

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук Л.М. Кустова на диссертационную работу Акопяна Аргама Виликовича на тему «Каталитическое окислительное обессеривание углеводородного сырья» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.12 – Нефтехимия

Актуальность темы:

В настоящее время загрязнение окружающей среды является проблемой глобального масштаба. Одним из источников загрязнения атмосферного воздуха являются топлива, при сгорании которых образуются не только CO₂, но и продукты неполного окисления, а также соединения присутствующих в топливах примесей серы и азота. В этой связи разработка новых каталитических систем и «зеленых» подходов к удалению соединений серы из углеводородных смесей – 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 возрастающим содержанием серы в доступном сырье (природный газ и нефть). Решение проблем, связанных с улучшением качества топлив, является важной научно-практической задачей. Поэтому исключительное значение приобретает разработка новых альтернативных, менее капиталоемких и энергозатратных, безводородных способов снижения содержания серы в углеводородном сырье. Окислительное обессеривание, основным преимуществом которого являются исключительно мягкие условия процесса и очень высокая степень удаления соединений серы, относится именно к таким технологиям.

Диссертационная работа Акопяна Аргама Виликовича на тему «Каталитическое окислительное обессеривание углеводородного сырья» выполнена в соответствии с приоритетами «зеленой химии». Представленная работа посвящена разработке физико-химических основ создания новых

каталитических систем, не использующих водород в катализируемых процессах удаления соединений серы путем окисления перекисью водорода или кислородом воздуха. В работе использованы катализаторы на основе соединений переходных металлов (Mo, Co, W и другие), включая полиоксометаллаты - фосфорномолибденовой кислоты, гетерополисоединений Андерсона, иммобилизованных ионных жидкостей и входящих в их состав активных металлов в виде аниона гетерополикислоты, а также активированного карбида вольфрама. Значительное внимание уделено 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 изложена на 408 страницах машинописного текста, содержит 242 рисунка, 62 таблицы и список цитируемой литературы из 379 наименований.

Целью диссертационной работы является создание научных основ процесса окислительного обессеривания путем синтеза новых эффективных катализаторов и исследования закономерностей превращения серосодержащих субстратов в составе модельных смесей и реальных образцов углеводородного сырья.

Научная новизна исследования и полученных результатов

В данной работе предложены оригинальные каталитические системы на основе соединений переходных металлов в составе гетерополисоединений и иммобилизованных ионных жидкостей и входящих в их состав активных металлов молибдена, кобальта и кислотных центров Бренстеда, которые способствуют активации серосодержащего субстрата. Впервые предложен катализатор для аэробного окисления серосодержащих соединений на основе карбида вольфрама и разработаны подходы к активации карбида вольфрама путем его частичного окисления. Разработаны катализаторы аэробного

окисления серосодержащих субстратов на основе полиоксометаллатов типа Андерсона. Установлено, что кобальтсодержащие катализаторы проявляют наибольшую активность при окислении серосодержащих субстратов кислородом воздуха. Упорядоченные мезопористые носители типа MCM-41, SBA-15 и пористые ароматические каркасы впервые выбраны в качестве пористых подложек для разработанных каталитических систем.

Практическая значимость работы

Практическая ценность работы заключается в разработке эффективных катализаторов десульфуризации, которые способны снизить содержание серы, присутствующей, в частности, в дизельном топливе в виде производных тиофена и дибензотиофена, до уровня ниже 10 ppm. В работе проведены тесты с реальными образцами углеводородного сырья (светлые нефтяные фракции, вакуумный газойль, сырая нефть) и продемонстрирована высокая эффективность разработанных каталитических систем. Автор не остановился на решении проблемы удаления соединений серы из сырья, но двинулся дальше – в направлении разработки путей утилизации продуктов окисления серосодержащих соединений – сульфоксидов и сульфонов с использованием методов каталитического десульфонилирования и биоконверсии.

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 и ионных жидкостей, описаны научные основы процесса окислительного обессеривания, механизм действия известных катализаторов, указаны направления решения поставленной задачи.

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

В третьей главе приведены полученные результаты и дано их обсуждение. Представлены результаты исследования процесса окислительного обессеривания под действием перекиси водорода и воздуха в присутствии синтезированных катализаторов, приведены данные по окислительному обессериванию реальных образцов нефти и нефтяных фракций. Показаны возможности использования получаемых продуктов окисления серосодержащих соединений – сульфоксидов и сульфонов.

К наиболее значимым результатам диссертационной работы следует отнести следующие:

1. Разработаны физико-химические основы и методология синтеза катализаторов на основе нанесенных гетерополикислот и иммобилизованных ионных жидкостей, содержащих активные металлы в своем составе. Полученные катализаторы могут быть использованы для тонкой очистки углеводородных смесей разного состава, нефтепродуктов от тиофеновых соединений.

2. Разработаны подходы к модификации носителя путем увеличения его кислотности, которые позволяют не только синтезировать более доступный катализатор за счет использования более доступных предшественников при синтезе, но и способствуют лучшей диффузии стерически затрудненных сероорганических молекул к активным центрам катализатора за счет использования в качестве активной фазы оксида молибдена.

3. Основные достоинства работы связаны также с проведением сравнительного анализа закономерностей каталитического действия полиоксометаллатных катализаторов. Были исследованы различные серосодержащие соединения, а также проведены эксперименты с

углеводородным сырьем более сложного состава и определены оптимальные условия реакции окисления серосодержащих субстратов.

5. Следует отметить оригинальный подход к получению (СВЧ) и активации (частичное окисление) карбида вольфрама, который оказался активным катализатором изучаемого процесса.

6. В результате выполненных исследований с использованием реальных образцов углеводородного сырья с высоким содержанием серы удалось получить топливо с содержанием серы ниже 10 ppm.

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, рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ЯМР-спектроскопии, метода хроматомасс-спектрометрии, рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа, 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.

Замечания и рекомендации по работе:

В качестве замечаний по выполненной диссертационной работе можно указать следующие:

1. Не объяснена природа возникновения S-образных кривых для ряда исследованных катализаторов. Связано ли это с диффузией или формированием комплекса? Аналогичный перегиб наблюдается и при введении в системы ловушек радикалов. Некоторые кривые содержат лишь 4 точки, понятно, что это

необходимый и достаточный минимум, но желательно указать ошибку измерений. Во многих случаях затруднено сравнение эффективности изучаемых систем, поскольку они демонстрируют 100% конверсию субстрата. Желательно было бы дать сравнение активности в области низких конверсий. Желательно также в обсуждении как-то сравнить наиболее активные системы для двух реакций – с участием перекиси и кислорода.

2. Из Таблицы 3.48 (Таблица 6 автореферата) непонятно почему содержание серы снижается при уменьшении содержания металла в каталитической системе?

3. Из представленных данных непонятно – сульфон или сульфоксид удерживаются на кислотных центрах. Либо автор не дифференцировал эти взаимодействия по силе?

4. Непонятно в какой момент происходит вымывание активных компонентов – во время реакции обессеривания или в процессе регенерации?

5. Метод термодесорбции аммиака не позволяет дифференцировать Бренstedовскую и Льюисовскую кислотность. Оппонент не оспаривает присутствия в исследуемых катализаторах преимущественно Бренstedовских кислотных центров, однако, строго говоря, речь идет о количестве кислотных центров обоих типов, которые удерживают аммиак в определенном температурном интервале, и для доказательства природы кислотных центров следовало бы использовать пиридин в качестве ИК-спектроскопического зонда. Если Льюисовские кислотные центры все же присутствуют в изучаемых катализаторах, какую роль они играют в процессе обессеривания?

6. Использование термина «аммонийные соли соответствующих металлов» (Mo, W, V) некорректно. Не указан состав и природа PAF-30, исходное содержание серы в керосине. Имеются двусмысленные выражения, например «Различие в скорости окисления различных сероорганических соединений может быть обусловлено стерическими факторами и электронной плотностью на атоме серы, показатели которой уменьшаются в следующем порядке: 4,6-диметилдобензотиофен (4,6-ДМДБТ) (5,760) > 4-

метилдибензотиофен (4-МДБТ) (5,759) > ДБТ (5,758) > БТ (5,739) > 3-метилбензотиофен (3-МБТ)(5,732).» (с. 27 автореферата) – к чему относится слово «которой», в каких единицах и что приведено в скобках? В нескольких местах соединений W_2C называется дикарбидом вольфрама, а что такое «гидровольфрам» остается тайной до конца диссертации, хотя где-то дается в скобках формула $H_2WO_4 \cdot H_2O$, которую никак нельзя привести в соответствие с термином «гидровольфрам», возможно, это авторское сокращение моногидрата вольфрамовой кислоты? При обсуждении десульфонилования неясно с какими смесями или с какими сульфонами проведены эксперименты.

7. Несколько мелких замечаний по оформлению: в тексте диссертации нет ссылок на рис. 1.2, 1.18, 1.20, 3.5, 3.84, 3.109 3.130, 3.153, 3.201; на стр. 73 (раздел 2) дана отсылка на схемы, приведенные на Рис. 3.85 и 3.86, которые даны на стр. 192; на стр. 248 дана отсылка на Рис. 3е, на стр. 269 – на Рис. 1б (видимо 3.145), на стр. 312 – на Рис. 3.388 (видимо, 3.188), на стр 345 – на Рис. 4 (очевидно, 3.206).

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Автореферат и опубликованные статьи полностью отражают содержание работы. Непосредственно по теме диссертационной работы опубликованы 31 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных, в том числе 11 публикаций в изданиях первого квартала. Диссертационная работа представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне. 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 «Каталитическое окислительное обессеривание углеводородного сырья» Акопяна А.В. отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту

специальности 1.4.12 – 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, диссертация и автореферат оформлены согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Акопян Аргам Виликович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.12 – Нефтехимия.

Официальный оппонент: Кустов Леонид Модестович,
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),

Л.М. Кустов

Контактные данные:

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

Специальность, по которой рецензентом защищена диссертация: 02.00.15 – «Кинетика и катализ».

Адрес места работы: 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), Лаборатория разработки и исследования полифункциональных катализаторов №14. Тел.: 8499-137-2944; e-mail: secretary@ioc.ac.ru

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись д.х.н., проф. Кустова Л.М. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН,

к.х.н.

И.К. Коршевец