

На правах рукописи

АРАПОВА ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА

**Каталитическое превращение лигнина в водород и синтез-газ,
стимулированное микроволновым излучением**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) в лаборатории каталитических нанотехнологий.

Научный руководитель:

Цодиков Марк Вениаминович

доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией каталитических нанотехнологий

Официальные оппоненты:

Лисичкин Георгий Васильевич

доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»,
главный научный сотрудник кафедры химии нефти и
органического катализа химического факультета

Елисеев Олег Леонидович

доктор химических наук
ФГБУН Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
каталитических реакций оксидов углерода

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»

Защита состоится «16» мая 2019 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.234.01 в ИНХС РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29, конференц-зал

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться на сайте <http://www.ips.ac.ru>. и в научной библиотеке ИНХС РАН.

Автореферат диссертации разослан «14» марта 2019 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Сорокина Елена Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. XXI век ознаменован развитием работ по разработке эффективных подходов к превращению возобновляемого сырья в компоненты топлив, энергоносители и важные мономеры химии. К возобновляемым источникам углеводов относятся продукты ферментативного брожения биомассы, селекционированные микроводоросли, содержащие в липидной части повышенное количество растительных масел, и природный высокомолекулярный полимер - лигнин, который входит в состав растений. Лигнин является побочным продуктом в деревообрабатывающей промышленности, накапливается в отходах целлюлозно-бумажного производства и сельского хозяйства и в естественных природных условиях. Предлагается много эффективных методов переработки продуктов брожения биомассы и растительных масел в моторные топлива и энергоносители, в то время как для переработки лигнина в ценные продукты еще не найдены эффективные подходы.

Лигнин - второй после целлюлозы наиболее распространенный углеродсодержащий ресурс на Земле и единственный источник природных ароматических химических веществ. Вследствие полимерно-сшитой устойчивой молекулярной структуры, лигнин, как правило, не подвержен переработке и образует отходы, которые накапливаются или непосредственно сжигаются для получения энергии на целлюлозно-бумажных комбинатах. По последним данным количество отходов лигнина составляет 150 - 200 млн. тонн в год, которые образуют пожароопасные отвалы. В составе лигнина содержится достаточно большое количество водорода и углерода, не уступающее их концентрации в остаточной части нефти, что позволяет рассматривать лигнин в качестве перспективного сырьевого источника для получения синтез-газа и водорода, являющихся основными энергоносителями в нефтехимии. Исследования по разработке новых технологий, обеспечивающих получение важных продуктов и энергоносителей из лигнина являются актуальными не только для устойчивого развития общества, но и для оздоровления окружающей среды и снижения зависимости от невозобновляемых углеродсодержащих депозитов .

Целью работы является разработка научных основ эффективной переработки органической массы лигнина в процессе углекислотного риформинга в плазменно-каталитическом режиме при воздействии микроволнового излучения для получения синтез-газа и водорода.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

1. Определить оптимальный режим формирования наноразмерных Ni и Fe-содержащих каталитических систем на поверхности лигнина.

2. Изучить эффективность поглощения микроволнового излучения (МВИ) в зависимости от концентрации и структуры сформированных на поверхности лигнина катализаторов. Разработать оптимальный режим поглощения микроволнового излучения для создания эффективного плазменно-каталитического режима углекислотной конверсии.

3. Изучить структурные особенности и размерный фактор каталитически активных компонентов на поверхности лигнина методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), магнитными измерениями, мессбауэровской и ИК спектроскопии.

4. Исследовать закономерности углекислотного риформинга лигнина с наноразмерными никель- и железосодержащими каталитическими системами при микроволновом излучении.

5. Разработать биметаллические каталитические системы, обладающие способностью к поглощению микроволнового излучения и проявляющие высокую активность в превращении органической массы лигнина в синтез-газ и водород.

Научная новизна работы.

1. Впервые исследованы закономерности протекания каталитического углекислотного риформинга лигнина, содержащего никель- и железосодержащие катализаторы, при микроволновом излучении, обеспечивающем скоростную конверсию органической массы лигнина в синтез-газ. Показано, что при микроволновом излучении и организации в реакторе плазменно-каталитического режима конверсия органической массы лигнина составляет 61-65% при селективности до 94% в образовании синтез-газа состава $H_2/CO \sim 1$, при этом процесс риформинга полностью протекает за 10-15 мин.

2. Впервые методом ИК спектроскопии диффузного отражения *in situ* исследован процесс углекислотного риформинга и показано, что при повышенной температуре (до 450 °C) из лигнина с наноразмерными никельсодержащими каталитическими системами выделяются на поверхности производные ванилиновой кислоты и ванилинового спирта.

3. Методами ИК-Фурье-спектроскопии с использованием внутреннего стандарта показано, что механизм формирования никель- и железосодержащих каталитических систем на поверхности лигнина различен и зависит от метода нанесения и природы используемого прекурсора (металлические частицы, стабилизированные толуолом, ацетат никеля, ацетилацетонат железа).

4. Методами рентгеновской дифракции, ПЭМ, магнитных измерений, мессбауэровской и ИК спектроскопии изучена эволюция структуры каталитических

систем в процессе углекислотного риформинга лигнина, протекающего в плазменно-каталитическом режиме, и показано:

4а. При формировании никельсодержащих систем методом металло-парового синтеза (МПС) в процессе риформинга образуются области, состоящие из наноразмерных частиц металлического никеля, которые обладают повышенной способностью к абсорбции микроволнового излучения, в то время как суперпарамагнитные частицы никеля, формируемые из ацетата никеля, стабилизируются на поверхности лигнина и обладают повышенной каталитической активностью в реакциях дегидрирования и риформинга органической массы лигнина.

4б. Обнаружено, что при формировании железосодержащих систем путем нанесения ацетилацетоната железа в процессе микроволнового облучения формируются два типа частиц: со структурой ядро-оболочка, в которых оболочка состоит из нестехиометрического карбида железа, и ядро, представляющее собой наноразмерные частицы нестехиометрического магнетита, и отдельных частиц нестехиометрического магнетита. При формировании железосодержащих систем методом металло-парового синтеза при МВИ формируется лишь один тип наноразмерных частиц магнетита.

5. Установлено, что частицы со структурой ядро-оболочка обладают повышенной способностью к поглощению микроволнового облучения, нагреву системы в атмосфере CO_2 и генерированию плазмы, в то время как наноразмерные частицы ферритмагнитного магнетита обладают повышенной активностью в процессе риформинга лигнина в синтез-газ.

6. На основании идентифицированных промежуточных продуктов, найденных методами ИК-Фурье-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии, можно заключить, что производные ванилина, гвайяколы и метокси-группы являются основными предшественниками образования синтез-газа в процессе углекислотного риформинга, стимулированного микроволновым излучением.

Практическая значимость работы. Впервые предложен скоростной процесс углекислотного риформинга органической массы лигнина в синтез-газ в плазменно-каталитическом режиме на наноразмерных никель- и железосодержащих каталитических системах, протекающий за 10-15 мин, с конверсией органической массы лигнина ~ 61-65%, селективностью до 94% в образовании синтез-газа состава $\text{H}_2/\text{CO} \sim 1$. Разработаны условия для формирования биметаллических Ni-Ni и Fe-Ni металлсодержащих компонентов, обладающих различными функциями: повышенной способностью к поглощению микроволнового излучения и генерированию плазмы, и обладающих высокой каталитической активностью, что позволяет процесс риформинга

реализовывать в плазменно-каталитическом режиме без добавления материала, поглощающего МВИ. Разработанный процесс риформинга позволяет эффективно провести утилизацию лигнина и диоксида углерода, являющихся загрязнителями окружающей среды.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанные методы формирования каталитических никель- и железосодержащих систем на поверхности лигнина;
2. Экспериментальные данные по определению оптимальных условий, обеспечивающих плазменно-каталитическое превращение органической массы лигнина в присутствии наноразмерных катализаторов с использованием никель- и железосодержащих систем;
3. Результаты изучения механизма формирования металлсодержащих систем на поверхности лигнина в зависимости от метода нанесения и используемого прекурсора;
4. Данные по исследованию эволюции структуры никель- и железосодержащих катализаторов методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопией, магнитными измерениями, ИК спектроскопией;
5. Разработанные методы формирования биметаллических систем, позволяющих проводить углекислотный риформинг органической массы лигнина в плазменно-каталитическом режиме без добавления материала, взаимодействующего с МВИ.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных подходов и физико-химических методов исследования катализаторов. Результаты работы были опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих научно-практических конференциях: 5-ая Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2015), XXVII Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2015), International Conference Nanosystems for Materials and Catalysis (Shepsi, 2015), Конференция «Физико-химия наноструктурных катализаторов» (Звенигород, 2016), 6-ая Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2016), Конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2016), XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2016), V Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2016), III Российский конгресс по катализу «Роскатализ (Нижний Новгород, 2017), Международная конференция «Наноматериалы: новые методы синтеза» (Москва, 2017), Fourth International Conference «Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals»

(Gabicce Mare, 2017), International Conference on BioMass (Bologna, 2018), XXX Симпозиум «Современная химическая физика" (Туапсе, 2018), X International Workshop Microwave discharges: fundamentals and applications (Zvenigorod, 2018).

Личный вклад соискателя. Автор принимал активное участие в постановке задач исследования, решаемых на разных этапах выполнения работы, подборе и анализе научной литературы по теме работы. Самостоятельно формировал каталитические системы и проводил каталитические эксперименты, анализировал продукты реакции методом газовой хроматографии, принимал активное участие в проведении экспериментов и анализе результатов, полученных методом ИК спектроскопии. Активно участвовал в обсуждении результатов по исследованию эволюции структуры активных компонентов, написании статей и представлении докладов на научных конференциях.

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 7 статей и 15 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 3 глав основного текста (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и обсуждение), выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературных источников, включающего 189 наименований. Полный объем диссертации изложен на 142 страницах текста и включает 45 рисунков и 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1 содержит обзор литературных источников, в которых рассмотрены исследования, касающиеся переработки биомассы, в том числе лигнина. Представлены основные сведения о строении лигнина и его свойствах. Проведен анализ использования микроволнового излучения в процессах каталитического превращения органических субстратов и в том числе, продуктов биомассы. Сделаны выводы о том, что наиболее сложной в настоящее время является разработка эффективных процессов переработки лигнина. В заключении к первой главе, на основании проведенного анализа литературных источников, сформулированы цель данного исследования и задачи для ее достижения.

В **главе 2** дано описание экспериментальной части работы. Приведены характеристики используемых субстратов. Лигнин (крафт, древесного происхождения Кировской области). Состав, мас. %: С -58.1, Н -5.4, Al-1.2, Si- 3.1, Са – 0.6, Fe -0.8, Mg- 0.04, S – 1.2, N – 0.2, О – 28.9, остальные – 0.5 (содержание каждого компонента менее 0.05%). Сорбент ГСУ (сферический сорбент, полученный на базе газового угля): зольность (A^d)-14%, общий объем пор (V_{Σ})-1.52 см³/г, объем сорбирующих пор (V_S)-0.52 см³/г, объем макропор (V_{ma})-1.00 см³/г. Предшественники никель- и железосодержащих катализаторов: ацетат никеля $Ni(CH_3COO)_2 \times 4H_2O$, ацетилацетонат железа $Fe(C_5H_7O_2)_3$, коллоидные растворы наноразмерных частиц никеля и железа, полученные методом металло-парового синтеза (МПС). Описаны методики получения никель-и железосодержащих катализаторов путём пропитки и методом МПС, дано описание установки с микроволновым нагревом и установки с конвективным нагревом, условия проведения углекислотного риформинга, стимулированного МВИ и при конвективном нагреве. Установка с микроволновым нагревом состоит из магнетрона (2.45 ГГц) мощностью 0,5 кВт, волновода, соединенного с камерой поглощения остаточного МВИ. Исследование углекислотного риформинга проводили в кварцевом реакторе объемом 15 см³, установленным в волновод установки, снабженной регулятором изменения мощности облучения и вольфрам-рениевой термопарой для определения температуры в реакторе. Опыты проводили в токе CO₂ или Ar при их пропускании со скоростью 60 см³/мин. Представлены методы анализа исходных образцов лигнина и каталитических систем. Элементный состав лигнина и количество нанесенного катализатора определяли методами масс-спектрометрии, атомной абсорбционной спектрометрией. Структурные исследования каталитических систем до и после проведения углекислотного риформинга были проведены методами рентгеновской дифракции, магнитными измерениями, просвечивающей электронной микроскопией, мессбауэровской и ИК спектроскопией. С помощью методики высокотемпературной ИК спектроскопии диффузного отражения *in situ* (ИКДО) были проведены модельные опыты по углекислотному риформингу лигнина, а также методом введения внутреннего стандарта исследованы особенности хемосорбции предшественников катализатора на поверхности лигнина.

Глава 3 посвящена обсуждению результатов и состоит из 2 частей.

В *первой части* представлены результаты исследования превращения лигнина, содержащего наноразмерные частицы никеля. Предварительно устанавливали способность исходного лигнина и никельсодержащего лигнина к поглощению микроволнового излучения в среде CO₂ и Ar, которое оценивали по скорости нагрева

материала, помещённого в реактор, до необходимой температуры процесса риформинга (750-800 °С) и появлению свечения, которое визуально указывает на генерирование плазмы.

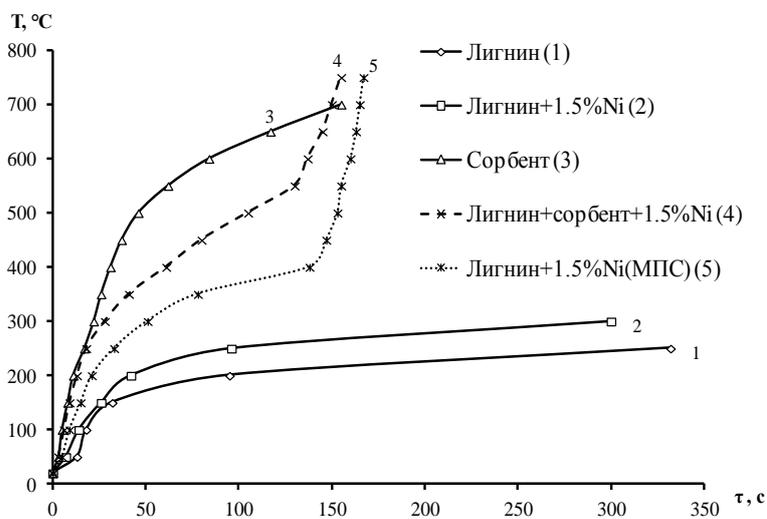


Рисунок 1. Динамика нагрева образцов исходного, никельсодержащего лигнина и углеродного сорбента при МВИ.

образец лигнина, приготовленный путем пропитки лигнина водным раствором ацетата никеля, также поглощает МВИ в недостаточной степени, температура не превышает 300°C (Рис.1, кривая 2).

Для проведения риформинга при микроволновом стимулировании образцы лигнина смешивали с углеродным сорбентом, приготовленным из газового угля марки ГСУ, характеризующегося высокими диэлектрическими потерями (тангенс угла диэлектрических потерь-12.72), что указывает на повышенную способность этого материала к поглощению МВИ. Для углеродного сорбента была получена нелинейная зависимость повышения температуры до 800 °С (Рис.1, кривая 3). Как видно из рис. 1 (кривая 4), при облучении механической смеси лигнина с углеродным сорбентом, обладающим высоким значением диэлектрических потерь, достигается необходимая для риформинга температура ~700-750 °С (τ~155 с), и в реакторе визуально наблюдается генерирование плазмы.

Иные результаты получены, для образца лигнина, приготовленного путем нанесения частиц никеля из коллоидного органического раствора, полученного методом МПС. После индукционного периода в течение ~140 с наблюдается быстрое нелинейное повышение температуры (Рис. 1, кривая 5) и генерирование плазмы без внесения сорбента.

На рис. 1 представлены зависимости динамики повышения температуры при МВИ. Как оказалось, исходный лигнин показал недостаточную степень поглощения МВИ, температура возростала лишь до 200 °С, что недостаточно для процесса риформинга (Рис.1, кривая 1). Никельсодержащий

В таблице 1 представлены основные показатели углекислотного риформинга, полученные для образцов с различным содержанием никеля и проводимого при микроволновом стимулировании и конвективном нагреве. Таблица 1 содержит данные по составу и удельному выходу газообразных продуктов, конверсии лигнина по водороду $\alpha(H_2)$, конверсии органической массы лигнина $\alpha(RH)$ и селективности в образовании синтез-газа S_{H_2+CO} в процессе углекислотного риформинга.

Таблица 1. Конверсия лигнина в процессе риформинга и удельный выход продуктов его превращения.

№ об.	Ni, мас. %	Газ среды	w(H ₂), см ³ /г*мин	w(CO), см ³ /г*мин	w(CH ₄), см ³ /г*мин	w(C ₂ -C ₄), см ³ /г*мин	$\alpha(H_2)$, %	$\alpha(RH)$, %	S _{H₂+CO} , %
Микроволновое излучение									
1	-	CO ₂	9.2	16.2	8.4	1.2	75.5	48.6	72.9
2	1.0	CO ₂	12.8	14.8	5.1	0.5	82.4	62.5	81.8
3	1.5	CO ₂	42.5	44.2	10.1	1.4	85.6	60.6	86.5
4	2.0	CO ₂	33.5	31.9	8.0	1.0	87.2	65.0	87.9
5	1.5 МПС	CO ₂	21.7	19.9	6.2	0.1	75.7	37.1	81.4
6	1.5	Ar	21.3	26.4	8.3	1.8	82.3	52.7	69.8
Конвективный нагрев									
7	-*	CO ₂	1.6	7.5	3.8	0.4	83.5	62.1	38.0
8	1.5**	CO ₂	3.3	6.4	3.0	0.3	86.6	59.9	45.3
Комбинированный метод +МВИ									
9	1.3+3.5 МПС	CO ₂	20.8	37.0	6.9	1.4	91.0	64.4	89.8

Жидкие продукты: *~20%, **~ 11%

При воздействии МВИ на лигнин в токе диоксида углерода преимущественно образуется синтез-газ с соотношением H₂/CO~1, содержание которого в газообразных продуктах составляет от 80 до 90% (Табл. 1). Помимо синтез-газа образуется небольшое количество метана и незначительные количества газов C₂-C₄. Конверсия органической массы лигнина за 10 мин облучения достигает 60-65% для образцов, содержащих 1.5 и 2.0% никеля (образцы №3 и №4), при этом степень извлечения водорода из исходного сырья достигает 85-87%. Из данных таблицы 1 видно, что выход синтез-газа увеличивается для никельсодержащих образцов по сравнению с исходным лигнином и достигает максимума при содержании никеля 1.5% (образец № 3). Дальнейшее повышение содержания никеля до 2.0% (образец № 4) уже не приводит к возрастанию выхода синтез-газа.

После нанесения Ni из коллоидного органического раствора, полученного методом металло-парового синтеза (образец №5), углекислотный риформинг протекает без смешения лигнина с сорбентом ГСУ (Табл.1). При этом выход синтез-газа по

сравнению с исходным образцом лигнина №1 возрастает в 2.4 раза, и практически в 2 раза ниже по сравнению с образцом №3, который был получен путем нанесения никеля из ацетатной соли (Табл. 1).

Сравнение значений выхода водорода $w(H_2)$, показывает, что модификация лигнина никелем приводит к интенсификации реакции дегидрирования (Табл. 1, образец №6, МВИ, среда - аргон). В токе CO_2 конверсия лигнина существенно повышается в результате протекания риформинга на Ni-содержащих центрах (Табл. 1, образец №3, МВИ).

Выход синтез-газа при микроволновом стимулировании процесса значительно выше по сравнению с конвективным нагревом (Табл. 1, образцы №3 и №8). Следует отметить, что при конвективном нагреве исходного и Ni-содержащего лигнина резко возрастает выход обводненных органических смолистых продуктов (Табл.1, образцы №7, 8), при этом содержание органических продуктов в воде не превышает 20%. Этим объясняется то, что суммарная конверсия лигнина при низком выходе синтез-газа практически не отличается от его конверсии при МВИ.

По данным рентгеновской дифракции исходный лигнин и нанесенные частицы никеля являются рентгеноаморфными. Данные ПЭМ показывают, что частицы никеля до проведения риформинга равномерно распределены по поверхности лигнина в образцах, приготовленных различными способами. Средний размер частиц составляет 6 ± 1 нм. На микрофотографиях образцов после риформинга наблюдаются различия в зависимости от метода нанесения. Для частиц никеля, нанесенных методом пропитки (образец №3), характерна стабилизация на поверхности лигнина (Рис.2 (а)), а в случае нанесения частиц из органического коллоидного раствора (образец №5), частицы диффундируют в области размером до 200 нм, состоящие из множества высокодисперсных частиц размером 6 нм (Рис.2 (б)). При этом расстояние между частицами никеля не превышает их размеры.

На основании данных ПЭМ* и динамики нагрева, можно предположить, что индукционный период для образца №5 вызван диффузией частиц никеля, формируемых из коллоидного раствора, в области скопления наноразмерных частиц. В таких областях, содержащих на близком расстоянии наноразмерные частицы, при микроволновом облучении инициируются пробойные эффекты, приводящие к формированию каналов проводимости с последующим генерированием плазмы. Этим, вероятно, можно

* Выражаю благодарность к.х.н. Николаеву С.А. (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за помощь в проведении исследований ПЭМ и интерпретации полученных результатов.

объяснить резкий и нелинейный подъем температуры после индукционного периода (рис. 1, образец №5).

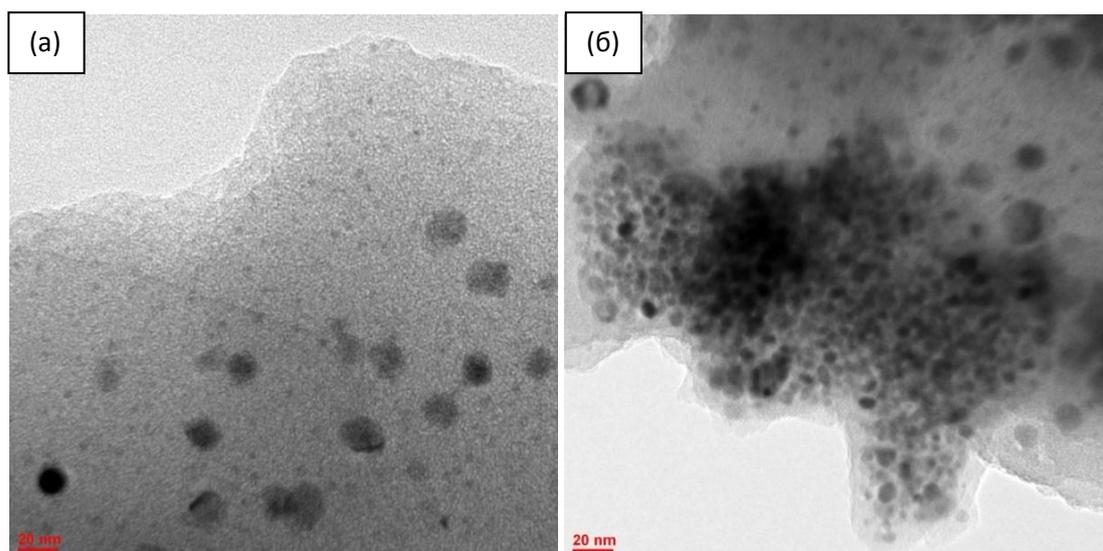


Рисунок 2. Полученные ПЭМ типичные микрофотографии образцов лигнина после риформинга: (а) образец №3 с никелем, нанесенным из водного раствора ацетата никеля; (б) образец №5, никель нанесён из коллоидного органического раствора.

Низкотемпературные магнитные измерения* показали, что частицы никеля в образце №3 являются парамагнитными, а в образце №5 – суперпарамагнитными. Магнитные свойства образцов лигнина с никелем после риформинга принципиально отличаются от свойств исходных образцов никельсодержащего лигнина до опыта. После эксперимента в обоих случаях наблюдаются наноразмерные частицы никеля, проявляющие металлические свойства (Рис.3(а) и (б)).

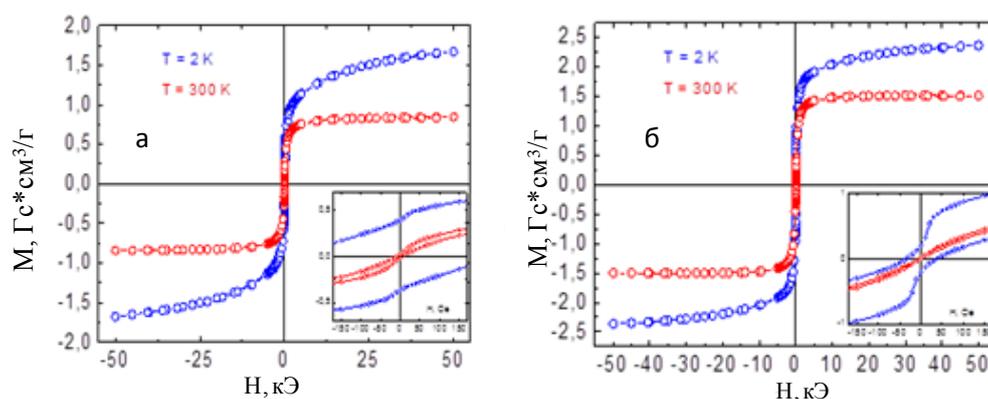


Рисунок 3. Зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля $M(H)$, для образца №3(а) и образца №5 (б) после риформинга при температурах $T= 300$ К и 2 К. На вставке $M(H)$ в малых магнитных полях.

С целью изучения стабилизации Ni-содержащих систем на поверхности лигнина и особенностей превращения органической массы лигнина, никельсодержащие

* Выражаю благодарность д.х.н. Эллерт О.Г. (ИОНХ РАН) за помощь в проведении магнитных измерений и интерпретации полученных результатов.

каталитические системы были исследованы методом ИК спектроскопии*. Интенсивность всех характеристических полос лигнина падает в образцах после риформинга (Рис.4).

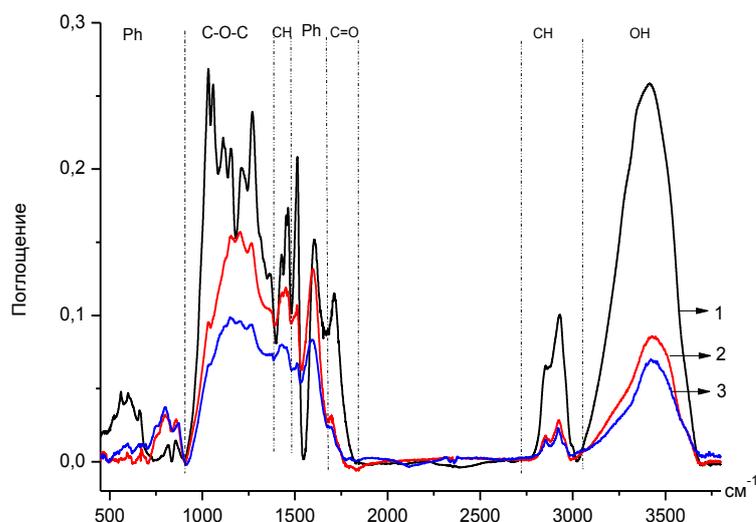


Рисунок 4. ИК спектры образцов лигнина: 1- исходный, 2- лигнин после эксперимента в CO₂, 3 – лигнин, пропитанный солью Ni(II) после эксперимента в CO₂.

Твердый остаток представлен сложными полифениленоксидными структурами, а по данным КР спектроскопии в остатке также присутствует небольшое количество несовершенных графитоподобных структур.

Методом ИК спектроскопии с внесением внутреннего стандарта - феррицианида калия K₃[Fe(CN)₆], было изучено влияние концентрации никеля на спектр лигнина. Было найдено, что при нанесении ацетата никеля из водного раствора интенсивность полосы поглощения, отвечающей за альдегидную группу (1714 см⁻¹), снижается по мере возрастания содержания наносимого никеля (Табл.2).

Таблица 2. Относительные интенсивности полосы 1714 см⁻¹ (ν_{C=O}) в зависимости от содержания никеля в лигнине.

Образец	D ₁₇₁₄ /D ₂₂₁₇	D ₁₇₁₄ /D ₂₉₃₀
Лигнин (Л)	0.089	0.99
Л+0.1% Ni	0.087	0.98
Л+0.5% Ni	0.084	0.96
Л+1.0% Ni	0.079	0.92
Л+1.5% Ni	0.074	0.87
Л+2.0% Ni	0.052	0.83
Л+5.0% Ni	0.032	0.75
Л+1.5% Ni (МПС)	0.091	1.01

В то же время в образце лигнина, в котором частицы металлического никеля вводились из коллоидного органического раствора, полученного методом МПС, полоса

* Выражаю благодарность профессору, д.х.н. Бондаренко Г.Н. (ИНХС РАН) за помощь в проведении ИК спектральных исследований и интерпретации полученных результатов.

1714 cm^{-1} не менялась по интенсивности по сравнению со спектром лигнина, не содержащего никель (Табл. 2).

На основании данных ИК спектроскопии можно заключить, что при нанесении на поверхность лигнина ацетата никеля, частицы фиксируются на альдегидных группах, в то время как в случае металло-парового синтеза частицы остаются в виде металлических частиц. При этом наблюдается окисление альдегидных групп до карбоксильных, по-видимому, в связи с частичным переносом электронов на дефекты оксида никеля (Рис. 5).

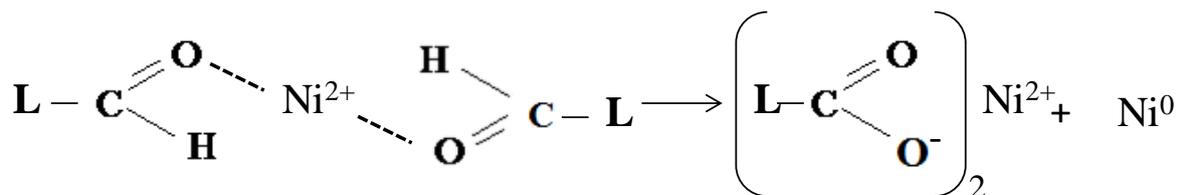


Рисунок 5. Схема взаимодействия альдегидных групп с частицами никеля (L – фрагмент структуры лигнина).

На частичное восстановление никеля указывает небольшая петля гистерезиса на функции намагничивания в области низких температур (Рис. 3(a)).

Использование методики высокотемпературной ИК спектроскопии диффузного отражения *in situ* (ИКДО) позволило установить, что в ходе нагрева образцов в диапазоне температур 25-450 °С в токе аргона или CO_2 , т.е. в условиях наиболее близких к условиям углекислотного риформинга, происходит выделение ароматического низкомолекулярного продукта. Попытка идентифицировать образующиеся на поверхности лигнина низкомолекулярные соединения показала, что ИК спектр образующихся на поверхности лигнина низкомолекулярных соединений наиболее близко совпадает со спектром гомованилинового спирта. Сравнение этих спектров представлено на рис.6, из которого видно, что исключая полосы от CO_2 , в токе которого проводилась регистрация спектров ИКДО лигнина, качественно эти спектры совпадают, только в спектре продукта на поверхности лигнина наблюдается достаточно интенсивная полоса 1700 cm^{-1} , относящаяся к связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксилатной группе. Поэтому, скорее всего, на поверхности лигнина образуется смесь гомованилинового спирта и гомованилиновой кислоты.

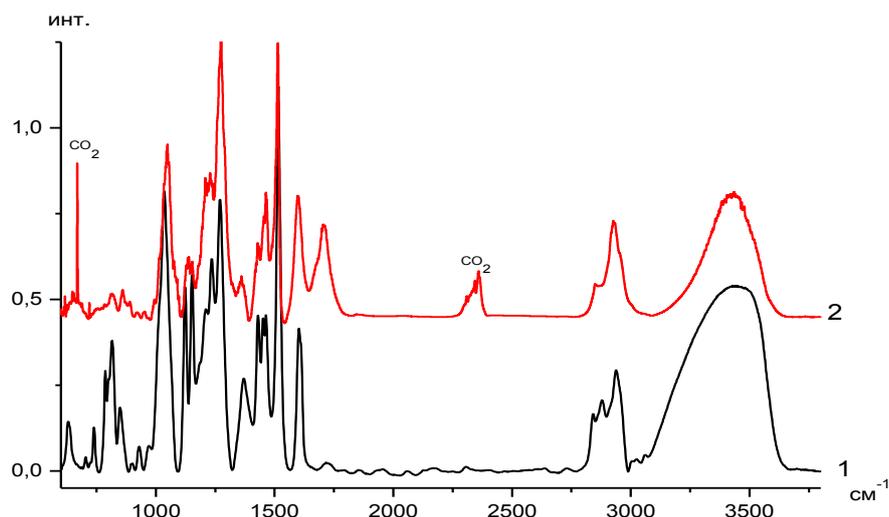


Рисунок 6. ИК спектры: 1 – Гомованилиновый спирт (Aldrich FT Collection Ed #7651), 2 - спектр ИКДО лигнина + 1.5% Ni (образец №3) получен при 300 °С в токе CO₂

Отдельно проведенный эксперимент с ванилиновой кислотой, показал, что в условиях даже конвективного нагрева, ванилиновая кислота превращается в синтез-газ, если созданы условия ее существования в мономерной форме. Из этих данных можно заключить, что гомованилиновые производные в процессе микроволнового излучения являются промежуточными продуктами и подвергаются риформингу с образованием синтез-газа.

Способность никельсодержащего лигнина, в котором никелевые частицы были нанесены методом МПС, к поглощению МВИ позволяет не использовать углеродный сорбент для достижения температуры риформинга и генерирования плазмы. С целью исключения сорбента в качестве дополнительного материала было проведено комбинированное нанесение частиц никеля методами пропитки и металло-парового синтеза. Как видно из табл.1 (образец №9) использование комбинированного нанесения частиц Ni позволило достигнуть максимальных показателей процесса: конверсия органической массы лигнина равна 64.4%, конверсия лигнина по выходу водорода составила 91.0% и селективность по синтез-газу достигла 89.8 %.

Во второй части главы 3 представлены результаты по превращению лигнина, содержащего наноразмерные частицы железа, в процессе риформинга. В отличие от никельсодержащих систем, образцы с нанесенными частицами железа, обладают высокой степенью поглощения МВИ и не требуют внесения углеродного материала.

На рис. 7 представлена динамика нагрева при стимулировании МВИ исходного лигнина и образцов с нанесенным на лигнин железосодержащим катализатором.

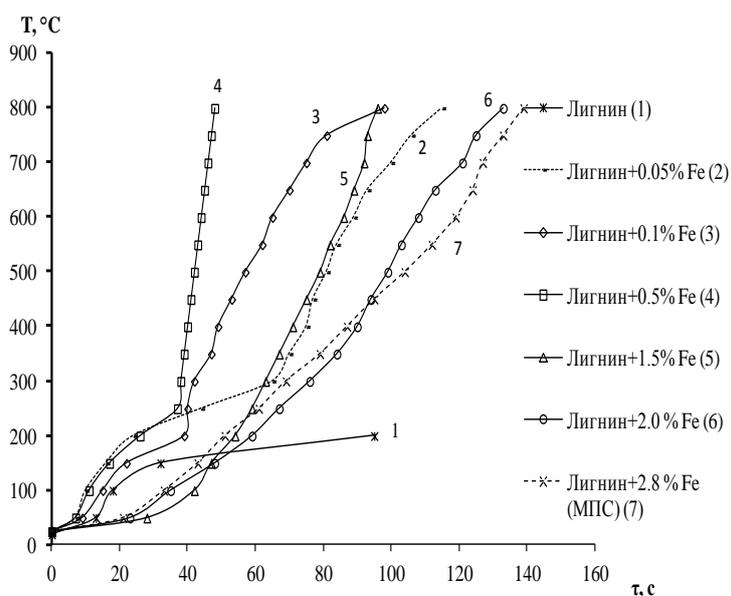


Рисунок 7. Динамика нагрева исходного и железосодержащего лигнина.

нагрева и достижению температуры проведения риформинга (750-800 °C) примерно в течение 40 с после индукционного периода в 60 с.

Дальнейшее увеличение концентрации железа позволило определить пороговую концентрацию - 0.5% Fe (Рисунок 7, кривая 4), при которой после короткого индукционного периода в 40 с происходит скачкообразный подъем температуры и генерирование плазмы. Обращает на себя внимание качественное изменение кривых динамики нагрева образцов с большей, чем пороговая величина концентрацией железа. Образцам с концентрацией более 1.5% Fe соответствуют пологие кривые нагревания без индукционного периода. Кривая динамики нагрева образца с 2.0% Fe (Рисунок 7, кривая б) плавно возрастает и достигает заданных температур уже более чем за 120 с от начала воздействия МВИ. Форма кривой подъема температуры для образца, полученного методом МПС (Рисунок 7, кривая 7), приблизительно соответствует кривой нагрева образца №6, в котором железосодержащие компоненты были нанесены из ацетилацетонатного комплекса.

На основании полученных результатов можно предположить, что способность к поглощению МВИ определяется концентрацией и природой металла. Подтверждением этому, например, может служить то, что, в отличие от никельсодержащих образцов лигнина, полученных нанесением ацетатной соли, железосодержащие образцы обладают более высокой способностью к поглощению микроволнового излучения и достаточно быстро нагреваются, генерируя на поверхности образцов плазму.

Из рис. 7 видно, что образцы, содержащие нанесенные частицы железа, достаточно быстро нагреваются до 800 °C, т.е. способны генерировать плазму. По сравнению с исходным лигнином, содержащим 0.8% природного железа, нанесение всего лишь 0.05 мас.% Fe (Рисунок 7, кривая 2) приводит к существенному ускорению

При действии МВИ на железосодержащие образцы лигнина в процессе углекислотного риформинга преимущественно образуются газообразные продукты, содержащие H_2 , CO , CH_4 и небольшое количество C_2-C_4 (Таблица 3).

Таблица 3. Продукты превращения лигнина и селективность в образовании синтез-газа в процессе парового риформинга

№ обр.	Fe, мас.%	Газ среды	w(H_2), см ³ /г*мин	w(CO), см ³ /г*мин	w(CH_4), см ³ /г*мин	w(C_2-C_4), см ³ /г*мин	$\alpha(H_2)$, %	$\alpha(RH)$, %	S_{H_2+CO} , %
Микроволновое излучение									
1	0.05	CO_2	21.3	34.2	10.1	2.7	79.7	57.5	81.3
2	0.1	CO_2	31.3	40.3	13.5	3.3	87.7	61.6	80.9
3	0.5	CO_2	36.4	35.0	11.4	2.4	82.3	60.5	83.9
4	1.5	CO_2	40.5	52.0	9.8	1.6	85.7	60.0	89.0
5	2.0	Ar	37.2	26.7	6.3	0.7	81.5	59.8	90.1
6	2.0	CO_2	55.6	63.0	7.3	1.0	88.7	63.8	93.4
7	2.8 (МПС)	CO_2	47.2	53.7	8.2	1.2	83.2	62.6	91.4
Конвективный нагрев									
8	-*	CO_2	1.6	7.5	3.8	0.4	83.5	62.1	38.0
9	1.5 **	CO_2	2.6	4.0	3.2	0.2	84.3	51.7	35.0
Комбинированный метод + МВИ									
10	1.5Ni+0.5 Fe	CO_2	35.6	38.3	5.6	1.0	92.0	64.0	91.8
11	0.1Fe+1.5 Ni	CO_2	33.2	42.6	6.4	1.0	90.0	63.7	91.0

Жидкие продукты: *-20%, **-10%

При этом увеличение содержания железа от 0.5 до 2.0% приводит к заметному повышению селективности в образовании синтез-газа, от 81 до 94% при соотношении $H_2/CO \sim 0.9$. Конверсия железосодержащего лигнина составляет $\alpha(RH) \sim 55-64\%$ (Табл.3). Эти результаты отличаются от данных по конверсии никельсодержащего лигнина, когда при МВИ в присутствии углеродного сорбента конверсия лигнина повышается при нанесении никеля в среде CO_2 на 10% по сравнению с превращением в Ar. Однако в среде Ar при 90%-ной селективности в составе газа существенным образом повышается содержание H_2 и снижается содержание CO (Табл. 3).

При конвективном нагреве исходного лигнина, преимущественно образуются жидкие продукты, представляющие собой смесь обводненных ароматических соединений. При конвективном нагреве железосодержащего образца №9 конверсия органической массы лигнина снижается всего лишь на 10% по сравнению с конверсией, достигаемой при МВИ. Но при этом существенно падает селективность в образовании синтез-газа, поскольку в продуктах реакции доминируют, как и для никельсодержащих систем, ароматические углеводороды и вода. Следует также отметить, что при

повышении содержания железа на поверхности лигнина до 2.0% при МВИ в составе газа существенно повышается содержание синтез-газа, снижается содержание углеводородов C₂-C₄ и, главным образом, метана.

По данным рентгеновской дифракции исходный лигнин и нанесенные частицы железа являются рентгеноаморфными. Данные ПЭМ показывают, что на поверхности образцов, приготовленных методом пропитки из спиртового раствора ацетилацетоната железа (образец №6), видны в основном частицы округлой формы, расположенные на неоднородных структурах лигнина с размером $\langle d \rangle \sim 1 \pm 0.3$ нм (Рис. 8(а)).

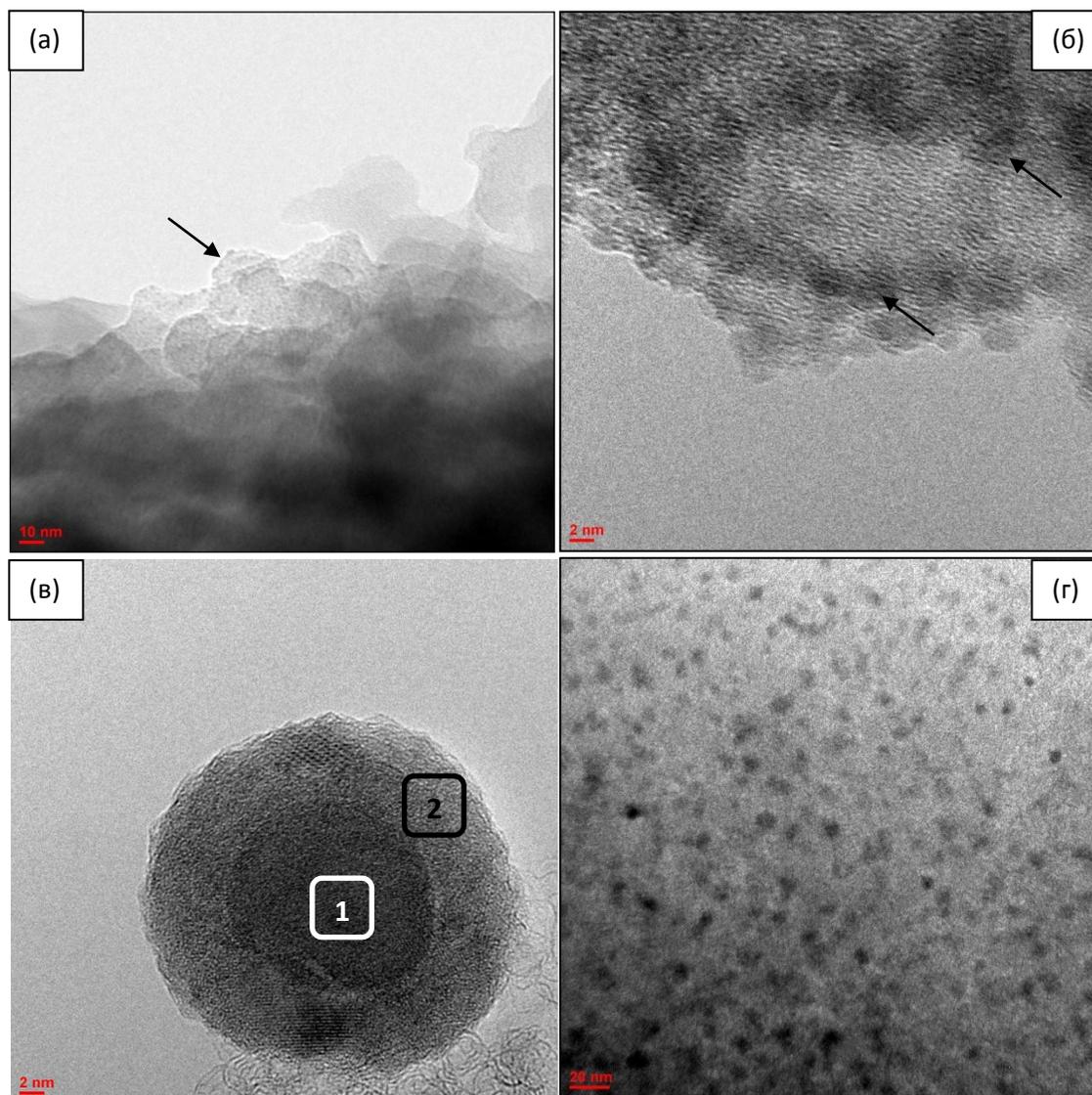


Рисунок 8. Микрофотографии ПЭМ (а) образца №6; (б) образца №7; (в) частиц ядро(Fe)-оболочка(C) после реакции в образце №6; (г) образца №7 после реакции.

Расстояние между двумя близлежащими частицами лежит в интервале от 4 до 10 нм. В отличие от индивидуальных частиц, наблюдаемых на поверхности образца №6, большинство частиц в образце №7 находятся в тесном контакте друг с другом, образуя протяженные цепочки и скопления (Рис. 8(б)). В ходе реакции морфология образца №6

претерпевает существенные изменения. Во-первых, нагрев реакционной смеси приводит к агрегации частиц. Средний размер частиц увеличивается с 1 до 6 нм. Агрегация индивидуальных Fe-содержащих частиц наблюдается и для образца №7, полученного с помощью МПС. Так, после реакции средний размер частиц в образце №7 увеличивается с 3 до 5 нм. Второй любопытный феномен связан с формированием в образце №6 после реакции частиц с конфигурацией ядро-оболочка (Рис. 8(в) и 8(г)).

Статистическая обработка данных ПЭМ показала, что средний размер частиц ядро-оболочка для образца №6 составляет 8 нм, однако отдельные частицы достигают 20 нм. Доля частиц ядро-оболочка от общего числа частиц равна 30 %. По данным спектров ЭДА, полученных для края и центра частиц ядро-оболочка видно, что ядро частиц состоит в основном из нестехиометрического магнетита, в то время как оболочка сильно обогащена углеродом.

Данные мессбауэровской спектроскопии показывают, что под воздействием МВИ оба образца претерпевают существенные структурные перестройки (Табл. 4). Значительная часть малых суперпарамагнитных кластеров оксида железа размером ~1-3 нм спекаются, образуя большие по размеру суперпарамагнитные кластеры нестехиометрического магнетита с относительным содержанием ~30-35%.

Таблица 4. Мессбауэровские параметры спектров при T=300K образцов №6 и 7 до (а) и после (б) опытов.

N	Форма Fe	δ	Δ	H_{in} , $\pm 0.5T$	A, ± 0.05
		± 0.03 мм/с			
6а	Fe ³⁺ (парамагн.)	0.36	0.73	-	0.82
	Fe ²⁺ (парамагн.)	0.74	1.10	-	0.18
6б	Fe ³⁺ (парамагн.)	0.38	1.00	-	0.52
	Fe ₃ O _{4+δ} (A)*	0.35	0.03	48.7	0.13
	Fe ₃ O _{4+δ} (B)*	0.66	0.02	44.8	0.17
	Fe ⁰ (парамагн.)**	-0.08	-	-	0.18
7а	Fe ³⁺ (парамагн.)	0.36	0.89	-	1.00
7б	Fe ³⁺ (парамагн.)	0.36	0.87	-	0.62
	Fe ²⁺ (парамагн.)	0.66	1.61	-	0.10
	Fe ₃ O _{4+δ} (A)*	0.26	-0.02	48.4	0.12
	Fe ₃ O _{4+δ} (B)*	0.69	0.04	45.7	0.16

* А (тетраэдр.) и В (октаэдр.) позиции суперпарамагнитных кластеров нестехиометрического магнетита. δ – изомерный сдвиг относительно α -Fe; Δ - квадрупольное расщепление или квадрупольный сдвиг, H_{in} – внутреннее магнитное поле на ядре ⁵⁷Fe; A – относительное содержание.

Наиболее существенной особенностью мессбауэровского спектра 6б после воздействия МВИ является наличие в нем монолинии с величиной изомерного сдвига $\delta = -0.08$ мм/с, характерной для малых кластеров γ -Fe или точнее для кластеров

нестехиометрического карбида $\gamma\text{-Fe-C}_n$. За короткое время протекания процесса в результате точечного нагрева (повышение температуры выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$) при МВИ в образце №6, полученном из раствора ацетилацетоната железа, происходят несколько параллельных процессов, формирующих конечную микроструктуру частиц. Так, в частицах со структурой ядро-оболочка происходит кристаллизация ядра $\text{Fe}_3\text{O}_{4+\delta}$. Одновременно атомы углерода проникают в ядро дефектного $\text{Fe}_3\text{O}_{4+\delta}$ и локализуются в местах оборванных связей Fe-O межкристаллитных областях оксида. Все это может приводить к зарождению фазы $\gamma\text{-Fe-C}_n$.

Магнитные измерения показывают, что частицы железа в исходных образцах проявляют свойства характерные для парамагнетиков (Рис. 9(а)).

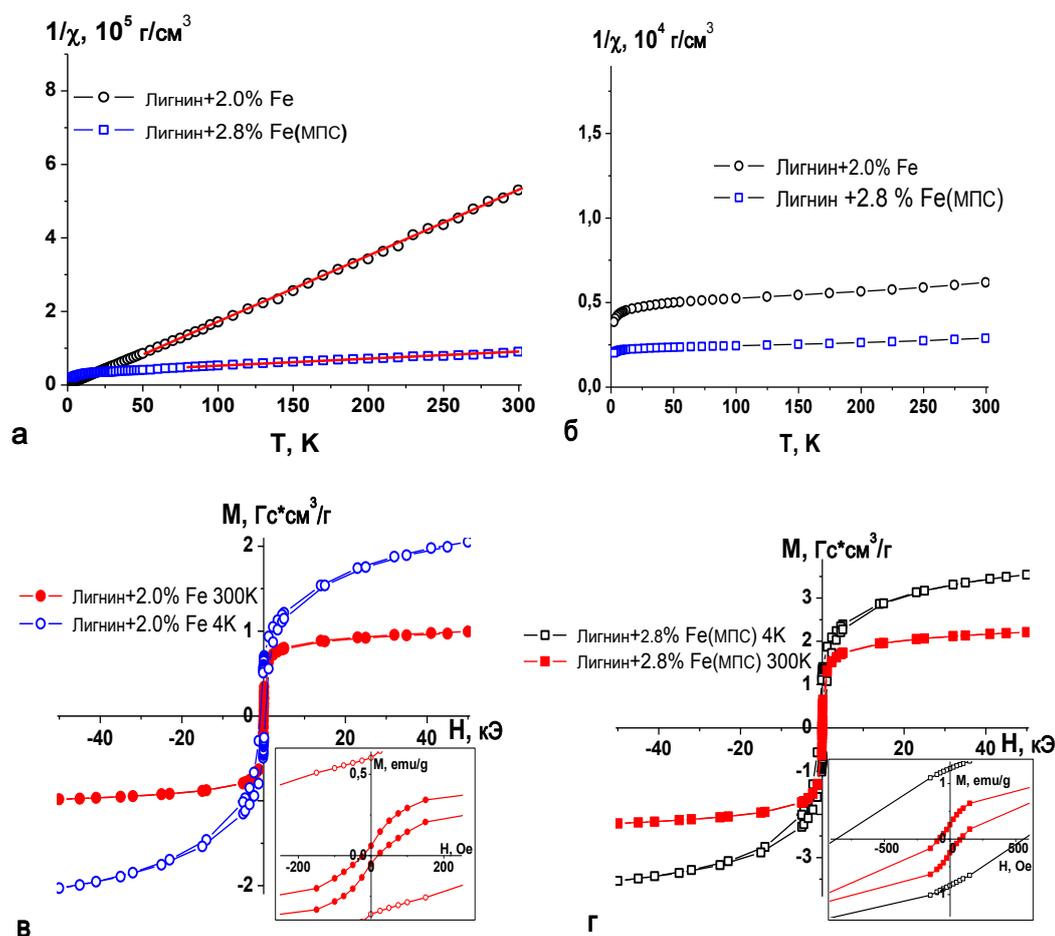


Рисунок 9. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$, где ($\chi = M/H$), для (а) исходных образцов №6 Fe (○) и №7 (□) до реакции; (б) для образцов №6 (○) и №7 (□) после риформинга; Намагниченность $M(H)$ при $T = 300$ и 4 K после риформинга (в) образца №6 и (г). образца №7 На вставке петли гистерезиса в малых полях при $T = 300$ и 4 K

В результате углекислотного риформинга лигнина при МВИ магнитные свойства образцов существенно изменились. Это связано с тем, что в результате генерирования плазмы и риформинга изменились морфология и микроструктура частиц, произошла деструкция лигнина, а также частичная кристаллизация частиц железа и оксидов железа

в процессе формирования соответствующих фаз. Рисунок 9 (б) показывает, что, несмотря на возможное присутствие в образцах различных магнитных фаз, в целом, преобладают обменные взаимодействия антиферромагнитного типа. На Рис. 9 (в) изображены зависимости $M(H)$ образца №6 после риформинга.

С учетом результатов рентгеновской дифракции, оценки межплоскостных расстояний по ПЭМ и мессбауэровских спектров (Табл. 4), можно предположить, что частицы ядро-оболочка в образце №6 состоят из ядра Fe_3O_4 с формирующейся оболочкой $\gamma-Fe-C_n$. Такие частицы, которых в данном образце $\sim 30\%$, могут вносить весомый вклад в магнитные свойства этого образца.

Зависимость намагниченности $M(H)$ образца №7 после риформинга похожа на $M(H)$ образца №6 (Рис. 9 в и г). Учитывая, что мессбауэровский спектр этого образца в основном обусловлен присутствием магнетита (Табл.4), можно предположить, что предварительно сформированные наночастицы Fe^0 , нанесенные на лигнин в виде органозоля, во время риформинга активно взаимодействуют с кислородом поверхности лигнина в процессе горения. В результате образуются наночастицы Fe_3O_4 , которые в основном и обуславливают магнитные свойства этого образца.

С целью изучения механизма взаимодействия наноразмерных частиц железа с поверхностью железосодержащие образцы анализировали методами ИК спектроскопии. Методом ИК спектроскопии с внесением внутреннего стандарта феррицианида калия $K_3[Fe(CN)_6]$ показано, что повышение содержания металлов до 2.0% приводит к частичному разложению лигнина, причем, в присутствии железа это происходит существенно эффективнее, чем в присутствии никеля (Рис.10).

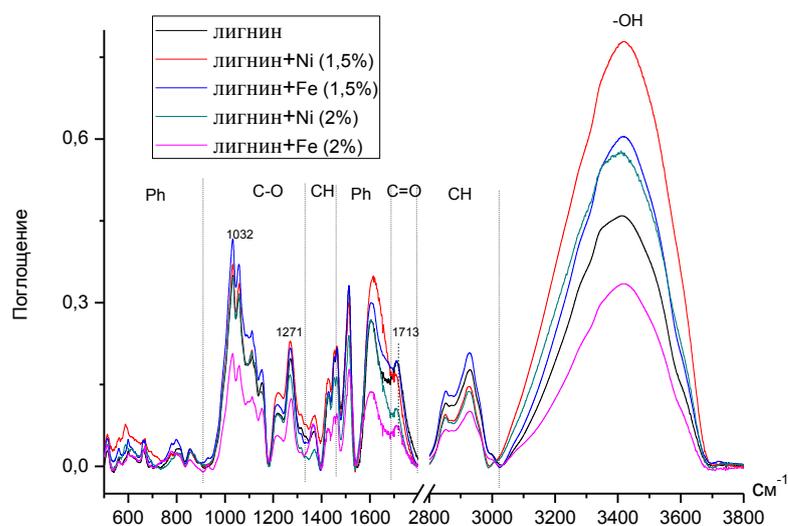


Рисунок 10. ИК спектры поглощения лигнина с различным содержанием солей металлов.

На диаграммах (Рис. 11) хорошо видно, как резко уменьшается содержание ароматических и алифатических групп в лигнине при введении в него железа более 2%, введение соли никеля не приводит к такому эффекту. Причем это не связано с природой аниона при металле, поскольку образцы с нанесенными металлическими частицами из коллоидного раствора, полученного методом МПС (№4 для никеля и №6 для железа), не содержали солей металлов.

При этом диаграммы на рис.11 отчетливо показывают, что введение 2.0 % соли железа и, в особенности, металлического железа из коллоидного органического раствора, полученного МПС (эксперимент 6), приводит к значительному уменьшению содержания как ароматических, так и алифатических функциональных групп лигнина, в то время как при внесении в лигнин никеля такого явления не наблюдается. Возможно, это связано с протеканием окислительных процессов в лигнине под влиянием железа, легко вступающего в окислительно-восстановительные реакции.

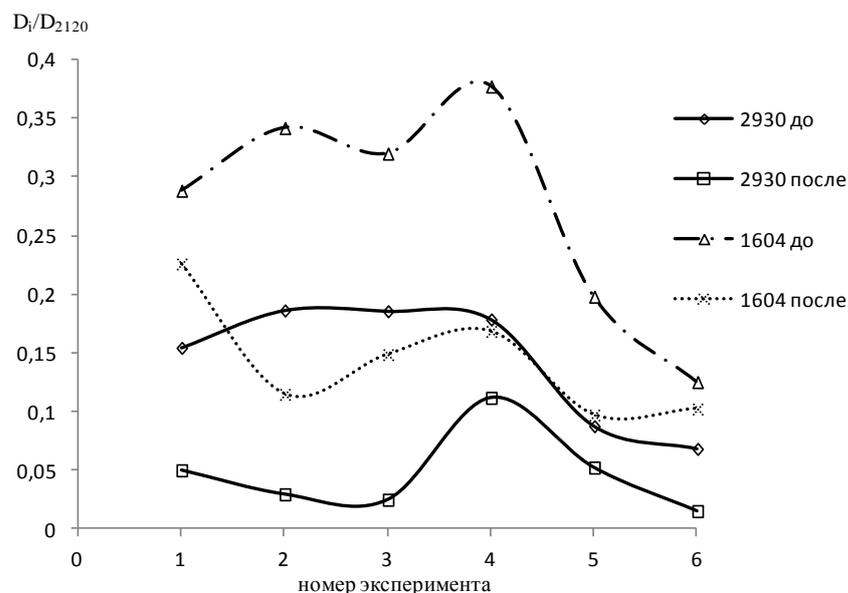


Рисунок 11. Диаграммы изменения относительных интенсивностей отдельных полос в ИК спектре лигнина с добавками частиц Fe до и после деструкции; полоса (2930см^{-1}) и полоса (1604см^{-1}).

Спектры ИКДО всех образцов лигнина с частицами железа были зарегистрированы в тех же условиях, что и спектры никельсодержащих образцов. Ни в одном из образцов лигнина, пропитанных комплексом железа, спектры которых регистрировались в температурном диапазоне $20-450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в токе аргона и в токе углекислого газа, не было обнаружено спектральных признаков ванилиновых производных. Частицы железа в составе лигнина способствуют образованию легких углеводов и/или оксигенатов, неспособных к прочной адсорбции на поверхности лигнина и легко уносимых газом среды.

Результаты, полученные по данным ПЭМ, мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений позволяют предположить, что формирование наноразмерных частиц оксида железа как в среде Ar, так и в среде CO₂ связано с взаимодействием ионов железа с поверхностными атомами кислорода и углерода, входящего в ареновые звенья полимерной структуры лигнина с формированием наноразмерных частиц оксида железа. На характер такого взаимодействия указывают два фактора: первый заключается в образовании суперпарамагнитных частиц оксида железа; второй - стабилизация частиц на поверхности, обладающих устойчивостью к агломерации при протекании процесса углекислотного риформинга, при котором наблюдается достаточно глубокое превращение органической массы.

Из полученных результатов можно однозначно утверждать, что образование синтез - газа из лигнина в условиях углекислотного риформинга под влиянием МВИ протекает по различным маршрутам и с образованием различных интермедиатов в зависимости от природы металла, внесенного в лигнин.

Использование комбинаций биметаллических активных компонентов Ni-Fe в различном соотношении позволили достигнуть необходимой температуры (750-800 °C) углекислотного риформинга лигнина, не используя углеродный сорбент. В присутствии нанесенных Ni-Fe каталитических систем при МВИ степень извлечения водорода составила 90-92%, при этом достигается максимальная селективность по синтез-газу, равная 91 - 92% при мольном соотношении H₂/CO = 0.8 (образцы №10, 11, Табл. 3).

Выводы:

1. Исследован углекислотный риформинг крафт лигнина в присутствии наноразмерных никель- и железосодержащих каталитических систем, сформированных на поверхности лигнина, и стимулированный микроволновым излучением.

2. Показано, что при микроволновом облучении и организации в реакторе плазменно-каталитического режима конверсия органической массы лигнина составляет 63-65% при селективности до 94% в образовании синтез-газа состава H₂/CO ~ 1, при этом процесс риформинга полностью протекает за 10- 15 мин.

3. Прекурсоры и способ нанесения оказывают влияние на структуру, диэлектрические свойства и каталитическую активность никель- и железосодержащих каталитических систем, сформированных на поверхности лигнина.

4. Найдено, что никельсодержащие компоненты, наносимые из раствора ацетата никеля, взаимодействуют с кислородом альдегидных групп поверхности лигнина, восстанавливаются в процессе риформинга до суперпарамагнитных частиц Ni⁰ и

проявляют наиболее высокую каталитическую активность при организации процесса в плазменно-каталитическом режиме за счет добавления материала, обладающего высокими диэлектрическими потерями.

5. Суперпарамагнитные частицы никеля, формируемые при нанесении из коллоидного органического раствора, полученного металло-паровым синтезом, при микроволновом облучении формируют области, состоящие из частиц с размером до 6 нм, обладающих повышенной способностью к поглощению микроволнового облучения, генерированию пробойных явлений и плазмы.

6. Железосодержащие системы, полученные из ацетилацетоната железа формируют частицы двух типов: до 30-40% со структурой ядро-оболочка, в которых ядро с размером до 6 нм представляет собой частицы нестехиометрического магнетита и оболочка с размером 1-2 нм, представляющая собой нестехиометрический карбид $Fe-C_n$, в то время как частицы, полученные путем нанесения из коллоидного раствора, полученного МПС, формируют на поверхности лигнина только наноразмерные частицы нестехиометрического магнетита.

7. Методом ИК-Фурье-спектроскопии показано, что наносимые железосодержащие системы стабилизируются на поверхности лигнина путем взаимодействия с кислородом алкильных и алкокси-групп, приводя к разрушению ассоциатов ароматических структур.

8. Железосодержащие системы в конфигурации ядро-оболочка обладают повышенной способностью к поглощению МВИ и генерированию плазмы, а частицы нестехиометрического магнетита обладают повышенной каталитической активностью в процессе углекислотного риформинга органической массы лигнина, обеспечивая конверсию до 62% при селективности в образовании синтез-газа до 94%.

9. Разработаны способы получения биметаллических никель-никель и железо-никелевых систем, обладающих двумя функциями: способностью к поглощению МВИ и генерированию плазмы и высокой каталитической активностью в углекислотном риформинге органической массы лигнина.

Основные результаты работы изложены в публикациях:

1. Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Konstantinov G.I., Bukhtenko O.V., Vasil'kov A.Yu. The role of nanosized nickel particles in microwave-assisted dry reforming of lignin // Chemical Engineering Journal. - 2017. - Vol.309. - P. 628–637.

2) Arapova O.V., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Konstantinov G.I. Dry Reforming of Kraft Lignin under MWI Action // Chemical Engineering Transactions. – 2017. - Vol. 57. – P. 223-228.

3) Арапова О.В., Бондаренко Г.Н., Чистяков А.В., Цодиков М.В. Исследование методами колебательной спектроскопии структурных изменений лигнина под влиянием СВЧ-излучения // Журнал физической химии. – 2017. - №9. - С. 1520–1533.

4) Арапова О.В., Цодиков М.В., Чистяков А.В., Курдюмов С.С., Гехман А.Е. Переработка лигнина в водородсодержащий газ под воздействием микроволнового излучения // Доклады Академии Наук. – 2017. – Т. 475. - №4. - С. 405-409.

5) Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Bukhtenko O.V., Maksimov Yu.V., Kiryankin D.I., Vasil'kov A.Yu. Fe-containing nanoparticles used as effective catalysts of lignin reforming to syngas and hydrogen assisted by microwave irradiation // Journal of Nanoparticle research. – 2018. - Vol. 20. -№3.- P. 86-101

6) Tsodikov M.D., Ellert O.G., Arapova O.V., Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Maksimov Yu.V. Benefit of Fe-containing catalytic systems for dry reforming of lignin to syngas under microwave radiation // Chemical Engineering Transactions. – 2018. –Vol. 65. –P. 367-372.

7) Zharova P.A., Arapova O.V., Konstantinov G.I., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V. Kraft lignin conversion into energy carriers under the action of electromagnetic radiation // Journal of Chemistry. – 2019. - Vol. 2019. – P. 1-9.

8) Арапова О.В., Цодиков М.В., Бондаренко Г.Н., Эллерт О.Г., Васильков А.Ю. Получение синтез-газа из лигнина в присутствии наноразмерных частиц никеля при стимулировании микроволновым излучением // тез. докл. V Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 18-21 октября 2016 г.) - Москва, 2016. – С. 377.

9) Арапова О.В., Бондаренко Г.Н., Чистяков А.В., Цодиков М.В. Исследование методом высокотемпературной ИК спектроскопии in situ гетерогенно-каталитической конверсии лигнина // тез. докл. III Российского конгресса по катализу «Роскатализ» (Нижний Новгород, 22-26 мая 2017 г.) – Новосибирск, 2017. - С. 716.

10) Arapova O.V., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Konstantinov G.I. Dry Reforming of Kraft Lignin under MWI Action // тез. докл. 13th International Conference on Chemical and Process Engineering (Милан, 28-31 мая 2017 г.) – Милан, 2017. – С. 223.

11) Арапова О.В., Паланков Т.А., Рошупкина Д.А., Цодиков М.В. Изучение превращения органической массы лигнина при микроволновом воздействии // тез. докл. XXX Симпозиума «Современная химическая физика» (Туапсе, 16-27 сентября, 2018 г.) – Москва, 2018 – С. 148.