная работа Фоминой Елены Сергеевны посвящена исследованию химических превращений основных компонентов соломы пшеницы (полисахаридов и лигнина) в среде суб- и сверхкритического этанола.

Проведенное исследование весьма актуально, поскольку позволяет разработать экологически чистую технологию комплексной переработки биомассы растительного сырья для получения продуктов, востребованных химической промышленностью и биотехнологией.

Диссертация состоит из введения, 3 глав (литературный обзор, включающий 162 источника, методическая часть, экспериментальная часть), выводов, списка литературы. Работа изложена на 141 странице, содержит 44 рисунка и 24 таблицы. По материалам диссертации опубликовано 15 научных работ, из них 4 статьи в журналах, входящих в Перечень ВАК РФ, в том числе 1 статья в издании, входящем в базу данных Scopus, и 1 статья БД WoS.

**Во введении** показана актуальность работы, обусловленная, прежде всего возможностью использования обработки лигноцеллюлозного материала в среде суб- и сверхкритического этанола для получения целлюлозы, доступной для ферментативного гидролиза и как эффективный метод извлечения и изучения строения лигнина.

**Первая глава** диссертации является литературным обзором по тематике проводимых исследований. Достаточно подробно рассмотрены и охарактеризованы основные методы предподготовки лигноцеллюлозного сырья (механические, физические, химические и биологические) для ферментативного гидролиза. Автором подробно рассматривается процесс алкоголиза (мягкого, сверх- и субкритического) растительного сырья, химические превращения основных компонентов (лигнина и углеводной части) при этанолизе. Показано, что эти процессы изучены преимущественно для древесины лиственных и хвойных пород, а для сельскохозяйственных отходов практически не исследованы.

**Вторая глава** представляет собой экспериментальную часть. Приведены методики мягкого этанолиза, сверх- и субкритического этанолиза соломы пшеницы с использованием установок полунепрерывного и периодического типа. Подробно рассмотрена и обоснована схема фракционирования этанольного экстракта и компонентного анализа

**В третьей главе** диссертационной работы приведено обсуждение результатов. Автор рассматривает основные процессы этанолиза основных компонентов соломы пшеницы в условиях суб- и сверхкритического этанолиза. Приведены предполагаемые направления превращения основных компонентов соломы пшеницы, указаны принципиальные отличия поведения основных компонентов соломы при мягком и суб- и сверхкритическом этанолизе.

Так, в частности, установлено, что в субкритических условиях преобладающими процессами являются нарушение межмолекулярных связей и деполимеризация лигнина и легкогидролизуемых полисахаридов соломы, а в условиях сверхкритического этанолиза при температурах 250-285<sup>0</sup> С происходит делигнификация, а при более высоких температурах – гидролиз целлюлозы, конденсация и коксование.

Рассмотрено влияние воды в условиях этанолиза соломы пшеницы. Установлено, что при увеличении содержания воды в этанле от 20 до 80 %

повышается степень гидролиза целлюлозы в 1,7 раза, степень делигнификации снижается в 1,5 раза, снижается содержание растворимых компонентов в смеси, а также более интенсивно протекают процессы конденсации фрагментов лигнина.

В работе исследовано влияние на процесс этанолиза метилирующего агента – диметилкарбоната. Установлено, что при содержании диметилкарбоната в смеси в количестве 60 % при 285<sup>0</sup> С в течении 10 минут около 95 % биомассы соломы превращается в растворимые продукты и газы. При этом повышение растворимости связано с нарушением водородных связей основных компонентов соломы пшеницы.

Показано, что процесс сверх-и субкритического этанолиза способствует повышению степени ферментативного гидролиза полисахаридов твердого остатка в 5,9 раз, увеличению выхода продуктов ферментализации в 5,3 раза по сравнению с ферментативным гидролизом исходной соломы пшеницы.

**Выводы** по диссертационной работе соответствуют поставленным целям и задачам исследований.

Принципиальных недостатков рецензируемая диссертация не имеет. Однако приходится сформулировать несколько замечаний и вопросов.

#### **Замечания и вопросы по диссертационной работе.**

1. Достаточно слабо прописана практическая значимость. Например, что при использовании диметилкарбоната наблюдается повышение выхода продуктов этанолиза и образование метилгикозидов. Однако непонятно, что это за продукты этанолиза и чем выгодно их образование?

2. Литературный обзор содержит большое количество старых источников (1950-1980 гг) отечественных исследований, преимущественно сделан на основании иностранных источников. Проводя анализ различных методов, в некоторых случаях практически не указывают на исследования отечественных ученых. Так, например, упоминая метод взрывного

автогидролиза, автор дает ссылку на 2 зарубежных статьи, при этом ничего не говорится об исследованиях, например, красноярской (Кузнецов Б.Н., Ефремов А.А. и др.), казанской и алтайской школ (Чемерис М.М. и др.).

3. Для исследования качественного и количественного состава полученного этаноллигнина применяется метод ЯМР-спектроскопии. Ввиду низкой растворимости продуктов вначале проводится ацетилирование этаноллигнина и снятие спектров в растворе  $\text{CDCl}_3$ . Хотелось бы знать, какой ацетилирующий агент был использован и каково содержание ацетильных групп в препаратах, поскольку интенсивность сигналов ЯМР-спектра, ответственных за сложноэфирные группы (175-164 м.д.) невелика. Анализируя полученные данные, автор не рассматривает и не объясняет происхождение самого интенсивного пика в области 75-80 м.д.

4. Анализ ИК-спектров выполнен частично. При этом некоторые интенсивные полосы не анализируются, хотя их наличие может дать ценную информацию. Так, например, на с. 82 диссертации приведен ИК-спектр этилацетатного экстракта этанолиза пшеницы, на котором имеются интенсивные полосы области  $2850\text{-}2900\text{ см}^{-1}$ . Однако происхождение этих полос не объясняется.

5. На с. 70 автор отмечает, что с повышением температуры существенно возрастает количество ванилина, сиреневого альдегида и других продуктов фрагментации лигнина при этанолизе соломы в течении 10 минут и давлении 30 МПа. Однако количество ванилина и сиреневого альдегида в исследуемом температурном интервале (до  $355\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) максимально при  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

6. Наличие опечаток и неточностей в диссертационной работе.

Следует отметить, что представленные замечания и вопросы не снижают ценности полученных результатов.

В целом, рецензируемая диссертационная работа «Превращения компонентов соломы пшеницы в среде суб- и сверхкритического этанола» оставляет благоприятное впечатление, по актуальности, новизне и научной значимости полученных результатов, по перспективам их практического

использования и по другим критериям отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (в том числе пунктам 9 - 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), 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.

Коньшин Вадим Владимирович

Заведующий кафедрой «Химическая технология»,

доктор химических наук

(0.5.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины), доцент



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

656038, Сибирский федеральный округ, Алтайский край, г. Барнаул, проспект Ленина, д. 46.

e-mail: vadandral@mail.ru

Тел. (83852)245793.

Подпись заверяю:

