

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»

Работа Есевой Екатерины Андреевны посвящена разработке новых катализаторов для процесса окислительного обессеривания нефтяных фракций. Согласно ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» в Российской Федерации не допускается производство и реализация дизельных топлив с содержанием серы более 10 ppm. Эффективность традиционного процесса обессеривания нефтяных фракций – гидроочистки – резко снижается при увеличении глубины обессеривания, что обусловлено большой стойкостью гетероциклических сернистых соединений ароматического характера к гидрогенолизу в обычных промышленных условиях. Достижение высокой степени обессеривания в процессе гидроочистки обычно обусловлено увеличением жесткости процесса и применением специальных катализаторов, приводя к удорожанию товарного топлива. Таким образом, поиск новых подходов к глубокому обессериванию нефтяных дистиллятов в мягких условиях является крайне актуальным.

Диссертационная работа изложена на 136 страницах и включает введение, литературный обзор, описание экспериментальной части, обсуждение полученных результатов, выводы, список сокращений и список литературы, состоящий из 196 наименований. В работе содержится 25 таблиц и 69 рисунков.

Во введении автором обоснована актуальность работы, сформулированы цель работы, решаемые задачи, степень новизны,

теоретическая и практическая значимость. В обзоре литературы, который содержится в работе, рассмотрены основные аспекты реакции взаимодействия молекулярного кислорода с органическими субстратами, подробно описаны типы применяемых катализаторов, обсуждены их достоинства и недостатки. Тщательно обсуждены катализаторы на основе полиоксометаллатов, их структура, а также перспективы применения в качестве катализаторов окисления углеводов. Подводя итог литературному обзору, автор указывает на возможность использования полиоксометаллатов, в том числе, иммобилизованных на поверхности твердых носителей, в качестве катализаторов окислительного обессеривания в присутствии молекулярного кислорода.

В экспериментальной части описаны материалы, применяемые в работе, приведены методики приготовления катализаторов, подробно изложены методики проведения экспериментов и анализа продуктов реакции. Присутствует описание физико-химических методов анализа катализаторов, сырья и продуктов реакции. Использование современных методов анализа – газовой хроматографии, хроматомасс-спектрометрии, низкотемпературной десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, твердотельной спектроскопии ядерного магнитного резонанса, ИК-Фурье-спектроскопии и других методов подтверждает достоверность полученных автором результатов.

В разделе «Обсуждение результатов» приведены экспериментальные данные по структуре и свойствам синтезированных катализаторов на основе полиоксометаллатов. Представлены результаты изучения каталитической активности этих материалов в реакции окисления модельных сернистых соединений (бензо- и дибензотиофены) в растворителях различного типа. Исследовано влияние температуры, времени реакции, расхода воздуха типа и загрузки катализатора на протекание реакции.

Выводы содержат наиболее важные результаты, полученные в работе.

К наиболее интересным и важным результатам, полученным в диссертационной работе, можно отнести следующие.

1) Показано, что кобальтмолибденовые полиоксометаллаты типа Андерсона с четвертичными аммонийными катионами проявляют выдающуюся каталитическую активность в реакции окисления бензо- и дибензотиофенов кислородом воздуха.

2) Предложены способы иммобилизации полиоксометаллатов на поверхности твердых носителей, приводящие к увеличению каталитической активности и стабильности активного компонента.

3) Определены оптимальные условия окисления ДБТ в присутствии наиболее активных синтезированных катализаторов $\text{STA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ и CoMo-IL-SBA.

4) Показана принципиальная возможность использования катализаторов на основе полиоксометаллатов для окислительного обессеривания прямогонной дизельной и вакуумной фракции.

Практическая ценность полученных результатов заключается в синтезе новых высокоактивных катализаторов окисления сернистых соединений ароматического характера, применимых для окислительного обессеривания нефтяных дистиллятов.

К работе можно высказать ряд замечаний:

1. В работе отсутствуют рентгенограммы для синтезированных комплексов структуры Кеггина.
2. Отсутствует удовлетворительное объяснение практически полного отсутствия полос, соответствующих связям C-H на ИК-спектрах полиоксометаллатов со структурой Андерсона с различной природой четвертичного аммонийного катиона (рис. 24). Почему полиоксометаллаты с катионом додецилтриметиламмония и триметилтетрадециламмония имеют в спектре полосы в диапазоне $2800-3000\text{ см}^{-1}$, а полиоксометаллат с катионом третрабутиламмония – нет?

3. Рентгенограмма образца катализатора СТА-CoMo/SBA практически не содержит рефлексов, что противоречит выводу автора о присутствии в образце фазы полиоксометаллата (рис. 29). Наличие широких пиков в области $2\theta = 8-10$ и $15-30$ не позволяет сделать однозначного вывода о присутствии полианионов.
4. Отсутствует объяснение резкого ускорения скорости реакции окисления при увеличении соотношения катализатор:сера выше 1:300. Почему в реакции наблюдается индукционный период и с чем связана его длительность?
5. В работе отсутствуют данные физико-химического исследования катализаторов типа CoMo/MCM-41 и СТА-CoMo/MCM-41, хотя в катализе они испытаны.
6. Описание таблицы 20 не совпадает с данными в ней (в тексте конверсия ДБТ на CoMo-NH₃-SBA составляет 53%, в таблице – 49%).

Тем не менее, приведенные замечания не являются принципиальными и не умаляют ценности работы. Считаю, что по объёму выполненного эксперимента, его современному характеру и высокому научному уровню диссертация Есевой Екатерины Андреевны отвечает всем требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Диссертация «Аэробное каталитическое обессеривание нефтяных фракций в присутствии катализаторов на основе полиоксометаллатов» Есевой Е.А. является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей важное значение для развития процессов глубокого обессеривания углеводородного сырья. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.13 – «Нефтехимия» (по химическим наукам) и критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова; работа оформлена согласно приложениям № 5, 6

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

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

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,
заведующий сектором №6 «Химии и технологии каталитического крекинга»,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.
Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), лаборатория №2 «Химии
нефти и нефтехимического синтеза»

Дементьев Константин Игоревич


«04» апреля 2022 г.

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7 (495) 647-59-27, рабочий e-mail: kdementev@ips.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 02.00.13 – «Нефтехимия».

Адрес места работы: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 29
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.
Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), лаборатория №2 «Химии
нефти и нефтехимического синтеза»

Подпись заведующего сектором №6 «Химии и технологии каталитического
крекинга», к.х.н. Дементьева К.И. удостоверяю:



Ученый секретарь ИНХС РАН
д.х.н. докт. Ю.В. Костина