

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Есевой Екатерины Андреевны на тему «Аэробное каталитическое обессеривание нефтяных фракций в присутствии катализаторов на основе полиоксометаллатов» по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия»

Актуальность темы:

В настоящее время загрязнение окружающей среды является проблемой глобального масштаба. Немалый вклад в эти загрязнения вносят и продукты сжигания топлив. Поэтому разработка новых каталитических систем и «зеленых» подходов к удалению соединений серы из углеводородных смесей, в том числе бензинов, дизельных топлив и других видов топлив – исключительно актуальная и практически важная задача. Это связано как с все более ужесточающимися законодательными мерами по контролю содержания серы в бензине и дизельном топливе, так и с все возрастающим содержанием серы в доступном сырье (природный газ и нефть). Решение проблем, связанных с улучшением качества топлив, является важной научно-практической задачей.

Диссертационная работа Есевой Екатерины Андреевны на тему «Аэробное каталитическое обессеривание нефтяных фракций в присутствии катализаторов на основе полиоксометаллатов» выполнена в соответствии с приоритетами «зеленой химии». Представленная работа посвящена разработке физико-химических основ создания новых каталитических систем на основе полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона, содержащих атомы неметаллов в качестве гетероатомов, исследованию физико-химических свойств полученных катализаторов, выявлению закономерностей процессов десульфуризации с использованием разработанных каталитических систем, установлению механизма каталитических процессов. Направленность

оппонируемой работы позволяет классифицировать ее как актуальную и важную с теоретической и практической точек зрения.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с требованиями ВАК РФ, предъявляемыми к кандидатским диссертациям. Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 69 рисунков, 25 таблиц и список цитируемой литературы из 196 наименований.

Целью диссертационной работы является исследование новых гетерогенных композиций, содержащих W, Mo и другие переходные металлы, для окисления серосодержащих соединений кислородом воздуха, а также установление влияния природы полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона на эффективность данных систем.

Научная новизна исследования и полученных результатов

В данной работе предложен оригинальный способ получения новых каталитических систем на основе полиоксометаллатов. Установлено, что активность серосодержащих субстратов в реакции с кислородом воздуха в значительной степени определяется природой полиоксометаллатной системы. Впервые показано, что металлзамещенные полиоксометаллаты типа Кеггина и Андерсона, в частности кобальтмолибденовые структуры, в реакции аэробного окисления серосодержащего модельного топлива кислородом воздуха в качестве окислителя проявляют высокую активность в окислении тиофена, дибензотиофена и тиоанизола.

Практическая значимость работы

Практическая ценность работы заключается в разработке эффективных катализаторов десульфуризации, которые способны снизить содержание серы, присутствующей, в частности, в дизельном топливе и газойле - прямогонная дизельная фракция (исходное содержание общей серы - 6100 ppm),

негидроочищенный вакуумный газойль (исходное содержание серы 14800 ppm) в виде производных тиофена и дибензотиофена, до низкого уровня.

Содержание диссертационной работы

Во введении дается краткая оценка современного состояния исследований в области решаемой научной проблемы, обоснование необходимости проведения диссертационной работы. Обоснованы актуальность и новизна темы, ее практическая ценность, указаны области применения результатов работы, перечислены основные цели и задачи исследования.

В первой главе (обзор научной литературы) проведен анализ состояния решаемой проблемы на сегодняшний день, даны сведения о способах удаления соединений серы из углеводородного сырья и возможностях применения каталитических систем, указаны направления решения поставленной задачи.

Во второй главе работы даны методики проведения экспериментов, методики синтеза катализаторов, описаны методы исследования их структуры, состояния металлов, а также свойства используемых в работе материалов и реактивов и методы анализа состава продуктов реакций.

В третьей главе приведены полученные результаты и дано их обсуждение. Рассмотрены свойства катализаторов на основе гетерополикислот различного строения и состава.

К наиболее значимым результатам диссертационной работы следует отнести следующие:

1. Разработаны физико-химические основы и методология синтеза катализаторов на основе полиоксометаллатов, в том числе нанесенных на мезопористые материалы типа MCM-41 и SBA-15 с использованием различных подходов к иммобилизации активной фазы. Полученные катализаторы могут быть использованы для тонкой очистки углеводородных смесей разного состава, нефтепродуктов от тиофеновых соединений.

2. Проведена оптимизация условий окислительной десульфуризации дизельной фракции в присутствии разработанных катализаторов, позволяющих получить топливо с низким содержанием серы.

3. Основные достоинства работы связаны также с проведением сравнительного анализа закономерностей каталитического действия полиоксометаллатных катализаторов различного строения. Обнаружено, что природа центрального гетероатома, в качестве которого рассматривали железо, хром и кобальт, оказывает сильное влияние на каталитические характеристики полиоксометаллата типа Андерсона. Были исследованы различные серосодержащие соединения - тиофен, дибензотиофен, тиаанизол, а также проведены эксперименты с прямогонной дизельной фракцией и газойлем и определены оптимальные условия реакции окисления серосодержащих субстратов. Для кобальт-содержащих катализаторов впервые исследованы системы, в которых кобальт присутствует как центральный гетероатом или во внешней лигандной сфере.

5. Важной частью работы стало исследование физико-химических свойств катализаторов методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, элементного анализа, твердотельной ЯМР-спектроскопии на ядрах Si^{29} и C^{13} , рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

6. Оптимальными условиями аэробного окисления сернистых субстратов являются температура 120°C , дозировка катализатора 0,2 масс. %, скорость потока воздуха 6 л/ч, время 1 ч.

7. В результате выполненных исследований с использованием дизельной фракции и газойля удалось получить топливо с низким содержанием серы.

Достоверность и надежность результатов основывается на применении отработанных методик получения катализаторов, комплексном изучении их

свойств с современного научного исследовательского оборудования, анализом литературных данных и сопоставлением разработанных систем с известными каталитическими системами. Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, получены при использовании современных физико-химических методов, в частности, использованием действующих стандартов и методик, что указывает на высокий уровень достоверности результатов. Этот уровень также подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых журналах и выступлений на российских и международных конференциях. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, имеют высокую степень обоснованности.

Замечания и рекомендации по работе:

В качестве замечаний по выполненной диссертационной работе можно указать следующие:

1. Не объяснен характер кинетических кривых, имеющих перегиб (рис. 49, стр. 87 и далее). Перегиб не столь выражен на кривых для иммобилизованных катализаторов в отличие от неиммобилизованных. Это по мнению автора может быть связано со скоростью активации кислорода воздуха в присутствии данных материалов, влияющих на продолжительность индукционного периода, однако непонятно, почему скорость активации и длительность индукционного периода различны для ненанесенных и нанесенных систем.

2. Следовало бы сравнить неиммобилизованные и иммобилизованные катализаторы по активности в одинаковых условиях испытаний. Попытка такого сравнения сделана для аэробного обессеривания прямогонной дизельной фракции и газойля, но строго это было надо сделать для индивидуального субстрата.

3. Автор утверждает, что «катализатор, приготовленный методом пропитки, проявляет слабую эффективность в окислении ДБТ, конверсия которого составила 15%, в основном связанная с адсорбционной емкостью материала носителя.» Однако, в данном случае речь идет не о конверсии, а о

снижении концентрации соединения серы в результате адсорбции, а не химической реакции.

4. Встречается неудачное использование терминов «холостая адсорбция (окисление, экстракция)» (стр. 97 и далее), «сернистый субстрат» (Оглавление и далее по тексту). Обозначение «CoMo-IL» неправильно, так как для модифицирования использовался метилимидазол, а не ионная жидкость.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования и не снижают общую высокую оценку диссертационной работы. Автореферат и опубликованные статьи полностью отражают содержание работы. Непосредственно по теме диссертационной работы опубликованы 10 работ, в том числе 4 публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных. Диссертационная работа представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, а задачи, связанные с проблемой очистки углеводородных смесей от соединений серы, которые были решены в ходе проводимого исследования, несомненно, имеют важное значение для развития нефтехимической отрасли. Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

Диссертация «Аэробное каталитическое обессеривание нефтяных фракций в присутствии катализаторов на основе полиоксометаллатов» Есевой Екатерины Андреевны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.13 – «Нефтехимия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, и оформлена, согласно приложениям №

5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Есева Е.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов (№14),

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН),

Кустов Леонид Модестович


«4» апреля 2022 г.

Контактные данные:

тел.: 7(499)1372935, e-mail: lmk@ioc.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.15 – Кинетика и катализ

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, дом 47

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

Подпись сотрудника ИОХ РАН, д.х.н., проф. Кустова Леонида Модестовича удостоверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.





И.К. Коршевец

