

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук

Арзеевой Нины Валерьевны

на тему: «Гетерогенные катализаторы с гидрофобными свойствами
в окислении серо- и азотсодержащих соединений»

по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Проблемы экологии, особенно в мегаполисах, стимулируют исследования, целью которых является повышение качества моторных топлив для двигателей внутреннего сгорания. Несмотря на прогресс в развитии электротранспорта, гибридных двигателей, использовании в качестве топлива природного газа и водорода, подавляющее большинство автомобилей ездят с помощью бензина и солярки. Поэтому диссертационная работа Арзеевой Н.В., посвященная поиску новых катализаторов для очистки углеводородов от примесей серо- и азотсодержащих соединений весьма актуальна и полезна.

Диссертационная работа написана в классическом стиле и содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, заключение и список цитированной литературы. Общий объем работы 116 страниц, обильно проиллюстрированных таблицами и рисунками. Список литературы содержит 210 наименований работ отечественных и зарубежных ученых, причем все работы опубликованы на английском языке. Абсолютно отсутствуют ссылки на патентную литературу.

Во введении автор обосновывает актуальность темы диссертационной работы и степень ее разработанности. Поставлены цель и задачи исследования. Описаны методология и методы исследования и приводятся положения, выносимые на защиту. Подробно приводится личный вклад автора, а также сведения о публикациях, апробации, структуре и объеме диссертационной работы.

Обзор литературы (с.9-38) состоит из четырех разделов. В первом обсуждены методы очистки нефтяного сырья от серо- и азотсодержащих соединений. Во втором рассмотрены катализаторы для окисления пероксидом водорода серо- и азотсодержащих соединений. В третьем разделе собраны сведения о катализаторах с гидрофобными свойствами в окислении пероксидом водорода серо- и азотсодержащих соединений. Завершается обзор литературы выводами, обосновывающими актуальность проведенного исследования. В целом, обзор литературы показывает осведомленность автора в данной области.

В экспериментальной части (с.39-47) сначала приводится перечень аналитического оборудования, использованного в работе (элементный анализ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье, термопрограммируемая десорбция аммиака, рентгеновская дифракционная спектроскопия, термогравиметрический анализ, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия с элементным картированием, измерения угла смачивания, а также приводится оборудование для анализа модельных и реальных топлив. Далее перечислены использованные в работе реактивы и углеводородное сырье. Завершает экспериментальную часть методики синтеза носителей и катализаторов (синтез катализаторов на основе пористого ароматического каркаса, синтез катализаторов на основе галлуазита, синтез катализаторов на основе гамма-оксида алюминия, синтез гидрофобизированных катализаторов на основе гамма-оксида алюминия), а также методика окисления модельных и реальных топлив.

В этом разделе автор описывает приготовление серо- и азотсодержащих модельных топлив, а затем проведение их окислительной очистки. Отдельно приводится анализ состава модельного топлива после реакции окислительной очистки. В разделе 3.4.4. описано окисление реальных углеводородных фракций и их экстракция после реакции, а в разделе 3.4.5. – проведение анализа состава реального топлива после

экстракции. Завершает экспериментальную часть описание регенерации каталитической системы для повторного использования в процессе окислительной очистки.

Знакомство с экспериментальной частью диссертационной работы позволяет считать полученные результаты весьма достоверными, что обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью каталитических испытаний и согласованностью результатов, полученных на модельных топливах и реальной дизельной фракции.

Раздел обсуждение результатов (с.48-94) сначала описывает окисление гетероатомных субстратов в присутствии катализаторов на основе гидрофобного носителя RAF-20-SO₃H. Приводятся сведения о физико-химических характеристиках полученных катализаторов, а также результаты окисления модельных топлив с серосодержащими (рис.10) и азотсодержащими (рис.11) субстратами. На рис.14 представлена возможная схема окисления карбазола.

Далее автор рассматривает окислительное обессеривание в присутствии катализаторов с гидрофобными свойствами. В качестве носителя использовали природный минерал галлуазит, который гидрофобизировали алкилсиланами. Описан синтез таких катализаторов, их физико-химические характеристики каталитические свойства в окислительном обессеривании.

В разделе 4.3 рассмотрено ускоренное окисление серосодержащих соединений в присутствии катализаторов на основе оксида алюминия, а в разделе 4.4 – окисление гетероатомных субстратов в присутствии катализаторов с гидрофобными свойствами.

На стр.95 приведено заключение по диссертационной работе, содержащее выводы и перспективы развития исследования. Научные выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, представляются в высокой степени обоснованными.

Автореферат и приведенные в нем публикации в полной мере отражают существо диссертационной работы.

По моему мнению, в диссертационной работе Арзеевой Н.В. получены следующие результаты, отличающиеся научной новизной и практической значимостью. Это созданная автором коллекция катализаторов для окислительного обессеривания углеводородов. Так, в присутствии RAF-20-SO₃H 500 впервые удалось окислить 95% карбазола за 10 мин. при 80°C. Впервые удалось достичь конверсии 100% дибензотиофена при 40°C за 30 мин. в присутствии катализатора C8-Hal-Mo. Наконец, использование молибденсодержащих катализаторов на основе сульфатированного оксида алюминия позволяет снизить содержание серы в реальном образце дизельной фракции с 10100 ppm до 8 ppm.

Таким образом, предложенные в работе подходы позволяют существенно повысить эффективность окислительной очистки углеводородов пероксидом водорода.

Положения, выносимые на защиту, полностью обоснованы совокупностью экспериментальных данных по синтезу и физико-химической характеристике катализаторов, а также результатами окислительной очистки модельных топлив и реальной дизельной фракции.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.12. Нефтехимия, а именно по направлениям 1, 2, 4.

Направление 1. «Химический состав нефти: анализ, исследование свойств и закономерностей распределения, выделения и использования классов и групп соединений (парафины, нафтенy, ароматические углеводороды, серо-, азот и кислородсодержащие соединения, смолистые, асфальтеновые и металлсодержащие компоненты)...»: в диссертации проведено систематическое исследование реакционной способности и путей селективного окисления гетероатомных компонентов нефтяного сырья (бензотиофена, дибензотиофена, карбазола и хинолина). Автор установил закономерности окислительной очистки соединений серы и азота в

модельных углеводородных системах, и провел окислительное обессеривание реальной дизельной фракции.

Направление 2. «Термические, каталитические и плазмохимические превращения углеводородов нефти. Разработка научных основ процессов синтеза, изучение механизмов реакций, роли гетероатомных компонентов нефти в превращениях углеводородов. Разработка катализаторов.»: автором заложены научные основы синтеза серии гетерогенных катализаторов окисления на основе полимерных ароматических каркасов PAF-20, алюмосиликатных нанотрубок галлуазита, мезопористого сульфатированного оксида алюминия с активными центрами с молибденом. В работе исследованы превращения серо- и азоторганических субстратов под действием пероксида водорода, а также доказана ключевая роль гидрофобизации поверхности носителей для проведения процессов при сниженных температурах (25–40 °C).

Направление 4. «Комплексная переработка нефти и природного газа: производство жидких топлив, масел, мономеров, синтез газа, полупродуктов и продуктов технического назначения...»: практическая направленность исследования связана с совершенствованием схем получения низкосернистых моторных топлив. Предложенные каталитические позволяют осуществить глубокую доочистку дизельных фракций от стерически затрудненных соединений серы до остаточной концентрации менее 10 ppm.

По тексту диссертационной работы можно сделать следующие замечания:

1. В исследовании не приведена оценка сырьевой доступности и степени стандартизации природных нанотрубок галлуазита, а также отсутствует детальное обоснование преимуществ их применения в сравнении с традиционными носителями на основе оксида алюминия.

2. На с. 16 тезис о механизме процесса («высказано предположение...») носит утвердительный характер, однако не подкреплён ссылкой на соответствующий литературный первоисточник.
3. На с. 25 некорректно сформулирован количественный результат: при указании 95%-й степени снижения содержания не конкретизирован целевой компонент.
4. В методической части на с. 43 при описании синтеза с обратным холодильником в течение 15 часов не указан температурный режим проведения процесса.
5. На с. 44 при описании методики эксперимента не указан конкретный реагент, расчетное количество которого вводилось в реакционную смесь.
6. В описании реакционного узла на с. 45 приведено число оборотов перемешивания, однако не конкретизированы конструкция реактора и тип перемешивающего устройства.
7. В таблице 7 на с. 50 приведены физико-химические характеристики свежеприготовленных катализаторов, однако отсутствуют данные об изменении их параметров после проведения каталитических испытаний.
8. По рисунку 10Д на с. 53 требуют пояснения причины снижения конверсии при введении любых заместителей в молекулу субстрата, а также не приведен расчетный метод определения электронной плотности на атоме серы.
9. На с. 66 формулировка «...ввиду уменьшения плотности на атоме серы...» требует уточнения («...вследствие снижения электронной плотности на гетероатоме серы...»).
10. На с. 68 утверждение со ссылкой на литературные данные («из литературы известно...») не сопровождается библиографической ссылкой.
11. По рисунку 31А на с. 77 не обоснован факт отсутствия влияния природы и положения заместителей в молекулах субстратов на глубину их окисления.

12. На с. 84 ссылка представляется некорректной по контексту цитирования, поскольку указанная работа посвящена процессу гидрирования на палладиевых катализаторах, а не окислению.

13. В материалах диссертации и списке публикаций отсутствуют сведения об охранных документах (патентах на изобретения) на разработанные каталитические системы и способы их получения, несмотря на прикладную значимость исследования.

Высказанные замечания не снижают общее положительное впечатление от диссертационной работы.

Диссертация Арзеевой Нины Валерьевны является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с созданием новых гидрофобных каталитических систем и окислительной очисткой дизельных фракций от трудноудаляемых серо- и азоторганических соединений, которые были решены в ходе проводимого исследования, несомненно, имеют важное значение для развития нефтехимии.

Диссертация «Гетерогенные катализаторы с гидрофобными свойствами в окислении серо- и азотсодержащих соединений» Арзеевой Нины Валерьевны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует 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. 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 Арзеева Нина Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии Института математики, информационных технологий и естественных наук
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Ивановский государственный университет»

Клюев Михаил Васильевич

31.08.2026 г.

Контактные данные:

Тел.: +7 (4932) 37-37-03; рабочий e-mail: @inbox.ru;

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 02.00.03 – Органическая химия, 02.00.13 – Нефтехимия.

Адрес места работы: 153025, Центральный федеральный округ, г.
Иваново, ул. Ермака, д. 39.

Тел.: +7 (4932) 37-37-03; рабочий e-mail: @inbox.ru;

Подпись сотрудника ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
университет» д.х.н., проф. Клюева М.В. удостоверяю:

*первый проректор Ивановского
государственного университета,*

печать, подпись

31.08.2026 г.

Кузьмина О.В.