

ФИО соискателя Медведев Артем Анатольевич

Название диссертации *Каталитическая углекислотная конверсия гидролизного лигнина в присутствии соединений триады железа*

Шифр специальности –1.4.14. – кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института
<http://zioc.ru/>

24 октября 2023 года

Дата приема к защите

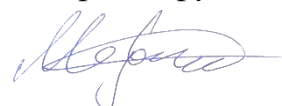
26 октября 2023 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК
<https://vak.minobrnauki.gov.ru>

27 октября 2023 года

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



МЕДВЕДЕВ АРТЁМ АНАТОЛЬЕВИЧ

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ
ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ
ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА**

1.4.14. — Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва — 2023

Работа выполнена в лаборатории экологической химии кафедры общей химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, в «Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов №14» и в «Молодежной лаборатории экологических исследований и разработок №47» ФГБУН Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

Научный руководитель: **Кустов Александр Леонидович**

кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Брук Лев Григорьевич**

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химической технологии МИРЭА — Российского технологического университета

Стыценко Валентин Дмитриевич

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Защита состоится «28» декабря 2023 г. в 11⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета 24.1.092.02 в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <http://zioc.ru>. Автореферат разослан «__» _____ 2023 года.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь

Диссертационного совета 24.1.092.02

кандидат химических наук



Е. А. Редина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время чрезвычайно важной с экологической точки зрения является проблема разработки новых способов использования отходов деревообрабатывающей промышленности, а также низкосортных углей, пеков и отработанных углеродных материалов, в том числе их эффективной конверсии в возобновляемые источники энергии. При существующей мировой тенденции постоянного роста потребления энергоресурсов возрастает интерес к использованию альтернативных источников органического сырья, включая отходы деревообрабатывающей промышленности, а также не востребуемых углеродных материалов.

Другой актуальной проблемой современной химической промышленности является разработка методов утилизации техногенного диоксида углерода, считающегося одним из основных парниковых газов. Утилизация CO_2 путем его конверсии в более ценные химические продукты является одной из актуальных задач гетерогенного катализа. Одним из перспективных направлений утилизации CO_2 является использование диоксида углерода в качестве газифицирующего агента или окислителя в процессе газификации углеродсодержащих материалов. Основным недостатком CO_2 с точки зрения термодинамики является его высокая химическая стабильность и связанная с этим ярко выраженная инертность молекулы диоксида углерода, что приводит к определенным трудностям вовлечения CO_2 в химические процессы. Для вовлечения CO_2 в химические превращения необходимо чтобы реакция с участием CO_2 проходила при высоких температурах или при использовании эффективных каталитических систем, способных осуществлять активацию молекул CO_2 .

Лигнин, как известно, представляет собой сложную смесь ароматических полимеров родственного строения, содержащуюся в клетках древесных растений. Важной задачей в настоящий момент является разумное использование этого ценного возобновляемого природного ресурса. Одним из методов оптимального использования лигнина в качестве энергоносителя является его газификация диоксидом углерода для получения газовых продуктов с большой добавленной стоимостью.

Основным продуктом газификации лигнина является монооксид углерода, который можно использовать как исходное сырье для синтеза таких соединений, как метанол, диметиловый эфир и смеси углеводородов, получаемые по механизму Фишера-Тропша, уксусная кислота (производимая путем карбонилирования этанола), а также как энергоноситель. Следует отметить, что сжигание газообразных продуктов газификации,

по сравнению с прямым сжиганием невостребованного углеродсодержащего сырья приводит к снижению техногенной нагрузки на экосистему Земли.

Основным недостатком углекислотной газификации лигнина является высокая температура процесса. Однако использование гетерогенного катализатора при газификации углеродных материалов (лигнина, в частности) позволяет значительно снизить температуру процесса. Каталитической активностью в данном процессе обладают соединения переходных металлов, а также соединения щелочных и щелочноземельных металлов. С этой точки зрения, актуальной задачей является разработка высокоэффективных каталитических систем на основе металлов триады железа, ввиду их невысокой стоимости и низкой опасности для экосистемы Земли.

Цель и задачи работы. Целью работы являлся синтез и исследование каталитических систем углекислотной газификации гидролизного лигнина в монооксид углерода на основе соединений триады железа и оптимизация способа приготовления и состава данных систем.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Синтезированы оксидные каталитические системы на основе металлов триады железа в реакции углекислотной газификации гидролизного лигнина; выявлена связь между природой металла и каталитическими свойствами получаемого материала. Полученные каталитические системы исследованы с помощью ряда физико-химических методов анализа; оценены связи между физико-химическими свойствами и каталитической активностью материалов.
2. Исследовано влияние соли переходного металла — прекурсора и растворителя, используемых при приготовлении нанесенных систем на состав, структурные и каталитические свойства материалов в реакции углекислотной газификации гидролизного лигнина.
3. Исследовано влияние промотирующей добавки калия на активность каталитических систем на основе металлов триады железа. На основе результатов физико-химических методов анализа, показана взаимосвязь между составом, структурой и свойствами каталитических материалов.

Объектом исследования являются каталитические системы на основе металлов триады железа (Fe, Co, Ni), нанесенные на гидролизный лигнин. **Предметом исследования** являются физико-химические и каталитические свойства синтезированных каталитических систем в реакции углекислотной конверсии гидролизного лигнина.

Научная новизна и практическая значимость.

1. Впервые проведено комплексное исследование процесса каталитической углекислотной газификации гидролизного лигнина с использованием в качестве катализаторов оксидов металлов триады железа и показана их эффективность по сравнению с газификацией лигнина без дополнительного введения каталитически-активных компонентов.
2. Впервые проведено исследование влияния способа приготовления катализаторов на основе железа на структурные и каталитические свойства в реакции углекислотной конверсии гидролизного лигнина. Выбран оптимальный метод нанесения металла, позволяющий добиться наибольшей конверсии углекислого газа на основе выявленной связи между структурой металлических частиц и каталитическими свойствами.
3. Показано, что введение 7 масс. % железа или кобальта в лигнин увеличивают скорость превращения CO₂ в углекислотной конверсии гидролизного лигнина на 40 % при температуре 800 °С по сравнению с лигнином без добавок каталитически активных компонентов.
4. Впервые показано, что введение промотирующей добавки — калия, значительно увеличивает каталитические свойства соединений триады железа в реакции углекислотной конверсии гидролизного лигнина. Установлено оптимальное содержание каталитически активных компонентов: 3 масс. % К и 5 масс. % металла триады железа.

Полученные в рамках данного исследования результаты могут быть использованы промышленными предприятиями для оптимального использования гидролизного лигнина в качестве энергоносителя для получения ценных химических продуктов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Наиболее высокой активностью в реакции углекислотной конверсии лигнина среди изученных систем с добавкой единственного каталитически активного компонента, по результатам каталитических испытаний, обладает Fe-содержащий катализатор, нанесенный на поверхность гидролизного лигнина и с концентрацией активного компонента 5–7 масс. %.
2. Наилучшим способом введения железа на поверхность гидролизного лигнина, является метод пропитки нитратом железа из водного раствора с двукратным

избытком воды относительно влагоемкости. Скорость превращения углекислого газа для наиболее активного образца составила $14.7 \text{ мкмоль с}^{-1}$ при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Добавление калия в качестве промотирующей добавки увеличивает скорость превращения CO_2 . Наиболее активный катализатор 3K-5Co/лигнин обеспечивает скорость превращения CO_2 на уровне $20.3 \text{ мкмоль с}^{-1}$ при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$, а выход CO по лигнину достигает 88 %.

Степень достоверности Состав, структура и свойства синтезированных катализаторов установлена комплексом физико-химических методов, такими как СЭМ-РСМА, РФА, ПЭМ, ТГ-ДТГ-ДТА, CHNS-элементный анализ. Состав исходных веществ и продуктов реакции установлен на основании результатов анализа реакционной смеси методом газовой хроматографии.

Апробация результатов исследования. По результатам работы опубликовано 4 статьи в научных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК («Mendeleev Communications», «Energies MDPI», «International Journal of Molecular Sciences MDPI»), получен патент РФ. Результаты работы представлены на 5 международных конференциях: IV Российский конгресс по катализу "РОСКАТАЛИЗ" (Казань, Россия, 20–25 сентября 2021), XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2019» (Москва, Россия, 8–11 апреля 2019), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (Москва, Россия, 10–27 ноября 2020), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов-2022 (Россия, 11–22 апреля 2022 г.), VII Всероссийская научная конференция (с международным участием) «актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Суздаль, Россия, 29 июня – 1 июля 2023).

Личный вклад автора. Автор диссертации, Медведев Артём Анатольевич, участвовал в постановке целей и задач данного исследования. Синтезировал каталитические системы и исследовал их в реакции углекислотной конверсии. Принимал участие в исследовании углеродных материалов физико-химическими методами анализа. Ключевой вклад в интерпретацию и обсуждение полученных результатов, написании статей и подготовке патента РФ принадлежит автору диссертации. Автор представлял полученные результаты в форме устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель исследования, обсуждены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В Главе 1 представлен обзор научной литературы по современному состоянию исследований в области каталитической углекислотной конверсии гидролизного лигнина в монооксид углерода. Глава 1 включает в себя шесть разделов, в первом разделе рассмотрена классификация биомассы, второй раздел посвящен строению и свойствам лигнина, методам его выделения. В третьем разделе Главы 1 рассмотрены подходы к превращению биомассы в газовые продукты под действием различных газифицирующих агентов, в том числе, диоксида углерода. В четвертом разделе рассмотрены основные каталитические системы, используемые в углекислотной конверсии различных видов биомассы, а в пятом разделе рассмотрены каталитические методы конверсии лигнина в газовые продукты и механизмы рассматриваемого процесса. В шестом разделе проведено обобщение литературного обзора, сделан вывод об актуальности использования каталитических систем на основе Fe, Co, Ni в процессе углекислотной конверсии гидролизного лигнина в монооксид углерода.

В Главе 2 представлены методики синтеза Fe, Co, Ni - содержащих оксидных каталитических систем, условия проведения физико-химического анализа и каталитических испытаний в реакции углекислотной газификации гидролизного лигнина, а также процессы пробоподготовки. Схема экспериментальной части работы представлена на рисунке 1. Для проведения данного исследования лигнин был получен из остатков опытно-промышленного производства фурфурола из древесины дуба и вяза по ТУ ВУ 490822905.001-2015. Гидролиз лигнина в исходном сырье проводили с использованием 2% H_2SO_4 при температуре 110–140 °С.

Каталитические системы наносили на поверхность гидролизного лигнина методом пропитки по влагоемкости из растворов солей соответствующих металлов. Для исследования состояния активного компонента катализатора в процессе углекислотной конверсии навеску каждого из подготовленных образцов прокаливали при 300 °С в течение 1 часа в токе углекислого газа для моделирования условий начала реакции.

Для определения оптимального метода нанесения соединений переходного металла на поверхность гидролизного лигнина были подготовлены образцы с использованием различных прекурсоров железа: $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду, этанол, ацетон, изопропанол.

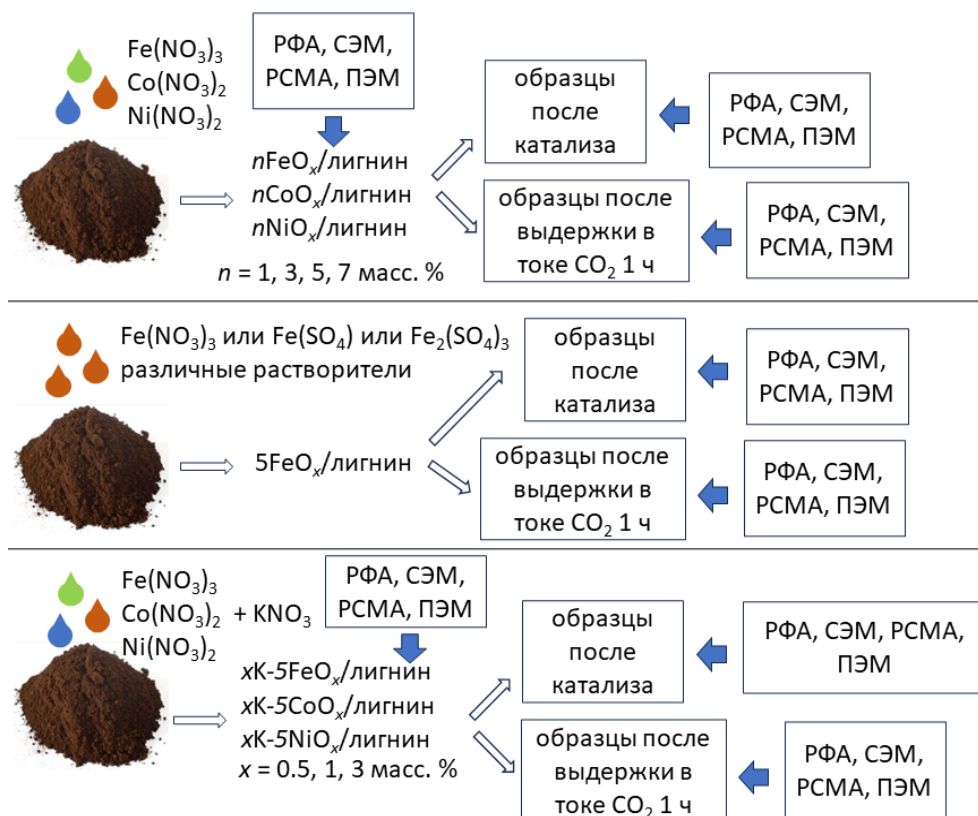


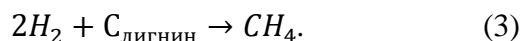
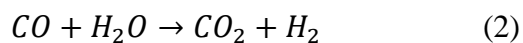
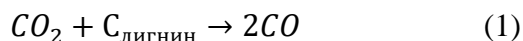
Рисунок 1. Схема экспериментальной части работы.

Для образца, приготовленного с использованием дистиллированной воды в качестве растворителя, также исследовали влияния количества растворителя на каталитическую активность полученного материала в процессе углекислотной газификации (по влагоемкости и с двухкратным избытком относительно влагоемкости).

Промотированные каталитические системы были синтезированы методом совместной пропитки по влагоемкости с двухкратным избытком воды из растворов смеси нитрата металла триады железа (5 масс. %) и нитрата калия (1; 0,5; 3 масс. %).

Для проведения процесса углекислотной газификации лигнина была собрана проточная каталитическая установка. Принцип работы установки: в кварцевый реактор проточного типа, с внутренним диаметром 8 мм, с помощью регуляторов расхода газа Bronkhorst EL-FLOW SELECT F-111B подавали CO_2 при давлении 1 атм и линейном изменении температуры $10\text{ }^\circ\text{C}$ в минуту в диапазоне $100\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$. Скорость потока CO_2 составляла 30 мл/мин. Масса загрузки гидролизного лигнина или гидролизного лигнина с катализатором, составляла 1 г, размер частиц $0,25\text{--}0,5$ мм. On-line анализ продуктов реакции осуществляли с помощью газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000 с детектором по теплопроводности и колонкой М ss316 $3\text{м} \times 2\text{мм}$, Hayesep Q 80/100меш. Температура колонки менялась по следующей программе: $40\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1,5 мин., подъём до $100\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, далее выдержка при $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Эффективность катализатора оценивалась по конверсии углекислого газа в температурном диапазоне от 100 до 850 °С. В реакционной зоне для лигнина протекают следующие процессы:



В **Главе 3** представлены и обсуждены полученные результаты исследования.

В **Главе 4** рассмотрены результаты дополнительных экспериментов по оценке точности определения количеств веществ реагентов и продуктов процесса каталитической углекислотной конверсии гидролизного лигнина.

Характеристика исходного гидролизного лигнина

Гидролизный лигнин — побочный продукт деревообрабатывающей промышленности, представляет собой полимер ароматической природы, состоящий из фенилпропановых звеньев (рис. 2). Выбор гидролизного лигнина как углеродного материала обусловлен, с одной

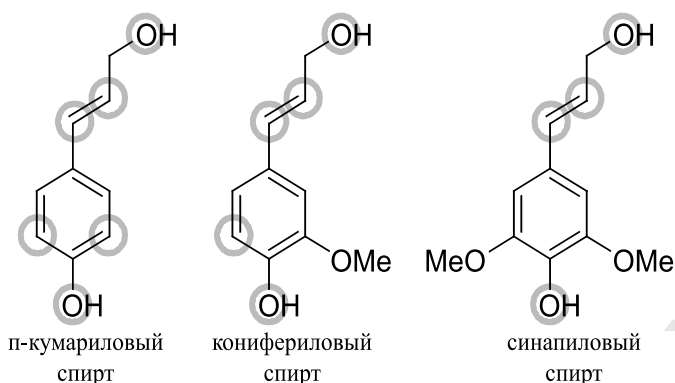
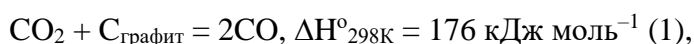


Рисунок 2. Основные мономеры гидролизного лигнина.

стороны, большим ежегодным производством этого побочного продукта, что требует нового способа его утилизации или переработки в более ценные химические продукты. С другой стороны, реакция газификации углеродного материала (например, графита) сильно эндотермична (1) и протекает с количественной конверсией только при температурах около 1000 °С:



тогда как использование катализаторов, нанесенных на поверхность углеродного материала, позволяет снизить температуру процесса.

В результате углекислотной газификации гидролизный лигнин практически полностью превращается в синтез-газ при паровой конверсии или преимущественно в CO при сухом риформинге.

Элементный состав гидролизного лигнина также исследовали с помощью CHNOS-анализа, который позволяет определить количество углерода (C), кислорода

(O), водорода (H), азота (N) и серы (S) в образце. Результаты анализа представлены в таблице 1. Можно обратить внимание, что образец содержит довольно большой процент зольности, обусловленный наличием примесей кремния, алюминия и других элементов в своём составе.

Таблица 1. CHNOS-анализ гидролизного лигнина

Элемент	C	O	H	N	S	Зола
Масс. доля, %	52,82	31,91	5,34	0,36	0,18	9,41

Исследование влияния массовой доли железа, кобальта и никеля на зависимость конверсии углекислого газа от температуры в процессе газификации гидролизного лигнина

Использование соединений переходных металлов, в частности элементов триады железа, перспективно с точки зрения углекислотной газификации гидролизного лигнина в связи с их малой степенью воздействия на экосистему Земли и низкой стоимостью. Кроме того, эти металлы легко извлекаются после газификации и подлежат вторичной переработке.

На первом этапе было исследовано влияние концентрации активного компонента в гидролизном лигнине на скорость углекислотной газификации. Для этого, на гидролизный лигнин наносили нитрат соответствующего металла, из расчета на то, чтобы в конечном образце концентрация активного металла составляла 1, 3, 5, 7 масс. %.

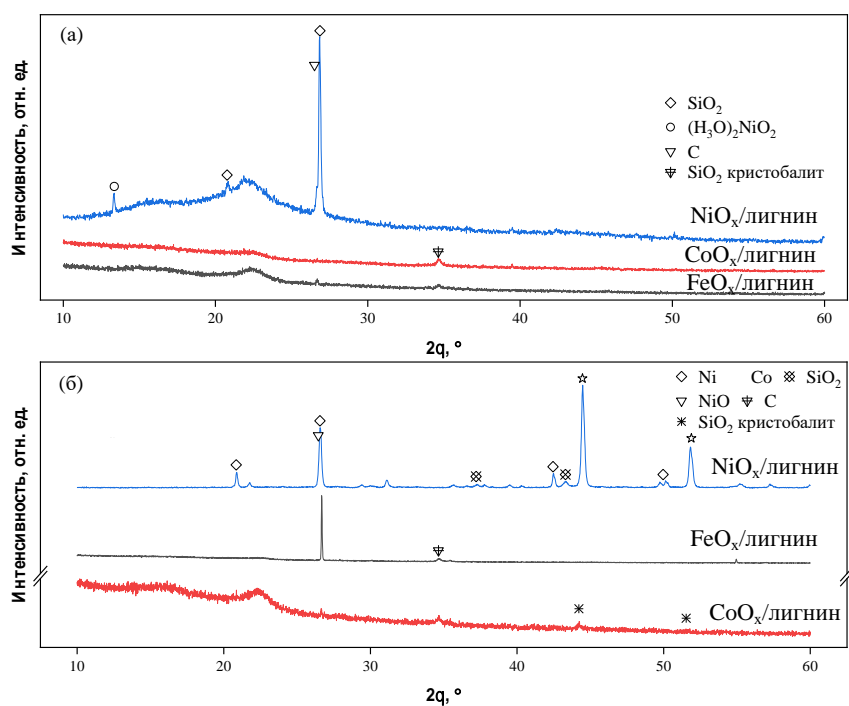


Рисунок 3. Дифрактограммы образцов $7\text{FeO}_x/\text{лигнин}$, $7\text{CoO}_x/\text{лигнин}$ и $7\text{NiO}_x/\text{лигнин}$ до (a) и после (б) реакции углекислотной конверсии.

На Рисунке 3 представлены данные РФА образца гидролизного лигнина, с введенными в состав оксидами железа, кобальта и никеля (7 масс. %): (а) - после прокаливания в атмосфере CO_2 в течение 1 часа при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$, (б) - остатков образцов гидролизного лигнина, содержащего 7 масс. % железа, кобальта или никеля после процесса углекислотной конверсии. На дифрактограммах всех образцов присутствуют рефлексы, соответствующие углероду и кварцу, они характерны для исходного гидролизного лигнина. Дифрактограмма образца $7\text{FeO}_x/\text{лигнин}$ после каталитических испытаний содержит рефлексы магнетита, $7\text{CoO}_x/\text{лигнин}$ — CoO , $7\text{NiO}_x/\text{лигнин}$ после прокаливания в потоке CO_2 при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается рефлекс, соответствующий соединению $(\text{H}_3\text{O})_2\text{NiO}_2$, тогда как на дифрактограмме этого же образца после углекислотной газификации наблюдаются рефлексы, соответствующие NiO и металлическому никелю.

Известно, что в процессе газификации углерода активными центрами являются металлические наночастицы, которые образуют карбиды, однако по данным РФА образцов после газификации фазы карбида никеля не обнаружено.

Результаты ПЭМ образцов представлены на рисунке 4, образцы $7\text{FeO}_x/\text{лигнин}$ и $7\text{CoO}_x/\text{лигнин}$ демонстрируют равномерное распределение частиц металла на поверхности гидролизного лигнина, с размером частиц менее 3 нм, ввиду этого измерить размер частиц не представляется возможным.

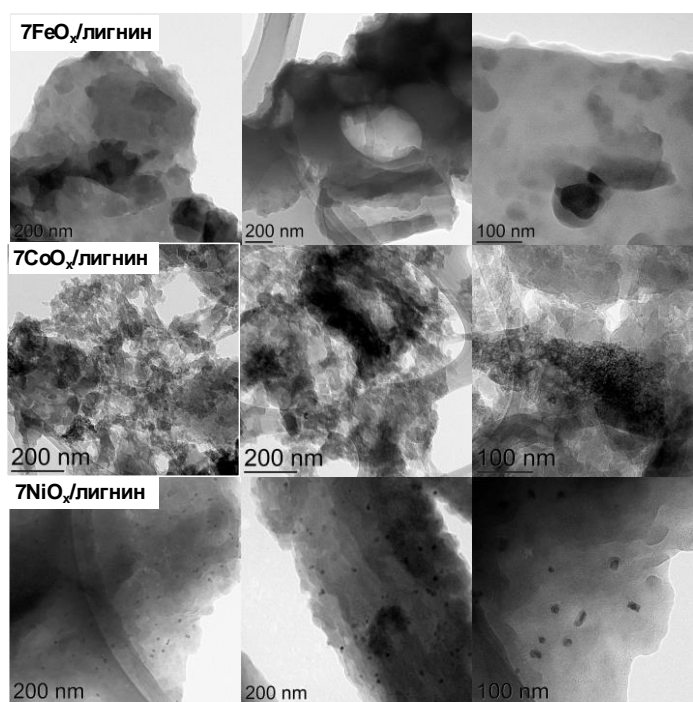


Рисунок 4. Результаты просвечивающей электронной микроскопии образца гидролизного лигнина с нанесенными соединениями железа, кобальта и никеля (7 % масс.) после прокаливания в атмосфере CO_2 при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа.

На поверхности образца $7\text{NiO}_x/\text{лигнин}$ наблюдаются наночастицы никеля, средний размер которых равен 17 ± 4 нм, и достаточно равномерно распределенных на поверхности углеродного материала. Следует отметить, что после процесса углекислотной газификации морфология образца содержащего оксид никеля претерпевает значительные изменения. Нагрев реакционной смеси приводит к агрегации частиц, образуются сферические наночастицы, при этом средний размер частиц увеличивается в 7–8 раз, до 127 ± 52 нм (рис. 5). Увеличение размера частиц происходит за счет образования структуры ядро (Ni)-оболочка(C), что, по-видимому, связано с деструкцией лигнина на частицах Ni с последующим обволакиванием поверхности частиц углеродсодержащими фрагментами.

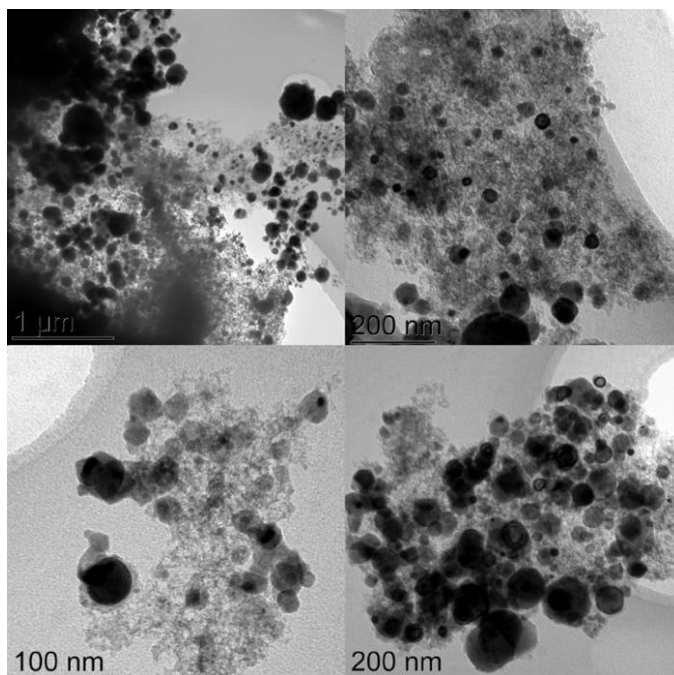


Рисунок 5. Микрофотографии ПЭМ образца $7\text{NiO}_x/\text{лигнин}$ после газификации.

Каталитические исследования проводили в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении в атмосфере углекислого газа. Полученные системы проявляют высокую каталитическую активность в исследуемой реакции. Использование Fe- и Co-содержащих катализаторов приводят к близким значениям конверсии углекислого газа (рисунок 6а). Наиболее высокой активностью в процессе углекислотной конверсии гидролизного лигнина обладает катализатор на основе железа, с концентрацией 5 и 7 масс. %. На рисунке 6б представлена зависимость конверсии углекислого газа от температуры для образцов исходного лигнина, а также для образцов, пропитанных железом, кобальтом и никелем, с массовым содержанием металла 7 %. Конверсия при использовании катализатора на основе соединений металлов увеличилась более чем на 40 % относительно лигнина без катализатора (800 °С). Использование металлов на поверхности гидролизного лигнина в качестве катализатора позволяет сместить кривую конверсии в более низкотемпературную область, причем конверсия углекислого газа для образцов с катализатором почти в два раза превышает конверсию CO_2 для образца без катализатора при температурах 500–800 °С.

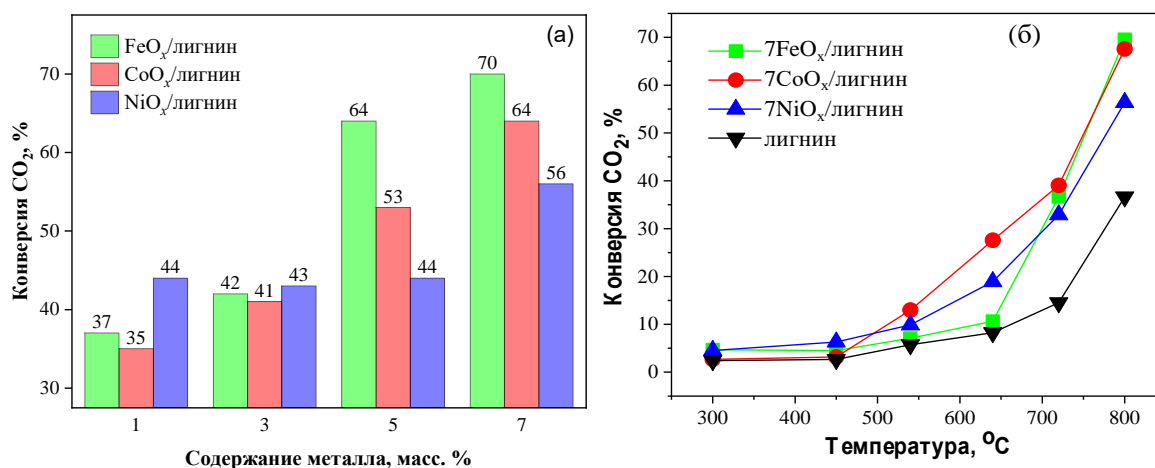


Рисунок 6 (а) Зависимость конверсии углекислого газа от массовой доли нанесенного металла на гидролизный лигнин при температуре 800 °C; (б) зависимость конверсии углекислого газа от температуры для образцов: лигнин, 7FeO_x/лигнин, 7CoO_x/лигнин, 7NiO_x/лигнин.

Влияние способа нанесения соединений Fe на поверхность гидролизного лигнина на активность в процессе его конверсии в присутствии CO₂

Использование металлоксидных катализаторов позволяет проводить процесс в более мягких условиях, однако, необходимо разработать способы приготовления катализаторов в условиях осаждения металла на поверхность углеродного материала, из-за специфических свойств поверхности, таких как пористость, смачиваемость и др. Кроме этого, значительное влияние на эффективность катализатора оказывает выбор прекурсора активного компонента и растворителя. Ввиду этого, данный этап работы направлен на выявление корреляции между способом осаждения железа на гидролизный лигнин, физико-химическими свойствами и каталитической активностью полученных материалов.

Для этого были синтезированы каталитические системы методом пропитки различными солями железа (Fe(NO₃)₃, FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃) с использованием различных растворителей (вода по влагоемкости и двукратной избыточной пропитке, изопропанол, ацетон, этанол), с концентрацией железа 5 масс. % в конечном образце.

Список синтезированных образцов и результаты РСМА приведены в таблице 2. Стандартные отклонения значений массовой доли железа в образцах увеличивались следующим образом: FN-ацетон < FN-2H₂O < FN-iPrOH < FN-1H₂O < FN-этанол << FS-II << FS-III. Очевидно, что природа растворителя влияет на однородность нанесения соединений железа. Образцы, приготовленные пропиткой раствором нитрата железа, имеют тенденцию к более равномерному распределению железа по поверхности, чем образцы, приготовленные из растворов сульфата железа, последние демонстрируют наименьшую равномерность распределения железа, что видно из гораздо более высокого среднего содержания железа на поверхности и высокого значения стандартного

отклонения. Более равномерное распределение можно получить, выбрав в качестве прекурсора нитрат железа (III), а в качестве растворителя изопропанол, ацетон, этанол или H₂O (двукратное количество по сравнению с влагоемкостью материала). Возможная причина такого поведения может быть связана с тем, что лигнин является гидрофобным полимером, поскольку большая часть мономерного звена состоит из замещенного бензольного кольца и углеводородной боковой цепи. В ряду применяемых растворителей различаются полярности растворителей, а также, предположительно, различается сродство растворителя к поверхности лигнина и способность растворять (сольватировать) соли железа. Это приводит к разной скорости роста частиц оксида железа, поэтому есть два основных варианта: образуются мелкие частицы, но их количество велико, или на поверхности присутствуют относительно крупные частицы, но их количество значительно меньше. Все промежуточные варианты также возможны.

Таблица 2. Средние значения и стандартные отклонения (СКО) содержания железа на поверхности лигнина, полученные методом РСМА.

Название образца	Растворитель, используемый в синтезе	Соль-прекурсор	$\langle\omega\rangle$ масс., %	СКО, %
FN-1H ₂ O	Вода, по влагоемкости	Fe(NO ₃) ₃	7,8	2,1
FN-2H ₂ O	Вода, двукратный избыток относительно влагоемкости	Fe(NO ₃) ₃	5,8	1,5
FN-iPrOH	Изопропанол	Fe(NO ₃) ₃	5,5	2,0
FN-acetone	Ацетон	Fe(NO ₃) ₃	6,1	1,3
FN-ethanol	Этанол	Fe(NO ₃) ₃	6,6	2,7
FS-II	Вода, по влагоемкости	FeSO ₄	9,9	13,7
FS-III	Вода, по влагоемкости	Fe ₂ (SO ₄) ₃	9,7	9,9

Для оценки промежуточного состояния материала был подготовлен образец FN-2H₂O, который прокаливали при температуре 500 °С в течение часа в атмосфере CO₂. Результаты ПЭМ представлены на рисунке 7, видно, что по сравнению с образцами после прокаливания при 300 °С (рисунок 7 а–е, з), образец FN-2H₂O (рисунок 7 ж), после обработки при 500 °С, демонстрирует на ПЭМ-изображении (рисунок 7ж) большее количество мелких закристаллизованных участков; можно предположить, что в ходе прокаливания при выбранной температуре начинается процесс углекислотной конверсии, в ходе которой начинается укрупнение частиц, за счет формирования структуры ядро(Fe)-оболочка (С).

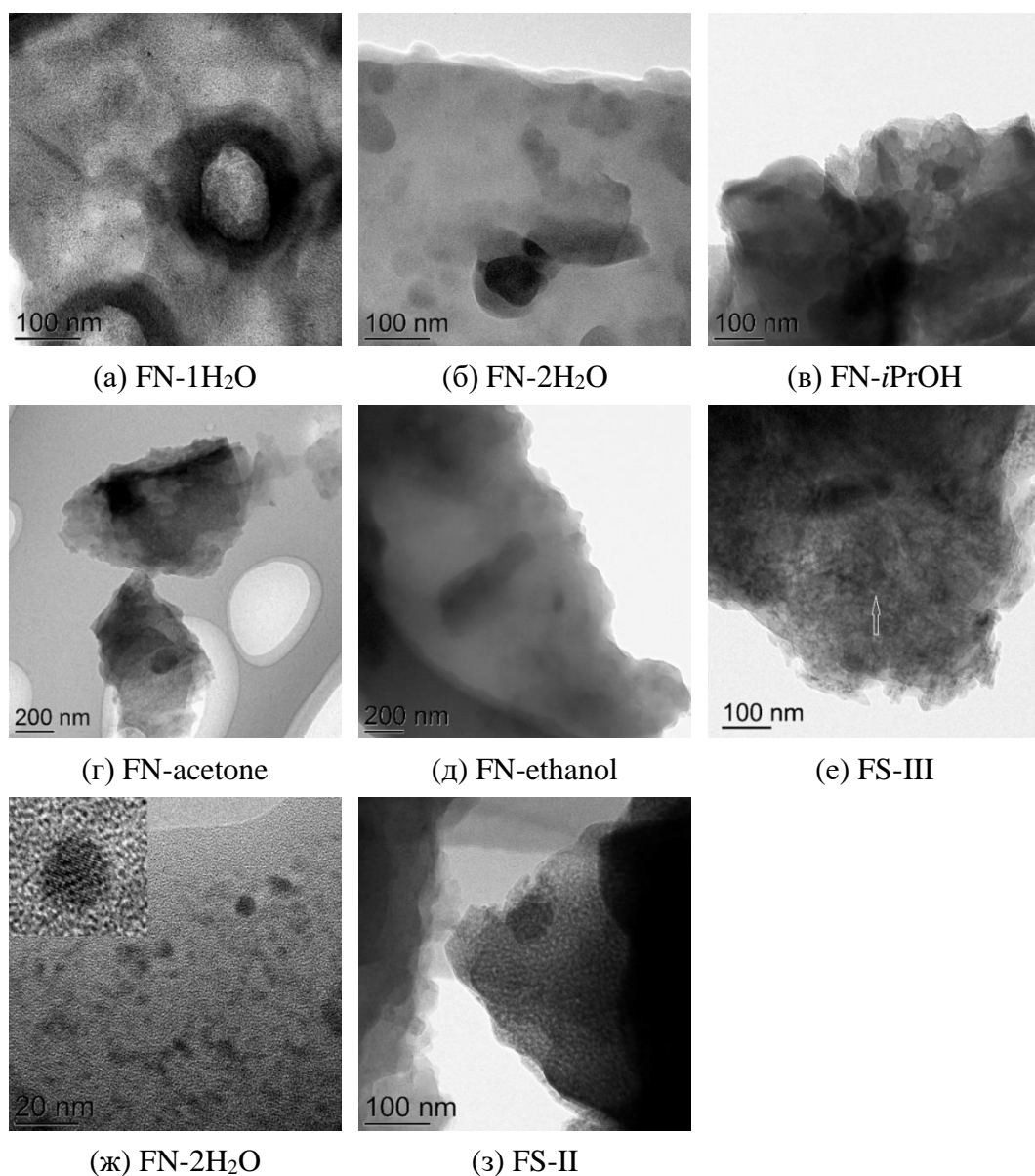


Рисунок 7. ПЭМ-изображения приготовленных материалов после прокаливания при 300 °С в атмосфере CO_2 в течение часа и образца FN-2H₂O (ж) после обработки при 500 °С в атмосфере CO_2 .

Каталитические исследования. Наиболее высокой каталитической активностью обладает образец лигнина, полученный пропиткой нитратом железа (III) с использованием избытка воды в качестве растворителя (рисунок 8). Этот материал позволяет достичь каталитической активности примерно в два раза выше, чем у образца чистого лигнина (который продемонстрировал конверсию CO_2 39 % также при 800 °С). Все способы пропитки и все прекурсоры показали увеличение конверсии диоксида углерода по сравнению с исходным лигнином. Обобщая результаты каталитических

испытаний, конверсия CO_2 снижается следующим образом: $\text{FN-2H}_2\text{O} > \text{FN-acetone} \approx \text{FN-1H}_2\text{O} = \text{FN-iPrOH} > \text{FN-EtOH} > \text{FS-II} > \text{FS-III} > \text{чистый лигнин}$.

Заметно, что четыре наиболее активных образца — это образцы, имеющие наибольшую равномерность распределения железа по поверхности образцов. Можно предположить, что условия синтеза напрямую определяют распределение железа, которое в дальнейшем определяет каталитическую активность.

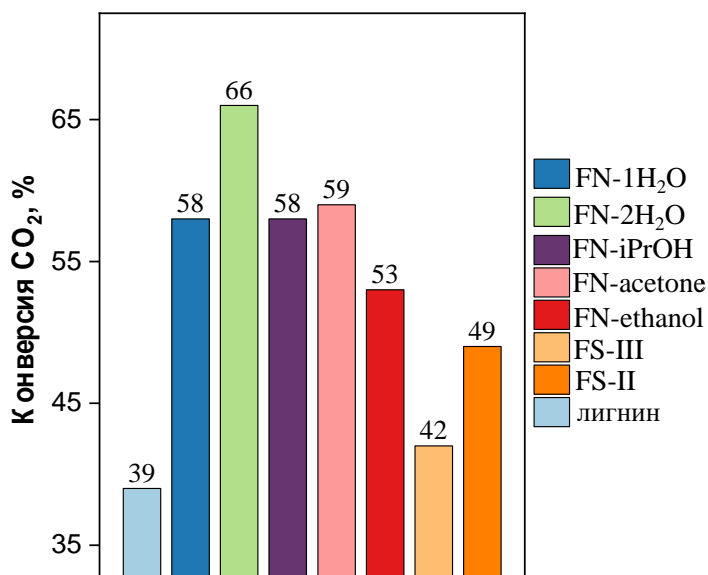


Рисунок 8. Результаты каталитических испытаний приготовленных Fe-содержащих материалов и исходного лигнина в реакции конверсии лигнина в присутствии CO_2 при 800°C .

Исследование влияния добавок калия на каталитическую активность соединений железа в реакции углекислотной конверсии гидролизного лигнина

Для исследования влияния содержания соединений калия на процесс углекислотной конверсии гидролизного лигнина была подготовлена серия образцов методом совместной пропитки по влагоемкости с содержанием калия 0,5; 1; 3 масс. % и содержанием второго металла (Fe, Co или Ni) 5 масс. %. Также для сравнения были приготовлены монометаллические катализаторы, содержащие только калий 0,5; 1 и 3 масс. %.

Исследование каталитических систем методом ПЭМ показало, что образцы, перед каталитическими испытаниями (после прокаливания в атмосфере CO_2 при 300°C) содержат частицы с различным средним размером, причем различимые в ПЭМ частицы были обнаружены в образце 3К-Ni, тогда как образцы 3К-Fe и 3К-Co не показали таких различимых частиц, поэтому можно предположить, что размеры частиц неразличимо малы (рисунок 9). После каталитических испытаний размер частиц образца 3К-Co практически не изменился, тогда как, в случае образца 3К-Ni появились более крупные частицы металла. Образование более крупных частиц никеля на образце после прокаливания в CO_2 при 300°C можно предположительно объяснить худшим средством этого металла к поверхности углеродного материала. Предварительная гипотеза о механизме процесса относится к образованию наночастиц карбидов на углеродных материалах: диффузия углерода через частицы карбида металла обусловлена градиентом

концентрации углерода в образце. Это способствует реакции на поверхности карбида между углеродом и молекулой CO_2 , приводящей к образованию двух молекул CO .

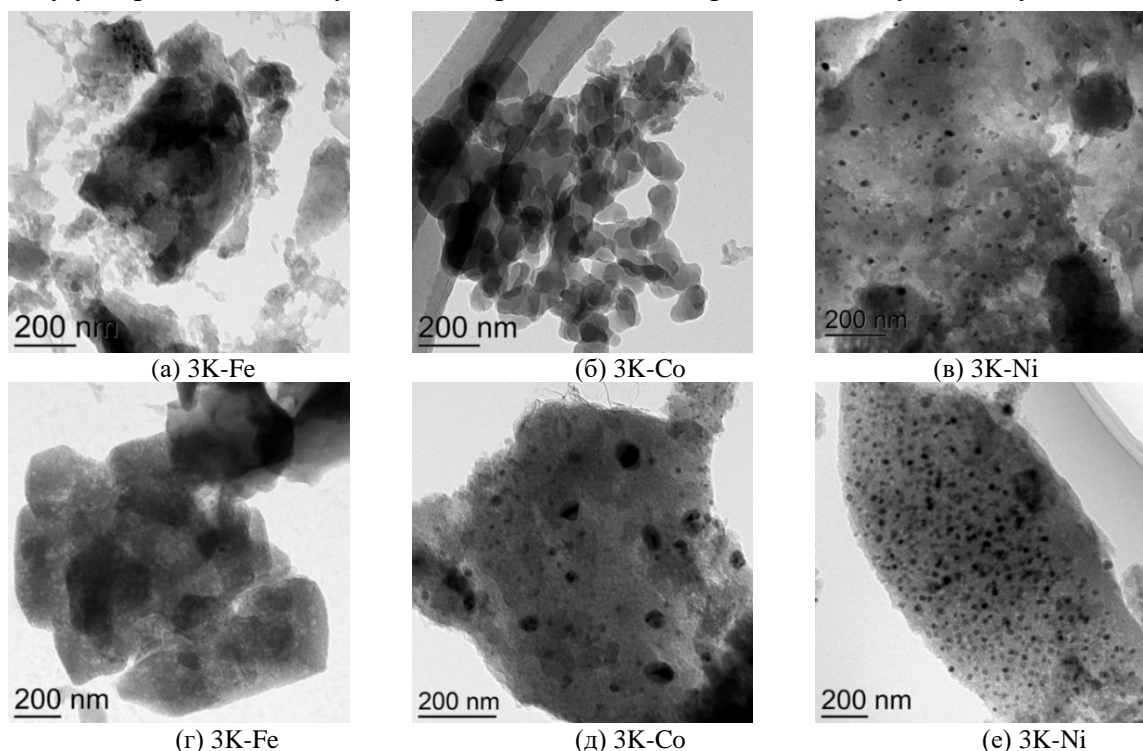


Рисунок 9. ПЭМ-изображения образцов (а–в), нагретых до $300\text{ }^\circ\text{C}$ в токе CO_2 ; (г–е) после каталитической газификации с помощью CO_2 содержащих соединения 5 масс. % Fe, Co, Ni соответственно и 3 масс. % калия.

Фазовый состав образцов после прокаливания в токе CO_2 при $300\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 10а) и после каталитической газификации (рисунок 10б) исследовали методом РФА. Все образцы после прокаливания в токе CO_2 при $300\text{ }^\circ\text{C}$ демонстрируют только рефлексы фазы нитрита калия и фазы кремнезема вместе с гало при $20\text{--}25^\circ$, соответствующему аморфному кремнезему. Наличие рефлексов от фазы KNO_2 и отсутствие рефлексов от KNO_3 свидетельствует о том, что нитрат-анион, являющийся сильным окислителем, восстанавливался компонентами лигнина при предварительном прокаливании. Интенсивность рефлексов KNO_2 снижается в следующем порядке: $3\text{K-Ni} > 3\text{K-Fe} \gg 3\text{K-Co}$. Образец 3K-Co имеет настолько слабые рефлексы фазы KNO_2 , что их невозможно четко обозначить.

После каталитической газификации образцы 3K-Co и 3K-Ni демонстрируют относительно простой фазовый состав: видны только рефлексы металлического Co или Ni вместе с кристобалитом, а также аморфное гало от кремнезема (рисунок 10 б). В то же время фазовый состав образца 3K-Fe значительно сложнее: кремнезем присутствует в виде кристобалита, альфа-кварца и фазы аморфного кремнезема. Частицы железа состоят из фазы магнетита (Fe_3O_4) и Fe_2O_3 , а также в образце присутствует карбид железа.

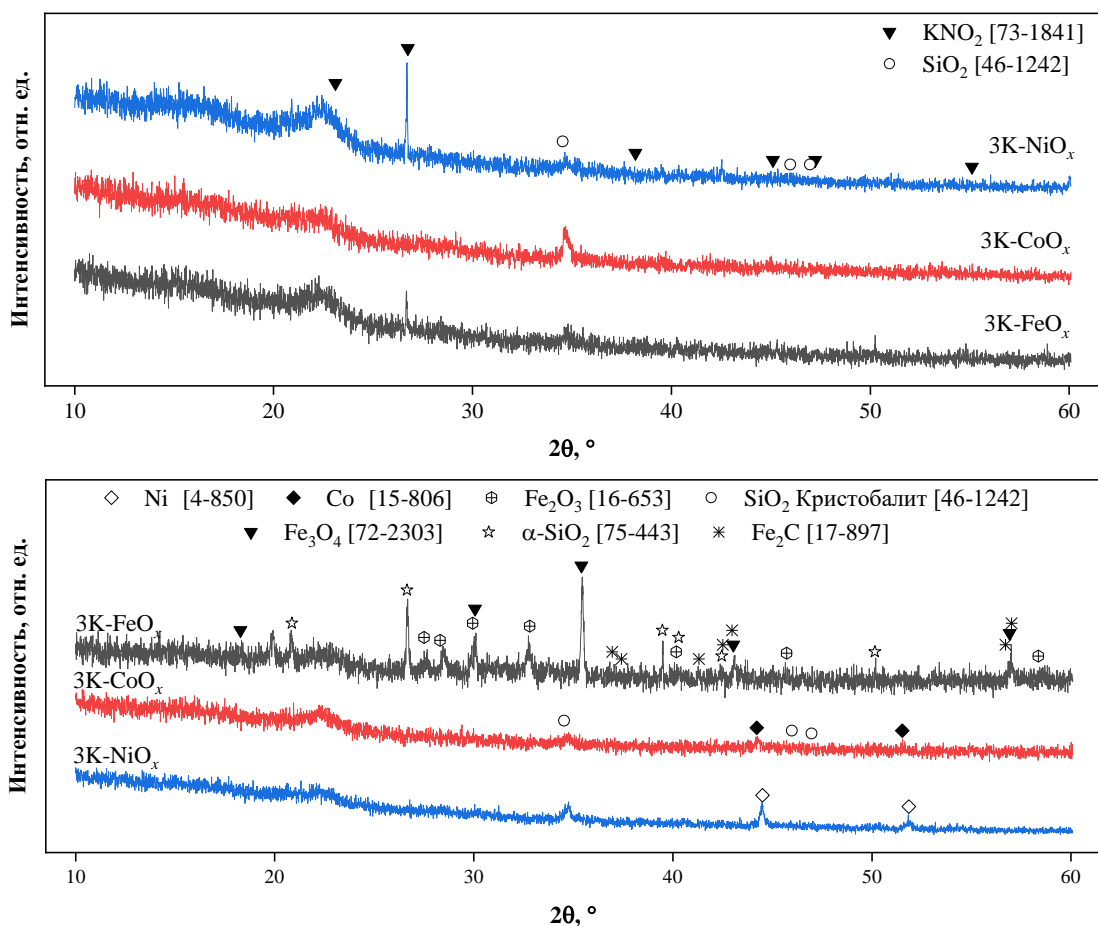


Рисунок 10. Рентгенограммы образцов (а) после прокаливания при 300 °С в токе CO_2 ; (б) после углекислотной газификации при 300 °С.

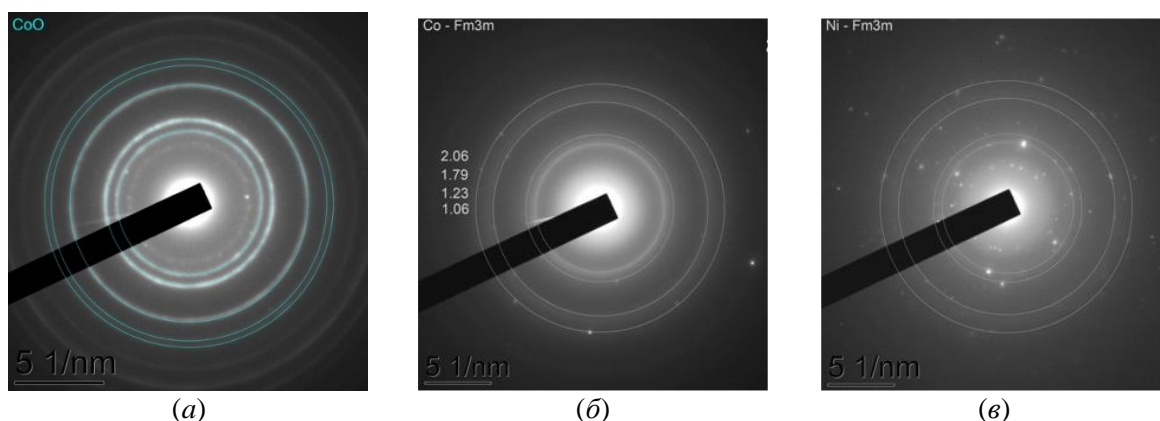


Рисунок 11. Электронограммы, полученные при исследовании с помощью ПЭМ образцов (а) 3К-Со после прокаливания при 300 °С в токе CO_2 . (б) 3К-Со и (в) 3К-Ни после каталитических испытаний при газификации в CO_2 .

Предварительно его образование можно объяснить тем, что биосырье имеет сложный состав и в пробе присутствуют все необходимые прекурсоры. Поскольку фазы кристобалита стабильны при температурах выше 1470 °С согласно фазовой диаграмме для SiO_2 , можно предположить, что в процессе газификации локальная температура может быть достаточно высокой для образования этой фазы. Кроме того, наличие

металлических кобальта и никеля в образцах после каталитической газификации в CO_2 (3К-Со и 3К-Ni) было подтверждено с помощью исследования методом электронной дифракции.

Каталитические исследования. Все образцы демонстрируют более высокие активности, чем исходный гидролизный лигнин без введения дополнительных металлов (рисунок 12). Исключение составляют только образцы 0,5К и 1К, демонстрирующие близкую каталитическую активность к исходному лигнину. В случае фиксированной загрузки калия меньшую каталитическую активность проявляли образцы, содержащие Ni, более активными были образцы, содержащие Fe, и наиболее активными были образцы содержащие Со. Примечательно, что образцы с добавлением только переходного металла демонстрировали увеличение конверсии CO_2 на 10 и 14 % для Fe и Со соответственно. В то же время при загрузке вместе с нитратом калия эти металлы проявляли синергизм и прирост конверсии CO_2 составлял 30 и 29 % для Fe и Со соответственно.

Несмотря на то, что при загрузке калия 0,5 и 1 масс. % активность образцов с соединениями кобальта выше, чем образцов с содержанием железа, в случае с 3 масс. % присутствия калия в образцах конверсия CO_2 демонстрирует обратный порядок. Тем не менее разница невелика и может быть интерпретирована как величина, соотносящаяся с ошибкой в рассматриваемом эксперименте. Железосодержащие образцы, демонстрирующие самый низкий уровень конверсии, в сочетании с 3 масс. % К демонстрирует значительное увеличение своей активности в рассматриваемом процессе. Это может быть связано с большим содержанием калия в независимости от второго компонента, но действительно контрольные испытания с сериями, приготовленными только с калием в качестве активного компонента, не подтвердили эту гипотезу, и здесь можно сделать вывод о явном синергизме.

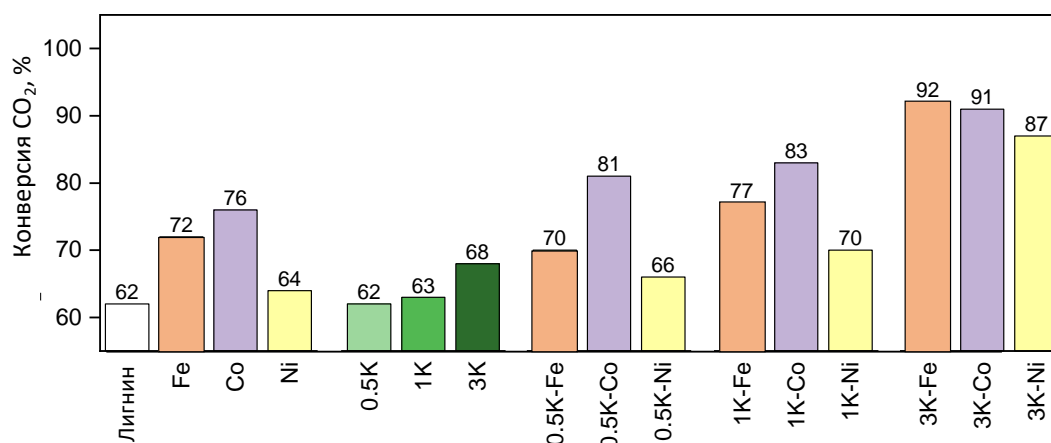


Рисунок 12. Конверсии CO_2 при температуре 800 °С для образцов с введенным на поверхность лигнина железом, кобальтом, никелем и калием.

Для оценки выхода по углероду из углекислого газа и из гидролизного лигнина и влияние нанесенных катализаторов на этот процесс были проинтегрированы потоки CO_2 на входе в реактор и потоки CO_2 и CO на выходе по времени для всех рассматриваемых экспериментов. Также по массе загруженного материала и массовой доле углерода в лигнине из данных элементного анализа были получено количество углерода в образцах. После очевидных преобразований было получено количество вещества в ммоль для реагентов и продуктов рассматриваемого процесса.

Результаты расчетов представлены на рисунках 13 и 14. Интегральные конверсии в монооксид углерода наибольшие для образцов с содержанием кобальта. Конверсия при $800\text{ }^\circ\text{C}$ не является абсолютным индикатором активности катализатора в выбранном процессе, принимая во внимание тот факт, что мы работаем с реальным материалом, который содержит большое количество неэквивалентных атомов углерода, которые вступают в реакцию в разное время, в зависимости от своего положения и активности. То есть, к $800\text{ }^\circ\text{C}$, по данным интегральных конверсий можно заметить, что большая часть углерода в случае образцов с кобальтом уже вступила в реакцию, а в случае образцов с содержанием железа и никеля, большая часть углерода, оставшегося к началу процесса газификации (более $500\text{ }^\circ\text{C}$) не успела прореагировать, учитывая тот факт, что оценка углерода в гидролизном лигнине происходит с учетом того углерода, который материал теряет при пиролизе.

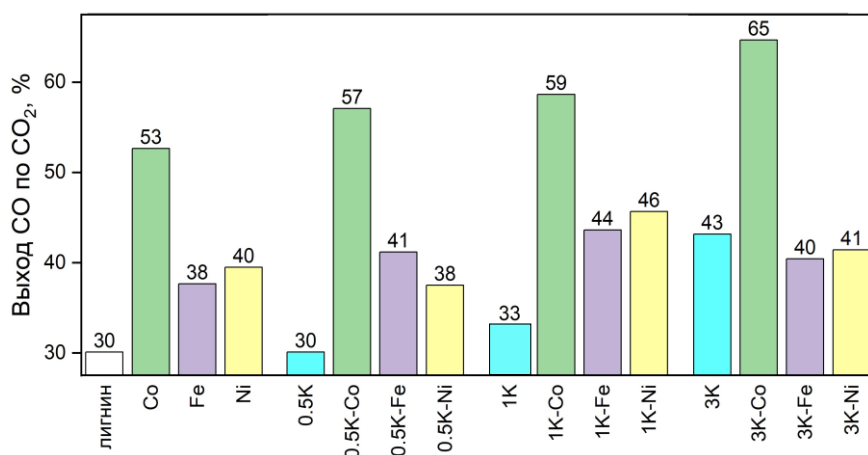


Рисунок 13. Выход монооксида углерода по CO_2 в рассматриваемом процессе для исходного гидролизного лигнина и материалов, синтезированных на его основе (массовая доля переходного металла в образцах составляет 5 %).

Таким образом, образцы 3K-Fe и 3K-Ni содержат большее количество активных атомов углерода, которые к $800\text{ }^\circ\text{C}$ только начинают вступать в реакцию, а в образце 3K-Co, эти атомы углерода уже вступили в реакцию с образованием CO . Более полная конверсия, по-видимому, привела к укрупнению металлсодержащих частиц в образце с кобальтом, по сравнению с образцом с никелем в составе, которые были извлечены из реактора при одинаковом времени и условиях процесса.

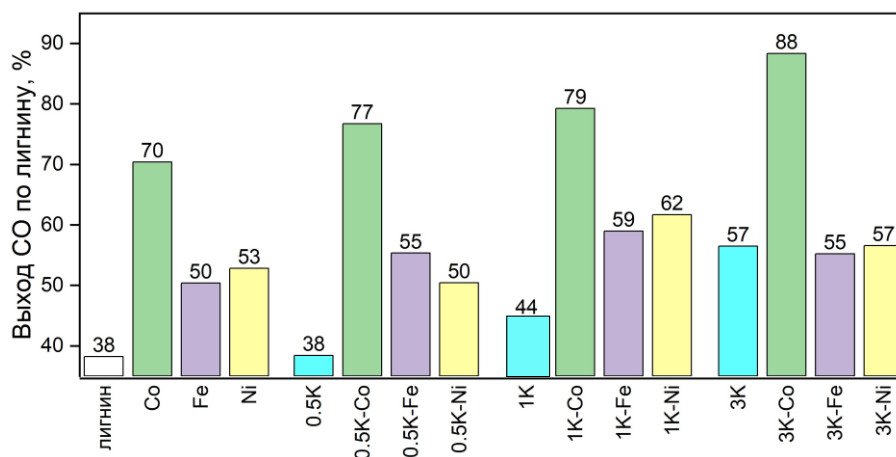


Рисунок 14. Выход монооксида углерода по лигнину в рассматриваемом процессе для исходного гидролизного лигнина и материалов, синтезированных на его основе (массовая доля переходного металла в образцах составляет 5 %).

Материальный баланс

В оценки сходимости материального баланса, в работе были проведены дополнительные эксперименты углекислотной газификации для образцов: исходный лигнин, 3K-Fe/лигнин, 3K-Co/лигнин, 3K-Ni/лигнин. Сходимость материального баланса оценивалась как отношение количества углерода, попадающего в реактор (углерод из лигнина и углерод из CO_2 , проходящий через реактор за время проведения процесса), к количеству углерода, получаемого в результате процесса (газовые продукты, жидкие продукты, твёрдый остаток).

Количество углерода из исходного гидролизного лигнина было определено из массовой доли углерода, получаемого в ходе CHNS-элементного анализа и массы загрузки гидролизного лигнина. Результаты CHNS анализа остатков представлены в таблице 3. Количество углекислого газа, попадающее в реактор в ходе процесса, было определено по данным регуляторов расхода газа и времени проведения эксперимента.

Количество углерода в веществах-продуктах определяли из газовых продуктов, жидких продуктов и твёрдого остатка. Количество углерода в основных газовых продуктах (метан и CO) определяли по данным газовой хроматографии, интегрируя поток соответствующих веществ на выходе из реактора. Количество углерода в жидких продуктах определяли по массе жидких продуктов и данным, полученным в ходе CHNS анализа жидких продуктов.

Количество углерода, попадающее в реактор и количество углерода в продуктах процесса были просуммированы, как указано выше. Отношение количеств углерода, попавших в реактор и обнаруженные в продуктах представлены в таблице 4.

Таблица 3. Результаты CHNS анализов твёрдых и жидких остатков углекислотной конверсии.

Материал	$\omega_C, \%$	$\omega_H, \%$	$\omega_N, \%$	$m_i, \text{Г}$
Исходный лигнин, тв. ост.	2,33	0,02	0,06	0,6742
Исходный лигнин, ж. ост.	61,52	6,73	0,57	0,818
ЗК-Fe, тв. ост.	0,47	0,01	0,12	1,264
ЗК-Fe, ж. ост.	48,12	5,34	7,39	0,967
ЗК-Co, тв. ост.	0,46	0,04	0,15	1,361
ЗК-Co, ж. ост.	51,26	5,78	8,17	1,166
ЗК-Ni, тв. ост.	0,30	0,04	0,15	1,461
ЗК-Ni, ж. ост.	41,8	5,22	9,98	0,982

Таблица 4. Материальный баланс по углероду для рассматриваемых материалов в ходе углекислотной конверсии.

Материал	n_C в материале, ммоль	n_C в CO_2 , поступающем в реактор, ммоль	$\sum n_C$ вход, ммоль	n_C в тв. остатке, ммоль	n_C в ж. остатке, ммоль	n_C в газовых продуктах, ммоль	$\sum n_C$ в продуктах, ммоль	$\sum n_C$ в продуктах / $\sum n_C$ вход, %
Исходный лигнин	263,9	745,9	1009,8	1,3	41,9	857,08	900,32	89,16
ЗК-Fe	263,9	643,4	907,3	0,5	38,8	763,26	802,54	88,45
ЗК-Co	263,9	533,6	797,5	0,5	49,8	679,35	729,64	91,49
ЗК-Ni	263,9	573,8	837,7	0,3	34,2	714,90	748,91	89,41

Существенные потери углеродсодержащих продуктов обусловлены сложностью процесса, синхронным протеканием пиролиза, взаимодействием с газифицирующим агентом и др. Наличие низкомолекулярных органических продуктов, которые не подвергались анализу газовой хроматографией, сорбцией продуктов на внутренних стенках капилляров установки – основные источники потерь углерода в ходе рассматриваемого процесса.

Отличие выхода по углероду в монооксид для данного опыта по сравнению с представленными в данной работе ранее обусловлено более низким отношением объемного потока одного из реагентов (CO_2) относительно опыта с использованием реактора — трубки. В случае прямого реактора с внутренним диаметром 8 мм и объемным потоком диоксида углерода 30 мл/мин поток CO_2 через единицу внутренней площади сечения реактора составляет 0,597 мл/мм². В случае использования реактора с расширением для большей загрузки с внутренним диаметром 20 мм и объемным потоком

100 мл/мин поток на единицу площади внутреннего сечения реактора составляет 0,318 мл/мм². Уменьшение концентрации CO₂ в ходе процесса объясняет меньший выход по монооксиду углерода и по углероду лигнина, относительно опытов с прямым реактором.

Различие в количестве углерода в детектируемых газовых продуктах объясняется различной длительностью экспериментов. В случае исходного лигнина процесс происходил дольше, а так как в сумме количеств веществ газовых продуктов есть существенный вклад непрореагировавшего CO₂, то в газовых продуктах исходного лигнина существенно превышает аналогичный параметр для лигнина с использованием любого из катализаторов.

Заключение

В работе были синтезированы серии катализаторов, содержащих соединения триады железа, и исследована их активность в реакции углекислотной конверсии гидролизного лигнина в монооксид углерода. Было показано, что наибольшей каталитической активностью в данной реакции обладают соединения железа. Соединения никеля с массовым содержанием металла 5% масс. и 7% масс (по отношению к количеству исходного лигнина) проявляют меньшую каталитическую активность в данном процессе. Однако при более низком содержании переходного металла (1 и 3 масс. %) каталитическая активность катализаторов, полученных на основе всех трех элементов триады железа достаточно близка. Оптимальное содержание металла по данным эксперимента составило 7 % по массе.

Было исследовано влияние различных методов нанесения на поверхность лигнина, выступающего в качестве реагента, соединений железа на каталитическую активность в углекислотной конверсии лигнина. Показано, что наибольшая конверсия CO₂ наблюдается при использовании метода нанесения прекурсора железа пропиткой водным раствором соли железа с избытком воды относительно влагоемкости гидролизного лигнина. Физико-химическими методами было показано, что данный способ обеспечивает также наилучшую равномерность в распределении соединения железа на поверхности гидролизного лигнина.

Исследовано влияние добавки калия в качестве промотора к катализаторам 5%FeO_x/лигнин, 5%CoO_x/лигнин и 5%NiO_x/лигнин. Было показано, что добавление 3 % масс. калия (в виде KNO₃) позволяет существенно увеличить конверсию углекислого газа в рассматриваемом процессе.

Исследовано влияние характера использованных образцов (чистый лигнин, 3%K-7%Fe/лигнин, 3%K-7%Co/лигнин, 3%K-7%Ni/лигнин) на материальный баланс по углероду в процессе углекислотной газификации лигнина. Потери углерода в ходе реакции составили в среднем 10,4 %, при этом наименьшие потери наблюдались при использовании образца 3%K-7%Ni/лигнин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Физико-химическими методами (РФА, СЭМ, ПЭМ) и с помощью каталитического эксперимента, ориентированного на углекислотную конверсию лигнина, исследованы системы MeO_x /лигнин, где Me - металл из триады железа — Fe, Co, Ni. Показано, что наибольшей каталитической активностью обладают образцы лигнина с добавленным к нему оксидом железа с содержанием металла 7 масс. %. При этом наименее активный образец, содержащий оксид никеля, после проведения реакции газификации демонстрирует образование относительно крупных частиц оксида никеля (II) и металлического никеля. Кобальтсодержащий образец CoO_x /лигнин также показывает образование фазы металлического кобальта по данным РФА. Есть основания предполагать, что высокая активность железосодержащего катализатора может быть обусловлена как природой самого металла, так и его высокой дисперсностью.
2. Показано, что оптимальным методом нанесения катализатора на поверхность гидролизного лигнина является пропитка лигнина водным раствором нитрата металла с двукратным избытком количества воды по сравнению с влагоемкостью исходного лигнина. При этом отмечена следующая закономерность: наиболее активные образцы MeO_x /лигнин демонстрируют наибольшую равномерность в распределении железа на поверхности лигнина по данным РСМА.
3. Установлено, что добавление 3 масс. % калия (в виде KNO_3) к нанесенным на лигнин оксидов металлов триады железа позволяет увеличить скорость конверсии углекислого газа в рассматриваемом процессе более чем на 50 % относительно соответствующего монометаллического образца MeO_x /лигнин при 800 °С.
4. Показано, что выходы монооксида углерода по углерод-содержащим реагентам для образцов MeO_x /лигнин с промотирующей добавкой калия уменьшаются в следующем ряду: CoO_x /лигнин >> FeO_y /лигнин \approx NiO_z /лигнин.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. A.A. Medvedev, A.L. Kustov, D.A. Beldova, S.B. Polikarpova, V.E. Ponomarev, E.V. Murashova, P.V. Sokolovskiy, L.M. Kustov, A synergistic effect of potassium and transition metal compounds on the catalytic behaviour of hydrolysis lignin in CO₂-assisted gasification. *Energies*, V. 16, № 11, 4335, 2023.
2. A.A. Medvedev, A.L. Kustov, D.A. Beldova, K.B. Kalmykov, M.Y. Mashkin, A.A. Shesterkina, S.F. Dunaev, L.M. Kustov, Influence of the method of Fe deposition on the surface of hydrolytic lignin on the activity in the process of its conversion in the presence of CO₂. *International Journal of Molecular Sciences*, V. 24, № 2, Pp. 1279–1290, 2023.
3. A.A. Medvedev, D.A. Beldova, K.B. Kalmykov, A.V. Kravtsov, M.A. Tedeeva, L.M. Kustov, S.F. Dunaev, A.L. Kustov, Carbon dioxide assisted conversion of hydrolysis lignin catalyzed by nickel compounds. *Energies*, V. 15, № 18, 6774, 2022.
4. A.A. Medvedev, A.L. Kustov, D.A. Beldova, A.V. Kravtsov, K.B. Kalmykov, B. Sarkar, E.M. Kostyukhin, L.M. Kustov, Gasification of hydrolysis lignin with CO₂ in the presence of Fe and Co compounds. *Mendeleev Communications*, V. 32, № 3, Pp. 402–404, 2022.
5. Медведев А.А., Кустов А.Л., Бельдова Д.А., Прибытков П.В., Костюхин Е.М., Кустов Л.М. Способ получения монооксида углерода из лигнина гидролизного под действием CO₂ // Патент РФ № #RU 2 741 006 C1, 22.01.2021.
6. Углекислотная конверсия гидролизного лигнина, катализируемая соединениями железа и кобальта. Бельдова Д.А., **Медведев А.А.**, Кустов А.Л. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», Москва, 10–27 ноября 2020.
7. Влияние способа нанесения соединений железа на поверхность гидролизного лигнина на эффективность углекислотной конверсии полученных материалов. Бельдова Д.А., **Медведев А. А.** Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», Москва, 12–23 апреля 2021.
8. Углекислотная конверсия гидролизного лигнина, катализируемая соединениями железа и кобальта. **Медведев А.А.**, Бельдова Д.А., Кустов А.Л. IV Российский конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Казань, 20–25 сентября 2021.
9. Возможности вовлечения CO₂ в каталитические реакции с целью получения ценных продуктов. Кустов А.Л., Тедеева М.А., Евдокименко Н.Д., **Медведев А.А.** IV Российский конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Казань, 20–25 сентября 2021.
10. Углекислотная конверсия гидролизного лигнина, катализируемая соединениями никеля. Бельдова Д.А., **Медведев А.А.**, Кустов А.Л. XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022", МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 11–22 апреля 2022.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит своего научного руководителя к.х.н. Кустова Александра Леонидовича за помощь и поддержку, оказанные в ходе выполнения работы. Также автор выражает благодарность д.х.н., профессору Кустову Л.М. за ценные советы и помощь в работе по теме диссертации.

Автор благодарит к.х.н. Тедееву М.А., к.х.н. Ниссенбаум В.Д., д.х.н. Грейша А.А., к.х.н. Калмыкова К.Б., Прибыткова П.В, Машкина М.Ю. за помощь в исследовании синтезированных образцов. Автор выражает благодарность центру коллективного пользования НИТУ «МИСиС» за исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии. Также автор благодарит к.х.н. Редину Е.А., к.х.н. Шестеркину А.А., Костюхина Е.М., Аймалетдинова Т.Р., и Ким К.О. за всестороннюю помощь и поддержку.

Автор выражает огромную благодарность профессору, д.х.н. Яценко Александру Васильевичу и всему коллективу кафедры общей химии за ценные рекомендации и отзывчивость.

Автор выражает огромную благодарность своей семье и родным за помощь и всестороннюю поддержку.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ «Аспирант» № 20-33-90323/20 и в рамках темы госзадания номер 13 «Разработка адсорбционно-каталитических систем для очистки воздуха от парниковых и кислых газов».