

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, **Стыщенко Валентин Дмитриевич**, доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации **Медведева Артема Анатольевича** 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 физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

 / **Стыщенко В.Д.**

Подпись д.х.н., проф. **Стыщенко В.Д.**, удостоверяю
Ученый секретарь РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

 профессор **Глебова Е. В.**



__ октября 2023 г.

Сведения об официальном оппоненте

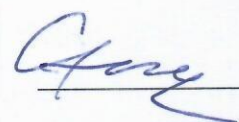
по диссертации Медведева Артема Анатольевич на тему: «Каталитическая углекислотная конверсия гидролизного лигнина в присутствии соединений триады железа», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — Кинетика и катализ (химические науки).

| | |
|--|---|
| Фамилия, имя, отчество | Стыщенко Валентин Дмитриевич |
| Гражданство | РФ |
| Ученая степень, наименование отрасли науки, специальностей, по которым защищена диссертация | д.х.н., Кинетика и катализ, Нефтехимия |
| Ученое звание | Профессор |
| Полное наименование организации в соответствии с уставом | Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» |
| Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом | ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Губкинский университет |
| Ведомственная принадлежность организации | Министерство науки и высшего образования Российской Федерации |
| Полное наименование кафедры | Кафедра физической и коллоидной химии |
| Почтовый индекс, адрес организации | 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 65, корп. 1 |
| Веб-сайт | https://www.gubkin.ru/ |
| Телефон | +7(916)527-23-26 |
| Адрес электронной почты | vds41@mail.ru |
| Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций) | <p>[1] Aleksandr Glotov, Andrei Novikov, Anna Stavitskaya, Vladimir Nedolivko, Dmitry Kopitsyn, Alexandra Kuchierskaya, Evgenii Ivanov, Valentine Stytsenko, Vladimir Vinokurov, and Yuri Lvov. Nanoreactors based on hydrophobized tubular aluminosilicates decorated with ruthenium: highly active and stable catalysts for aromatics hydrogenation. <i>Catalysis Today</i>, 2020.</p> <p>[2] Aleksandr Glotov, Valentine Stytsenko, Maria Artemova, Michail Kotelev, Evgenii Ivanov, Pavel Gushchin, and Vladimir Vinokurov. Hydroconversion of aromatic hydrocarbons over bimetallic catalysts. <i>Catalysts</i>, 9(4):384, 2019.</p> <p>[3] Aleksandr Glotov, Anna Vutolkina, Aleksey Pimerzin, Vladimir Nedolivko, Gleb Zasypalov, Valentine Stytsenko, Eduard Karakhanov, and Vladimir Vinokurov. Ruthenium catalysts templated on mesoporous MCM-41</p> |


| | |
|--|--|
| | <p>type silica and natural clay nanotubes for hydrogenation of benzene to cyclohexane. <i>Catalysts</i>, 10(5):537, 2020</p> <p>[4] Dmitry Melnikov, Marina Reshetina, Andrei Novikov, Kirill Cherednichenko, Anna Stavitskaya, Valentine Stytsenko, Vladimir Vinokurov, Wei Huang, and Aleksandr Glotov. Strategies for palladium nanoparticles formation on halloysite nanotubes and their performance in acetylene semi-hydrogenation. <i>Applied Clay Science</i>, 232:106763, 2023.</p> <p>[5] Dmitry Melnikov, Valentine Stytsenko, Elena Saveleva, Mikhail Kotelev, Valentina Lyubimenko, Evgenii Ivanov, Aleksandr Glotov, and Vladimir Vinokurov. Selective hydrogenation of acetylene over Pd-Mn/Al₂O₃ catalysts. <i>Catalysts</i>, 10(6):624, 2020</p> <p>[6] Valentine D. Stytsenko, Dmitry P. Melnikov, Aleksandr P. Glotov, and Vladimir A. Vinokurov. Kinetic regularities and mechanism of acetylene hydrogenation over PdMn catalyst. <i>MOLECULAR CATALYSIS</i>, 533:112750, 2022.</p> <p>[7] В. Д. Стыценко. Кинетическое описание гетерогенно-каталитических процессов с использованием реакций адсорбционного замещения <i>Журнал Физической Химии</i>, 2018, том 92, № 2, с. 1–11 химии.</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 | Не являюсь |

| | |
|---|------------|
| комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации? | |
| 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 |

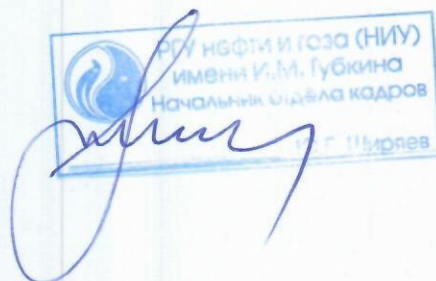
Доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

 / Стыценок В.Д..

Подпись д.х.н., проф. Стыценок В.Д.. удостоверяю
Ученый секретарь РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

 профессор Глебова Е. В.

«17» октября 2023 г.



ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Медведева Артёма Анатольевича

**«КАТАЛИТИЧЕСКАЯ УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ ГИДРОЛИЗНОГО
ЛИГНИНА В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Актуальность темы исследования

В настоящее время чрезвычайно важной с экологической точки зрения проблемой является разработка новых способов использования промышленных отходов и возобновляемого растительного сырья путем эффективной конверсии в компоненты топлив и сырья для нефтехимии. Особое внимание привлекает лигноцеллюлозная биомасса, которая представляет собой отходы деревообрабатывающей промышленности, причем наибольший интерес для переработки указанной биомассы представляет лигнин.

Другой насущной проблемой является утилизация диоксида углерода – одного из основных парниковых газов, поскольку с увеличением концентрации CO₂ возрастает и средняя температура на поверхности Земли. Поэтому превращение CO₂ в более ценные химические продукты также является актуальной задачей катализа. Однако высокая стабильность CO₂ затрудняет его утилизацию. Следовательно, для вовлечения CO₂ в химический процесс необходимы высокие температуры реакции и/или эффективные каталитические системы, способные его активировать.

Привлекательным подходом обсуждаемой работы является сочетание в процессе переработки лигнина, как источника углерода, и диоксида углерода, как окислительного реагента. Основным продуктом газификации лигнина является монооксид углерода, который можно использовать как исходное сырье в нефтехимии.

В связи с указанным диссертационная работа Медведева А. А. является актуальной в научном и прикладном аспекте.

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.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа изложена на 152 страницах, включая 44 рисунка, 11 таблиц. Библиографический список состоит из 155 наименований. Диссертация содержит: введение, обзор литературы, методическую часть, экспериментальную часть, описание результатов и их обсуждение, заключение, выводы и список обозначений.

Во **введении** приведено обоснование актуальности темы, определены цели и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также 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 %.

Первая глава представляет собой обзор литературы по современному состоянию исследований в области каталитической углекислотной конверсии гидролизного

лигнина в монооксид углерода. Описаны подходы к превращению биомассы в газообразные продукты под действием различных газифицирующих агентов, включая диоксид углерода. Рассмотрены основные каталитические системы, используемые в углекислотной конверсии лигнина в газовые продукты, и схема механизма рассматриваемого процесса. К сожалению, в обзоре отсутствуют количественные данные о каталитической активности и производительности известных процессов – в единственном примере газификации лигнина в сверхкритической воде в присутствии катализатора CuO-ZnO указан ничтожный выход водорода 29,6 моль на кг катализатора.

На основании литературных данных сформулированы цель и задачи научного исследования.

Во второй главе представлены методики приготовления Fe, Co, Ni и K- содержащих оксидных систем (всего 15 образцов), описаны методы и приборы, использованные для характеристики физико-химических свойств, а также схема проточной каталитической установки для исследования каталитических свойств указанных систем в реакции углекислотной газификации гидролизного лигнина. Однако в работе отсутствует обобщенная таблица, в которой были бы описаны физико-химические свойства всех образцов, но есть табл. 3.5, где указаны величины выхода CO из лигнина для различных образцов.

Результаты и их обсуждение изложены в третьей главе диссертации.

Материал главы разделен на три части: в первой обсуждаются результаты исследования влияния массовой доли железа, кобальта и никеля на конверсию углекислого газа в CO при газификации гидролизного лигнина при температуре 300-800 °C. В итоге было установлено, что наиболее высокой активностью в реакции углекислотной конверсии лигнина среди изученных систем обладает железосодержащий катализатор, нанесенный на поверхность лигнина с концентрацией активного компонента 5–7 масс. %. Показано, что добавка катализатора, содержащего железо или кобальт, приводит к увеличению конверсии лигнина при 800 °C на 40 % по сравнению с термическим процессом.

По данным рентгенофазового анализа после углекислотной газификации в образцах, содержащих железо или кобальт, имеются рефлексы магнетита, или CoO. В образцах, содержащих никель, наблюдаются рефлексы, соответствующие NiO и металлическому никелю.

В образцах, содержащих 7 масс. % оксидов железа или кобальта, по данным ПЭМ частицы металлов на поверхности лигнина распределены равномерно, причем размер

частиц меньше 3 нм. Однако на поверхности образца, содержащего 7NiOx, наблюдаются наночастицы никеля, имеющие средний размер приблизительно 17 нм.

Выявлено влияние способа осаждения железа на лигнин и природы прекурсора на физико-химические и каталитические свойства полученных материалов. Показано, что конверсия CO₂, взаимодействующего с железосодержащим лигнином снижается в ряду: FN-2H₂O > FN-ацетон ≈ FN-1H₂O = FN-изопропанол > FN-этанол > FS-II > FS-III > чистый лигнин. При этом наиболее активные образцы имеют более равномерное распределение железа по поверхности образцов (что показано методом ПЭМ). Автор полагает, что условия синтеза определяют распределение железа, которое в дальнейшем определяет каталитическую активность.

В третьей части работы исследовано влияние добавок калия (0,5 – 3%) на свойства образцов, содержащих 5 масс. % оксидов металлов группы железа, и их каталитическую активность в реакции углекислотной конверсии лигнина.

По данным рентгенофазового анализа и ПЭМ введение калия (из нитрата) в образцы не сказывается на фазовом составе оксидов металлов группы железа и размере их частиц. Обнаруженные рефлексы фазы нитрита калия указывают на восстановление нитрата компонентами лигнина после прокаливания при 300 °С.

Показано, что введение калия в образцы, содержащие Fe и Co, обеспечивает при углекислотной конверсии лигнина прирост степени превращения CO₂ около 30 %. В результате проведенных исследований был выявлен оптимальный состав каталитического материала для углекислотной конверсии лигнина: 3 масс. % K и 5 масс. % Co. Этот материал обеспечивает выход CO по лигнину около 88%.

В заключительной части, для оценки сходимости материального баланса, в работе были проведены дополнительные эксперименты углекислотной газификации для исходного лигнина и трех образцов с катализаторами: 3K-Fe/лигнин, 3K-Co/лигнин, 3K-Ni/лигнин. Полученные данные были удачно аппроксимированы путем интегрирования газовых потоков с использованием Гауссовых функций. Сходимость материального баланса была на уровне 90%.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, их достоверность

Научные положения, выводы и рекомендации, изложенные в рецензируемой диссертации, обеспечиваются системным анализом российской и зарубежной научно-технической литературы, а также выбором и использованием шести современных

физико-химических методов исследования. Достоверность экспериментальных данных обусловлена воспроизводимостью полученных результатов.

Основные результаты диссертационной работы прошли апробацию при участии в пяти международных конференциях, результаты также опубликованы в трех рецензируемых журналах, рекомендованных Минобрнауки РФ и индексируемых Web of Science, Scopus и РИНЦ. Кроме того, автор получил патент РФ на Способ получения монооксида углерода из лигнина гидролизного под действием CO₂.

Научная новизна и практическая значимость положений, выводов и рекомендаций

Медведев Артём Анатольевич получил ряд принципиально новых результатов. В работе 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.

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.

Показано, что введение 7 масс. % железа или кобальта в лигнин увеличивают превращение CO₂ в углекислотной конверсии лигнина на 40 % при температуре 800 оС по сравнению с лигнином без добавок каталитически активных компонентов.

Впервые показано, что введение промотирующей добавки — калия, значительно улучшает 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.

Результаты, полученные в работе Медведева А.А., могут быть рекомендованы для использования в научных организациях, разрабатывающих новые катализаторы: Институте катализа СО РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Институтах органической химии им. Н.Д. Зелинского и нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Полученные результаты могут быть использованы промышленными предприятиями для оптимального использования гидролизного лигнина в качестве энергоносителя, а также получения ценных химических продуктов.

Замечания и вопросы по работе

1. Процесс углекислотной конверсии гидролизного лигнина проводится при почти 3-кратном избытке CO_2 , поэтому величины конверсии и выхода, приведенные в работе, следует рассчитывать на лигнин.

2. К сожалению, в работе не выяснена возможность многократного использования каталитических материалов, поскольку достигнутый автором показатель TON, равный 23 при однократной конверсии лигнина, явно недостаточен для практического применения разработанных автором катализаторов.

3. Конверсия не может являться индикатором активности катализатора, так как определяется скорее термодинамикой процесса, а не кинетическими факторами.

4. Текст на с. 5 диссертации «...смеси углеводов, получаемые по механизму Фишера-Тропша...» следует читать, как «...по процессу Фишера-Тропша...», поскольку механизм процесса был установлен позднее, в работах школы Башкирова и Эйдуса.

Опечатки и неудачные выражения в диссертации:

а) например, на с. 17 – «...процессы экстракции действительно представляют собой молекулу лигнина...»,

б) на с. 20, табл. 1.1. не указан вид сырья,

в) с. 20 – «...натрийсодержащий компонент позволяет легче передвигаться железному активному центру...»,

г) с. 101- «... в случае с 3 масс. % присутствия калия в образцах конверсия CO_2 демонстрирует обратный порядок».

д) с. 103- «Также принимая во внимание каталитические кривые (рис. 3.31)» - на этом рис. Столбиковая диаграмма выхода CO по CO_2 .

Заключение

Приведенные замечания не снижают научный уровень, практическую ценность рецензируемой диссертации и общее благоприятное впечатление от рассматриваемой работы. Диссертация написана грамотным языком, характерным для научно-технических работ. Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертации.

Актуальность темы, степень обоснованности выводов и научных положений работы, достоверность и новизна результатов позволяют заключить, что Диссертация Медведева

А.А. является законченной научно квалификационной работой. Диссертация Медведева А.А. имеет важное практическое и теоретическое значение для разработки катализаторов, позволяющих оптимально использовать гидролизный лигнин в качестве энергоносителя, а также для получения ценных химических продуктов, отвечает всем требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (ред. от 11.09.2021), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автореферат и опубликованные работы автора полностью соответствуют содержанию диссертации.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор

12 декабря 2022 г.

Стыценко В.Д.



Сведения о составителе Отзыва:

Стыценко Валентин Дмитриевич, доктор химических наук, профессор.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»,

профессор кафедры физической и коллоидной химии.

19991, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1,

телефон 8(916)527-2326, адрес электронной почты vds41@mail.ru