



Минобрнауки России

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва. 119071.
Тел. (495) 955-46-01. Факс: (495) 952-53-08; e-mail: dir@phyche.ac.ru; <http://www.phyche.ac.ru>
ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230; ИНН/КПП 7725046608/772501001

26.10.2023 № 1205-01-24 Председателю диссертационного совета 24.1.092.02
1414a
в федеральном государственном бюджетном
На № _____ от _____ учреждении науки Институте органической химии
им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук
(ИОХ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский
проспект, 47.

Настоящим письмом подтверждаю согласие на назначение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук ведущей организацией по кандидатской 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).

Сведения, необходимые для внесения информации о ведущей организации в автореферат Медведева А.А. и для размещения на сайте ИОХ РАН прилагаются.

Директор ИФХЭ РАН
член-корреспондент РАН доктор химических
наук, профессор
Буряк Алексей Константинович



Сведения о ведущей организации

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).

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИФХЭ РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
Веб-сайт	https://www.phyche.ac.ru/
Телефон	+7 (495) 955 46 01
Факс	+7 (495) 952 53 08, +7 (495) 633 77 02
Адрес электронной почты	dir@phyche.ac.ru

Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:

1. V. V. Bondarenko, M. L. Ruello, A. V. Bondarenko, G. A. Petukhova, and L. A. Dubinina. A study of the adsorption–structural parameters and photoactivity of TiO₂/kaolinite composite. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 55(2):217–233, 2019.
2. Vitali A. Grinberg, Victor V. Emets, Natalia A. Mayorova, Aleksey A. Averin, and Andrei A. Shiryayev. Photoelectrocatalytic activity of zno-modified hematite films in the reaction of alcohol degradation. *International Journal of Molecular Sciences*, 24:14046, 2023.
3. Vitali A. Grinberg, Victor V. Emets, Alexander D. Modestov, Aleksey A. Averin, and Andrei A. Shiryayev. Thin-film nanocrystalline zinc oxide photoanode modified with cdo in photoelectrocatalytic degradation of alcohols. *Coatings*, 13(6):1080, 2023.
4. V. A. Grinberg, V. V. Emets, M. V. Tsodikov, N. A. Mayorova, and D. A. Maslov. Photoelectrocatalytic degradation of organic compounds on nanoscale semiconductor materials. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 57(4):699–712, 2021.
5. D. A. Maslov, M. V. Tsodikov, S. A. Nikolaev, V. V. Kriventsov, V. A. Grinberg, V. V. Emets, and N. A. Mayorova. Structural features and photoelectrocatalytic properties of bismuth-doped titanium oxides. *Materials Chemistry and Physics*, 123936, 2021
6. V. A. Grinberg, V. V. Emets, D. A. Maslov, M. V. Tsodikov, N. A. Mayorova, A. A. Averin, A. S. Fedotov, M. Marinova, and Simon P. Photoelectrocatalytic activity of In(III)-modified TiO₂ photoanodes in the visible spectrum region. *New Journal of Chemistry*, 44:16200–16210, 2020.
7. Tsodikov, M.V.; Bukhtenko, O.V.; Naumkin, A.V.; Nikolaev, S.A.; Chistyakov, A.V.; Konstantinov, G.I. Activity and Structure of Nano-Sized Cobalt-Containing Systems for the Conversion of Lignin and Fuel Oil to Synthesis Gas and Hydrocarbons in a Microwave-Assisted Plasma Catalytic Process. *Catalysts* 2022, 12, 1315.

8. Boris G. Ershov, Roman D. Solovov, Hydrosols of Pd and Pd-H₂: Influence of particle nature on the rate of catalytic reduction of hexacyanoferrate(III) ions with hydrogen, *Catalysis Communications*, Volume 103, 2018, 34–37.
9. Tatiana V. Nizkaya, Evgeny S. Asmolv, Olga I. Vinogradova, Theoretical modeling of catalytic self-propulsion, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Volume 62, 2022, 101637.
10. Pavel A. Kumandin, Alexandra S. Antonova, Roman A. Novikov, Kirill A. Vasilyev, Marina A. Vinokurova, Mikhail S. Grigoriev, Anton P. Novikov, Daria K. Polianskaia, Kirill B. Polyanskii, Fedor I. Zubkov, Properties and Catalytic Activity of Hoveyda–Grubbs-Type Catalysts with an S → Ru Coordination Bond in a Six-Membered Chelate Ring, *Organometallics*, Volume 42, Issue 3, 2023, 218–234.
11. Viktoriia A. Luchkina, Michael S. Min'kin, Andrei Yu Luchkin, Yurii I. Kuznetsov, Protective and water-repellent properties of alkylcarboxylic and alkylphosphonic acid films on technically pure magnesium, *Journal of Magnesium and Alloys*, 2023.

Ученый секретарь, к.х.н.

Владки



Гладких Н.А.

Минобрнауки России



Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва. 119071.
Тел. (495) 955-46-01. Факс: (495) 952-53-08; e-mail: dir@phyche.ac.ru; <http://www.phyche.ac.ru>
ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230; ИНН/КПП 7725046608/772501001

05.12.2023 № 12105-01-12/1775

«УТВЕРЖДАЮ»

На № _____ от _____

Директор ФГБУН Институт физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
РАН член-корреспондент РАН доктор
химических наук, профессор
Буряк Алексей Константинович



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук на диссертацию Медведева Артема Анатольевича: «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).

Ввиду значительного роста концентрации углекислого газа в земной атмосфере, связанного с промышленными выбросами, задача его утилизации является крайне важной. С другой стороны, 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. Определенный интерес возникает также к использованию альтернативных источников органического сырья, включая отходы деревообрабатывающей промышленности, углей и не востребуемых углеродных материалов, таких как сажа, угольная пыль, отработанные углеродные материалы в виде сорбентов, электродных материалов и углеродсодержащих катализаторов

Утилизация CO_2 путем его конверсии в более ценные химические продукты является одной из актуальных задач современного гетерогенного катализа. Одним из перспективных направлений утилизации CO_2 является использование диоксида углерода в качестве газифицирующего агента или мягкого окислителя в процессе газификации углеродсодержащих материалов. Однако молекула диоксида углерода является химически стабильной. Для вовлечения CO_2 в химические превращения необходимо чтобы реакция с участием CO_2 проходила при высоких температурах или при использовании каталитических систем, способных эффективно осуществлять активацию молекул CO_2 .

В работе Медведева А.А. в качестве источника углерода был избран гидролизный лигнин, который по химической природе представляет собой сложную смесь ароматических полимеров родственного строения, содержащуюся в клетках древесных растений. Основным продуктом газификации лигнина с помощью диоксида углерода является монооксид углерода, который может быть использован в различных промышленных каталитических процессах. Основным недостатком углекислотной газификации лигнина является высокая температура процесса. Однако использование гетерогенного катализатора при газификации лигнина 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 диссертационной работы Медведева А.А. состояла в синтезе и исследовании каталитических систем углекислотной газификации гидролизного лигнина в монооксид углерода на основе соединений триады железа и оптимизации способа приготовления и состава данных систем. Автором для достижения цели был сформулирован и решен ряд задач. 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. 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. 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.

Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы Медведева А.А. состояла в том, что: впервые было 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 скорость превращения CO_2 в углекислотной конверсии гидролизного лигнина на 40 % при температуре 800 °С по сравнению с лигнином без добавок каталитически активных компонентов. 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, а также дешевого возобновляемого источника углерода из органических отходов деревообрабатывающей промышленности.

Проведенные исследования апробированы Медведевым А.А. при участии автора в 5 международных конференциях, материалы работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, также автором получен патент РФ.

Работа Медведева А.А. представлена на 152 страницах, содержит 44 рисунка и 11 таблиц. Работа построена классическим образом, состоит из глав Введение, Обзор литературы, Экспериментальная часть, Результаты и обсуждение, Заключение, Результаты и выводы, Список литературы, а также Приложение и Список сокращений и условных обозначений. Список литературы включает 155 источников.

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.

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.

В заключении автор суммирует результаты исследования, и в разделе Выводы перечисляет найденные закономерности.

Автореферат в полной мере отражает результаты проделанной работы.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Спутана нумерация разделов (два раздела 3.2.) и неточности в обозначении ряда рисунков разделов 3.2. и 3.3. на стр. 77 – рис.3, стр. 84 – рис. 3.1, стр. 87 – рис. 3, стр. 100 – рис.3!
2. Может ли быть данный каталитический подход применим к другим видам биомассы?
3. Интерес представляет изучение жидкой фракции после процесса углекислотного пиролиза, какой примерно состав она имеет и меняется ли этот состав в зависимости от катализатора?
4. Какова роль калия в биметаллических образцах?
5. На стр. 57 диссертант пишет о изучении методами БЭТ по адсорбции азота и Клячко-Гурвича по адсорбции воздуха удельной поверхности материала. Однако в работе не приведены полученные результаты и роль удельной поверхности и ее изменения в процессе углекислотной газификации лигнина.

Перечисленные замечания носят дискуссионный характер и не затрагивают существа работы. По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 года N 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ» по 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» и п. 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физикохимические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах».

Соискатель Медведев А.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — Кинетика и катализ.

Диссертация рассмотрена на совместном коллоквиуме лаборатории синтеза и исследования сорбентов и лаборатории сорбционных процессов ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 4 декабря 2023 г. (протокол N 1249).

Отзыв подготовила заведующая лабораторией синтеза и исследования сорбентов, к.х.н. Петухова Галина Анатольевна.

Отзыв заслушан и утвержден на совместном коллоквиуме лаборатории синтеза и исследования сорбентов и лаборатории сорбционных процессов ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 4 декабря 2023 г. (протокол N 1249).

На обработку персональных данных согласен
Петухова Галина Анатольевна



«05» декабря 2023 г.

E-mail: petukhova_galina@mail.ru, тел. +7 (495)955-44-19

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

Адрес: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

E-mail: dir@phycbe.ac.ru; тел. +7 (495) 955 46 01. Сайт организации: <https://www.phycbe.ac.ru/>

Подпись заведующей лабораторией синтеза и исследования сорбентов, к.х.н. Галины Анатольевны Петуховой заверяю,

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, к.х.н. Тладких Н.А.



«05» декабря 2023 г.