

ОТЗЫВ официального оппонента  
на диссертацию на соискание ученой степени  
кандидата химических наук Горбунова Владислава Сергеевича  
на тему: «Иммобилизованные производные имидазолия в окислении  
гетероатомных соединений»  
по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертационная работа Горбунова Владислава Сергеевича посвящена изучению закономерностей формирования структуры каталитических композиций на основе иммобилизованных на поверхности силикагеля производных имидазолия и органических или минеральных кислот, а также исследованию их свойств в реакциях пероксидного окисления гетероатомных соединений – компонентов нефтяных фракций, использующихся при производстве топлив. **Актуальность темы** диссертационной работы В.С.Горбунова обусловлена потребностью нефтеперерабатывающей отрасли в новых процессах и каталитических системах для удаления серо- и азотсодержащих соединений из углеводородного сырья. Развитие работ в этом направлении особенно важно по причине увеличения доли тяжелых высокосернистых нефтей в общей структуре добываемого и перерабатываемого сырья, ориентированности НПЗ на увеличение глубины переработки нефти, что подразумевает использование в качестве сырья остаточных фракций (мазуты, гудроны). Все это повышает нагрузку на существующие гидрогенизационные процессы облагораживания углеводородных фракций при производстве топлив, качество которых должно соответствовать требованиям жестких экологических норм. Для достижения заданных показателей качества нефтепродуктов необходимо ужесточение технологических режимов, в результате чего возрастает износ оборудования, нагрузка на катализаторы, не адаптированные к сырью, содержащему значительное количество стерически-затрудненных молекул и гетероатомных соединений, повышается расход водорода, что неизбежно ведет к росту капитальных затрат. В связи с этим, разработка технологических решений по повышению качества тяжелого нефтяного сырья перед его вовлечением в традиционные процессы переработки

рассматривается в настоящий момент как один из перспективных подходов. Особое внимание при этом уделяется безводородным методам, в частности, окислительной десульфуризации и деазотированию, а поиск каталитических композиций, обладающих высокой активностью в окислении сераорганических и азотсодержащих соединений и, вместе с тем, не затрагивающих углеводородную составляющую, является чрезвычайно важной задачей.

Автор диссертационного исследования предлагает использовать в качестве катализаторов иммобилизованные на кремнеземе имидазолиевые ионные производные, варьируя строение катиона — природу, длину и положение углеводородных заместителей, наличие сульфогрупп — и состав аниона, включая органические, минеральные и металлсодержащие кислоты. Такой подход дает возможность целенаправленно регулировать кислотные и физико-химические свойства каталитических композиций. В качестве окислителя выбран пероксид водорода, что обеспечивает протекание процесса в достаточно мягких условиях.

**Новизна работы** состоит в разработке научных основ конструирования гибридных гетерогенных катализаторов, в которых сочетаются бренстедовские и металлсодержащие активные центры, для эффективного окисления гетероатомных компонентов нефтяных фракций. Автором впервые исследовано влияние строения имидазольного катиона и содержания фосфорномолибденовой гетерополикислоты на стабильность гетерополианионов, показано, что контроль содержания бренстедовских кислотных центров может осуществляться путем подбора положения, природы и длины заместителей в имидазолии, для предложенных каталитических композиций установлены зависимости «состав-структура» и «структура-свойства» в окислении пероксидом водорода сераорганических и азот-содержащих компонентов модельного сырья.

**Цель работы** заключалась в исследовании особенностей формирования структуры каталитических композиций на основе производных имидазолия, иммобилизованных на поверхности кремнезема,

оценке влияния состава и строения катионов и анионов на активность (конверсия), селективность и стабильность катализаторов при окислении пероксидом водорода серо- и азотсодержащих соединений. Для ее достижения автором решен ряд задач:

- синтезированы имидазолиевые ионные производные различного состава с последующим нанесением на силикагель;
- изучены строение и состав полученных композиций с использованием широкого набора взаимодополняющих физико-химических методов: ИК-спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, СЭМ с энергодисперсионным анализом, РФЭС, масс-спектрометрия в технике ПАЛДИ, ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина, низкотемпературная адсорбция азота;
- исследованы каталитические свойства систем в окислении модельного сырья, содержащего тиофен, дибензотиофен, метилфенилсульфид и пиридин, учитывающие влияние параметров процесса на конверсию модельных соединений и селективность по продуктам.

Особого внимания заслуживают эксперименты по регистрации ИК-спектров взаимодействия тиофена с ионным производным на основе сернокислотного аниона, в которых автор продемонстрировал наличие в системе эффекта двойной активации.

Существенную роль в успешном выполнении работы сыграл анализ обширного массива литературных источников, проведенный автором как при подготовке обзора литературы, так и при обсуждении собственных результатов; именно на основе критического осмысления предшествующих работ обоснована цель исследования и сформулированы задачи, решение которых обеспечило ее достижение.

Обоснованность представленных автором научных положений, результатов и выводов, сформулированных в диссертационном исследовании, определяется достаточным объемом надежного экспериментального материала, его глубоким и всесторонним анализом с

опорой на устоявшиеся данные, приведенные в научной и научно-технической литературе, проведением оценки корректности полученных выводов и зависимостей.

Таким образом, сочетание комплексного методического подхода и современных взаимодополняющих методов исследования позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**.

**Теоретическая и практическая значимость** работы не вызывает сомнений и определяется следующими результатами:

- установлено влияние строения имидазольного катиона и мольного соотношения ионной жидкости и фосфорномолибденовой кислоты на стабильность гетерополианионов и каталитические свойства в пероксидном окислении серо- и азотсодержащих соединений;
- выявлена взаимосвязь между природой, положением и длиной заместителей в катионе имидазолия, количеством бренстедовских кислотных центров и распределением активной фазы на поверхности носителя;
- определен состав и структура катализаторов на основе производных имидазолия и фосфорномолибденовой кислоты, обеспечивающих эффективное окисление как индивидуальных сернистых и азотистых субстратов, так и в составе многокомпонентного модельного сырья.

Полученные систематизированные знания корреляционных зависимостей «состав-структура» и «структура-свойства» могут быть использованы для дальнейшего развития теоретических основ конструирования каталитических композиций с заданными свойствами, катализаторов, обладающих повышенной стабильностью к отравляющему действию соединений серы и азота, процесса каталитического окисления, позволяющего проводить обработку нефтяных фракций вне зависимости от начала и конца кипения.

Результаты, отражающие особенности и доказывающие возможность одновременного пероксидного окисления серо- и азотсодержащих

соединений, эффективность применения предложенного подхода к окислению реального сырья (снижение содержания сернистых соединений в дизельной фракции с 1080 до менее чем 10 ppm) могут стать основой работ по созданию технологических решений безводородных методов сероочистки и деазотирования нефтяных фракций, в том числе, при подготовке тяжелого сырья к переработке традиционными методами. Дальнейшее развитие работ в этом направлении может обеспечить получение результатов, востребованных для практического использования, в том числе в сфере решения проблемы вовлечения в переработку высоковязкого сырья, повышения глубины переработки нефти.

Результаты исследований могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях и образовательных учреждениях, где проводится разработка вышеупомянутых технологий и катализаторов таких процессов: Российском государственном университете нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Институте проблем химической физики РАН, Институте проблем нефти и газа РАН, Институте химии нефти СО РАН, Институте катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Сколковском институте науки и технологий, Казанском национальном исследовательском технологическом университете, Томском государственном университете и др.

Материалы диссертационной работы в полной мере представлены в 4 публикациях, в том числе в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования «eLibrary Science Index» и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ, а также в виде 7 докладов на всероссийских и международных конференциях.

### **Объем и структура диссертационного исследования**

Диссертационная работа включает введение, литературный обзор (Глава 1), экспериментальную часть (Глава 2), обсуждение результатов (Глава 3), заключение, выводы, список сокращений и условных обозначений и список литературы. Работа изложена на 145 страницах машинописного

текста, содержит 100 рисунков и 17 таблиц. Библиографический список включает 232 литературных источника.

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, определены объекты и предмет исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы, а также приведены положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена анализу литературных данных о подходах к получению иммобилизованных ионных производных и о возможностях их применения в процессах окислительной десульфуризации и деазотирования. Рассмотрены способы иммобилизации ионных жидкостей, типы кислотных центров — льюисовских и бренстедовских — и области использования таких систем в органическом синтезе, получении биодизельного топлива, экологических и нефтехимических процессах. Особое внимание уделено механизмам участия иммобилизованных ионных жидкостей в каталитических реакциях, в частности роли кислотности и геометрии углеводородных заместителей в катионе в композициях с гетерополикислотами.

**Во второй главе** изложена экспериментальная часть исследования. Приведен развернутый перечень использованных исходных веществ, растворителей и материалов с указанием их основных характеристик, описаны лабораторное оборудование и аппаратура, режимы их эксплуатации и условия проведения опытов. Подробно рассмотрены методики синтеза гетерогенных каталитических композиций и обоснован выбор параметров процесса. Завершает главу детальное описание методики каталитических экспериментов и анализа продуктов, позволяющее воспроизвести представленные в работе результаты.

**В третьей главе** представлены и проанализированы результаты физико-химического исследования полученных каталитических композиций и детально рассмотрены особенности их каталитических свойств в реакциях пероксидного окисления серо- и азотсодержащих субстратов. Показано, что системы сформированы на основе различных катионов имидазолия с

углеводородными и сульфозамещенными группами и анионов сильных минеральных и органических кислот, иммобилизованных на силикагеле, что позволяет получать как металлсодержащие, так и безметалльные высокоактивные композиции. Проведено сравнительное исследование влияния строения имидазольного катиона, природы аниона и их мольного соотношения — в частности, в системах с фосфорномолибденовой кислотой — на стабильность гетерополианионов, бренстедовскую кислотность, распределение активной фазы на поверхности носителя и эффективность окисления различных гетероатомных субстратов, включая смеси серо- и азотсодержащих соединений. Установлено, что варьирование соотношения фосфорномолибденовой кислоты и ионного производного дает возможность оптимизировать каталитические системы, в том числе за счет частичной деструкции гетерополиокислоты, приводящей к формированию наиболее активных центров и обеспечивающей высокую степень удаления субстратов.

**Заключение и выводы** диссертационной работы сформулированы последовательно и однозначно, корректно отражают результаты экспериментальных исследований и соответствуют поставленным задачам. Характеризуя работу В.С. Горбунова в целом, следует подчеркнуть, что в ней представлен обширный экспериментальный материал, подробно описанный и всесторонне проанализированный. Отдельные разделы работы логически связаны между собой и взаимно дополняют друг друга. Текст написан грамотным научным языком, аккуратно оформлен и снабжен наглядным иллюстративным материалом.

Однако в процессе изучения диссертационного исследования возникли определенные вопросы и замечания:

**Вопросы и замечания по диссертационной работе:**

1. В тексте сказано, что «вклад в бренстедовскую кислотность вносят атомы водорода сульфогруппы и имидазольного кольца». С чем связано, то, что вклад атомов водорода имидазольного кольца в бренстедовскую кислотность по-разному проявляется для разных заместителей? Может ли наблюдаемая закономерность быть связана не

только с индуктивным влиянием длины алкильной цепи, но и с разной степенью деструкции гетерополианиона?

2. Согласно приведенной на Рисунке 66 схеме, конечным продуктом окисления сераорганических соединений является серная кислота. За какое время серная кислота накапливается в продуктах реакции и ингибирует ли она процесс окисления? Может ли оказывать влияние на каталитические свойства систем?
3. При окислении смеси тиафена и пиридина с использованием катализатора  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$  наблюдается «существенное торможение реакции с пиридином». Автор связывает это с блокировкой оксометаллатных центров серной кислотой. В этом случае не ясно, почему в случае системы  $[\text{EMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$ , где тиафен окисляется медленно (и, потому, серной кислоты образуется мало), наблюдается «ускорение реакции с пиридином в смеси» за счёт той же серной кислоты?
4. Почему время эксперимента ограничивается 4 ч, когда степень удаления субстратов не превышает 50-80% (за исключением метилфенилсульфида)?
5. В работе используется «степень удаления» как мера оценки активности катализатора. Обоснованием применения этого показателя вместо конверсии является вклад возможной адсорбции сераорганических соединений. Проводилась ли оценка адсорбционной емкости коммерческого носителя ( $\text{SiO}_2$ ) и каталитических систем на его основе?
6. Могут ли различия в наблюдаемых кислотных свойствах для катализаторов на основе кислот (серная, муравьиная, уксусная) быть связаны с термической стабильностью самих ионных жидкостей в условиях пробоподготовки при вакуумировании и нагревании?

В тексте встречаются опечатки, незначительные стилистические и грамматические ошибки. Указанные замечания носят дискуссионный



характер, не снижают ценности полученных результатов и общего высокого уровня диссертационного исследования.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Диссертация Горбунова Владислава Сергеевича представляет собой полноценную научно-квалификационную работу. В ней сформулирована и успешно решена конкретная научная задача по синтезу и исследованию физико-химических и каталитических свойств систем на основе иммобилизованных на поверхности силикагеля производных имидазолия и органических или минеральных кислот для окисления сераорганических и азотсодержащих компонентов нефтяных фракций, в том числе при их совместном присутствии в составе модельного сырья в условиях конкурентной сорбции. По своему содержанию, решаемым задачам, используемым для их достижения методам и подходам диссертационное исследование соответствует специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ (химические науки), а именно следующим ее направлениям: 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», п. 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физикохимические свойства катализаторов <...>», п. 6 «Разработка новых и усовершенствование существующих каталитических процессов и технологий.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.14. Кинетика и катализ (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. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени

кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Горбунов Владислав Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,  
ВЕДУЩИЙ НАУЧНЫЙ СОТРУДНИК кафедры химии нефти и  
органического катализа  
Химического факультета  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Московский государственный университет имени  
М.В.Ломоносова»

ВУТОЛКИНА Анна Викторовна

10.06.2026

Контактные данные:

Специальность, по которой официальным  
защищена диссертация  
02.00.13 – Нефтехим

Адрес места работы

119991, г. Москва, Ленинские горы, ГСП-1, МГУ,  
химический факультет,  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Московский государственный университет имени  
М.В.Ломоносова», химический факультет, кафедра химии нефти и  
органического катализа

Тел.: +7 495 939-53-77; e-mail: VutolkinaAV@my.msu.ru

Подпись сотрудника .....

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего  
образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,  
химический факультет А.В. Вутолкиной удостоверяю:

руководитель/кадровый работник

И.О. Фамилия

дата