

В диссертационный совет 24.1.092.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, **Брук Лев Григорьевич**, доктор химических наук, профессор кафедры общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет» РТУ МИРЭА, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации **Медведева Артема Анатольевич** на тему: «Каталитическая углекислотная конверсия гидролизного лигнина в присутствии соединений триады железа», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — Кинетика и катализ (химические науки) и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте

Доктор химических наук, профессор кафедры общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет» РТУ МИРЭА _____ / Брук Л.Г.

Подпись д.х.н., проф. Брук Л.Г. удостоверяю



Минюханова И.В.
25 октября 2023 г.

Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Медведева Артема Анатольевич на тему: «Каталитическая углекислотная конверсия гидролизного лигнина в присутствии соединений триады железа», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — Кинетика и катализ (химические науки).

| | |
|--|--|
| Фамилия, имя, отчество | Брук Лев Григорьевич |
| Гражданство | РФ |
| Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация | д.х.н., 05.17.04 — Технология продуктов тяжелого (или основного) органического синтеза. |
| Ученое звание | Профессор по кафедре |
| Полное наименование организации в соответствии с уставом | Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет» РТУ МИРЭА |
| Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом | РТУ МИРЭА |
| Ведомственная принадлежность организации | Министерство науки и высшего образования Российской Федерации |
| Полное наименование кафедры | Кафедрой общей химической технологии |
| Почтовый индекс, адрес организации | 119454 г. Москва, проспект Вернадского, дом 78 |
| Веб-сайт | https://www.mirea.ru/ |
| Телефон | +79164237662 |
| Адрес электронной почты | lgbruk@mail.ru |
| Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций) | 1. Novakovich K., Bruk L.G., Temkin O.N. History, versatility, and future prospects of oscillatory carbonylation reactions of alkynes. // RSC Adv., 2021. V. 11. P. 24336-24344. |

1. Kuz'micheva G.M., Svetogorov R.D., Khramov E.V., Kravchenko G.V., Bruk L.G., Pastukhova Zh.Yu., Markova E.B., Zhukova A.I., Chuklina S.G., Dorokhov A.V. Titanosilicalites (MFI-type): Composition, statistical and local structure, catalytic properties // Microporous and mesoporous materials. 2021. Vol. 326. Article Number: 111377.
2. Pastukhova Zh.Yu., Levitin V.V., Katsman E.A., Bruk L.G. Kinetics and Mechanism of Allyl Alcohol Epoxidation with Hydrogen Peroxide on a Titanium Silicalite Catalyst TS-1. Formulation and Discrimination between Hypothetical Mechanisms // Kinetics and catalysis. 2021. Vol. 62. Issue 5. P. 604-620
3. Martsinkevich E.M., Afaunov A.A., Flid V.R., Bruk L.G. Heterogeneous catalytic condensation of propanal // Russian chemical bulletin. 2021. Vol. 70. Issue 10. P.2031-2033
4. Putin A.Yu., Katsman E.A., Bruk L.G. State of Palladium Complexes in the PdBr₂-LiBr-CH₃CN-H₂O Catalytic System, Used to Obtain Succinic Anhydride // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2019. Vol. 93. Issue 2. P. 222-230.
5. Устюгов А.В., Корыпаева В.В., Обейдат З.З., Путин А.Ю., Шварц А.Л., Брук Л.Г. Сравнение активности Pd(0) и Pd(I) в низкотемпературном окислении монооксида углерода на катализаторе Pd/Al₂O₃. Кинетика и катализ. 2022. Т.63. № 2. С. 258-266.
6. Kuz'micheva G., Chernyshev V., Kravchenko G., Pirutko L., Khramov E., Bruk L., Pastukhova Zh., Kustov A., Kustov L., Markova E. Impact of composition and structural parameters on the catalytic activity of MFI type

| | |
|--|---|
| | <p>titanosilicalites // Dalton Transactions. 2022. Vol. 51. Issue 9. P. 3439 – 3451.</p> <p>7. Афаунов А.А., Марцинкевич Е.М., Турищева Е.Е., Флид В.Р., Брук Л.Г. Сопряженный процесс альдольно-кетоновой конденсации/гидрирования метилэтилкетона в присутствии бифункционального гетерогенного катализатора. Изв. АН, сер. Хим. 2022. №9. С.1940-1948.</p> |
| Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)? | Не являюсь |
| Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель? | Не являюсь |
| Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)? | Не являюсь |
| Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации? | Не являюсь |
| Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации? | Не являюсь |
| Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите? | Не являюсь |

| | |
|---|------------|
| Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования? | Не являюсь |
|---|------------|



/ Брук Л.Г.

Подпись д.х.н. Брук Л.Г. удостоверяю



Милованова Н.В.

Отзыв
официального оппонента о диссертации А. А. Медведева

Каталитическая углекислотная конверсия гидролизного лигнина в присутствии
соединений триады железа,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 01.4.14 – Кинетика и катализ

Разработка новых катализаторов и изучение их состава, структуры, текстуры и каталитических свойств в разнообразных химических превращениях веществ составляют основу развития фундаментальной каталитической химии и химической технологии. Подавляющее большинство химико-технологических процессов, используемых в промышленности, невозможно без применения катализаторов, и эффективность действия последних определяет качество и количество выпускаемой продукции. Диссертация А.А. Медведева направлена одновременно на решение двух серьёзных задач, связанных с повышением эффективности использования сырьевых ресурсов защитой окружающей среды. Первая из них связана с поиском направлений рационального использования лигнина, получаемого в процессах производства целлюлозы и этилового спирта. Вторая – утилизация диоксида углерода, образующегося в процессах сжигания всех видов углеродсодержащих топлив и в химико-технологических процессах, связанных с окислением углеводородов. В этой связи **актуальность** исследования Артёма Анатольевича Медведева не вызывает сомнений.

Диссертация имеет классическую структуру и состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы, включающего 155 библиографических ссылок и приложения.

Во введении обоснована актуальность избранной темы приведена общая информация.

Объёмный литературный обзор включает информацию об известных подходах к решению задач, поставленных в данной диссертационной работе. Отдельные подразделы литературного обзора посвящены описанию видов биомассы, лигнина и источников его получения, методам газификации углеродных материалов и использованию диоксида углерода в качестве газифицирующего агента биомассы, а также использованию катализаторов в этих процессах. Литературный обзор весьма содержателен, но, из-за широкого охвата информации, прямо или косвенно связанной с темой диссертации, данные, приводимые о конкретных каталитических системах и процессах иногда слишком кратки и фрагментарны. Содержание литературного обзора свидетельствует о хорошей теоретической подготовке и широком научном кругозоре диссертанта. В заключении к литературному обзору сформулирована постановка задач исследования. Работа носит очень целенаправленный характер. На основе данных, приведенных в литературном обзоре,

обоснован выбор металлов, используемых в качестве активных компонентов и модифицирующих добавок каталитических систем.

Вторая глава включает описание методов получения и изучения многочисленных катализаторов набором современных инструментальных методов. Методики получения предшественников катализаторов описаны достаточно подробно. Приготовление каталитической системы включало нанесение активных компонентов и модифицирующих добавок на поверхность твёрдого реагента (лигнина), а формирование активных центров происходило при термической обработке, проводимой после нанесения солей металлов на лигнин.

В числе методов изучения различных характеристик катализаторов и полученных продуктов диссертант использовал набор современных инструментальных методов: рентгенофазовый анализ мелкокристаллических порошков (РФА), термогравиметрический анализ (ТГ-ДТА), элементный анализ, методы электронной микроскопии (СЭМ, ЭДС, ПЭМ). Исследование каталитических свойств в газификации лигнина проводили при переменной температуре и атмосферном давлении в кварцевом реакторе. Состав продуктов реакции конверсии лигнина определяли методом газовой хроматографии. Этот набор методов адекватен поставленным в исследовании А.А. Медведева задачам. Применение разнообразных и современных методов исследования и анализа обеспечивает достоверность полученных диссертантом результатов.

Третья глава включает основные результаты и их обсуждение.

Инструментальными методами (в основном, РФА, СЭМ, ПЭМ) и с помощью каталитических экспериментов по углекислотной конверсии лигнина исследованы системы $MeOx/лигнин$, 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 частиц оксида никеля (II) и металлического никеля. Кобальтсодержащий образец $CoOx/лигнин$ также показывает образование фазы металлического кобальта по данным РФА. Гипотеза диссертанта о связи высокой активности железосодержащего катализатора как с природой самого металла, так и с его высокой дисперсностью вполне правдоподобна.

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 $MeOx/лигнин$

демонстрируют наибольшую равномерность в распределении железа на поверхности лигнина по данным РСМА.

Установлено, что добавление 3 масс. % калия (в виде KNO_3) к нанесенным на лигнин оксидов металлов триады железа позволяет увеличить степень превращения углекислого газа в рассматриваемом процессе более чем на 50 % относительно соответствующего показателя для монометаллического образца $MeOx$ /лигнин при 800 °С.

По диссертации имеется ряд замечаний:

1. В диссертации не приведён полный состав получаемого газа, и это затрудняет решение вопроса о возможных направлениях его использования.
2. Объектом исследования является сложный нестационарный топохимический процесс, для которого определить строго скорость невозможно. В диссертации не приведена методика расчёта «скорости» или «скорости конверсии». То, что диссертант называет скоростью, по-видимому, является усреднённой за время опыта производительностью по превращению диоксида углерода или по оксиду углерода.
3. В диссертации приведён неполный баланс процесса по углероду. К сожалению, нет аналогичных данных по водороду и кислороду. Наличие таких данных позволило бы получить более полное представление о протекающих реакциях.
4. Неполнота баланса по углероду связана с отсутствием данных о составе углеводородных газов, кроме метана. Не очень понятно, почему не был проведён такой анализ.
5. Используемая в диссертации формула для расчёта степени превращения диоксида углерода не совсем корректна. Правильнее было бы использовать для расчёта текущей степени превращения мольные потоки диоксида углерода на входе и выходе из реактора в определённый момент эксперимента, а для расчёта интегральной степени превращения за время опыта – интегральные количества поданного в реактор диоксида углерода и диоксида углерода, зафиксированного на выходе из реактора за время опыта.

6. В тексте диссертации имеется обычное количество технических погрешностей, ошибок и опечаток. Например, на стр. 37, 65, 77 и т.д.

Указанные замечания не существенно снижают впечатление от этой работы, выполненной на высоком уровне и содержащей решение важной научной задачи. В ней предложены и изучены с применением комплекса инструментальных методов эффективные катализаторы углекислотной конверсии гидролизного лигнина в монооксид

углерода, являющийся реагентом органического синтеза. Результаты исследования полностью опубликованы в высокорейтинговых российских и международных журналах и были представлены на многочисленных научных конференциях разного уровня. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Работа соответствует паспорту специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ в разделах исследований п. 3. «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности.», п. 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах.».

Рассматриваемая работа по актуальности, научной новизне полученных результатов, уровню проведённых исследований, объёму и практической значимости результатов полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положение о присуждении учёных степеней», утверждённое Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.). Её автор, А.А. Медведев заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор
заведующий кафедрой общей химической технологии
Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
ФБОУ ВО МИРЭА Российский технологический университет

Брук Л. Г.

08.12.2023

Подпись сотрудника РТУ МИРЭА Л.Г. Брука.....
удостоверяю:

Учёный секретарь РТУ МИРЭА



Милованова Н.В.

Контактные данные:

тел.: 7(916)4237662, e-mail: bruk@mirca.ru .

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 05.17.04 – Технология продуктов тяжелого (или основного)
органического синтеза

Адрес места работы:

119454, ЦФО, г. Москва, Просп. Вернадского, д. 78,

тел.: 74992156565; e-mail: rector@mirea.ru , 119454, ЦФО, г. Москва, просп. Вернадского,
д. 78 .