

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

Представленная диссертационная работа посвящена решению актуальной задачи нефтепереработки, а именно разработке оригинальных гидрофобных гетерогенных катализаторов для окисления серо- и азотсодержащих соединений, содержащихся в нефтяных фракциях, проявляющих высокую каталитическую активность в условиях, позволяющих минимизировать нежелательные процессы окисления углеводородных компонентов.

Актуальность темы диссертационной работы определяется потребностью нефтеперерабатывающей отрасли в совершенствовании технологий очистки средних и тяжелых нефтяных фракций от серо- и азотсодержащих соединений. Ужесточение экологических норм к моторным топливам требует не только глубокого обессеривания, но и удаления азотистых оснований, которые способны отравлять катализаторы последующих глубокой переработки углеводородного сырья. Особый интерес представляют окислительные процессы, являющиеся альтернативой традиционному гидрированию. Ключевое преимущество таких процессов - возможность их проведения без использования водорода и высоких давлений, что открывает перспективы для создания безопасных, энергоэффективных и экономически целесообразных схем очистки, особенно в случае необходимости очистки малых партий углеводородного сырья.

Научная новизна работы заключается в обосновании и реализации нового подхода к повышению эффективности окислительной очистки углеводородного сырья от гетероатомных соединений серы и азота путем

целенаправленной модификации поверхностных и кислотных свойств гетерогенных катализаторов. В рамках данного подхода впервые установлена принципиальная возможность использования пористых ароматических каркасов, содержащих сульфогруппы (PAF-SO₃H), в качестве активных катализаторов окисления азотсодержащих субстратов, включая их смеси с серосодержащими соединениями, причем в присутствии наиболее активного образца PAF-SO₃H 500 впервые достигнуто превращение карбазола на 95% за 10 минут при 80 °C. Развивая представления о роли поверхностной энергии в катализе, впервые показано, что увеличение краевого угла смачивания гидрофобизированных молибденсодержащих катализаторов на основе галлуазита позволяет существенно смягчить условия окисления серосодержащих соединений, обеспечивая 100% конверсию дибензотиофена уже при 40 °C за 30 мин в присутствии катализатора C8-Hal-Mo. Кроме того, впервые продемонстрировано, что комбинированные молибденсодержащие катализаторы на основе сульфатированного оксида алюминия проявляют высокую синергию кислотных и окислительных центров, что позволяет не только значительно повысить эффективность окисления гетероатомных соединений обоих типов, но и достичь снижения содержания серы в реальном образце дизельной фракции с 10100 ppm до 8 ppm. Достоверно показано, что гидрофобизация каталитических систем на основе сульфатированного оксида алюминия с оксидом молибдена является эффективным инструментом одновременного смягчения условий окисления как для серо-, так и для азотсодержащих соединений, благодаря чему в оптимизированных условиях в присутствии катализатора 10oct/5Mo/S дибензотиофен может быть полностью окислен за 15 мин при комнатной температуре, при этом впервые продемонстрирована возможность снижения содержания серы на 78% в реальной дизельной фракции путем окислительной очистки при комнатной температуре, что открывает перспективы для разработки энергосберегающих технологий глубокого облагораживания нефтяных фракций.

Таким образом, наряду с созданием оригинальных каталитических систем, в работе установлены новые закономерности, раскрывающие влияние состава, структурных особенностей и гидрофобных свойств катализаторов на их эффективность в процессах окислительного удаления серо- и азотсодержащих субстратов.

Достоверность полученных результатов и сделанных выводов подтверждаются комплексным применением взаимодополняющих современных физико-химических методов, включая низкотемпературную адсорбцию/десорбцию азота, ИК-спектроскопию с преобразованием Фурье, рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализы, а также сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию с элементным картированием. Совокупность полученных данных обеспечивает высокую степень обоснованности представленных научных положений.

Диссертация построена традиционным образом и содержит все необходимые разделы: введение, аналитический обзор литературы, описание методик эксперимента, изложение и обсуждение полученных результатов, заключительные выводы и библиографический список. Материал изложен на 116 страницах машинописного текста, включая таблицы и иллюстрации. Список литературы состоит из 210 наименований, что свидетельствует о глубокой проработке предметной области: в нем представлены ключевые работы, отражающие современный мировой и отечественный уровень исследований по окислительному обессериванию и смежным каталитическим процессам.

По теме диссертационного исследования опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, в которых отражены основные научные результаты работы. Кроме того, полученные данные были апробированы на российских и международных конференциях, что подтверждает научную значимость и актуальность проведенных исследований.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.12. Нефтехимия, а именно по направлениям 2,3,4.

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.»: данное направление является ключевым в исследовании – разработаны новые гетерогенные катализаторы (на основе сульфированного пористого ароматического каркаса PAF-20, нанотрубок галлуазита, сульфатированного оксида алюминия с оксидом молибдена и его гидрофобные аналоги), установлены механизмы реакций окисления гетероатомных компонентов пероксидом водорода и выявлена определяющая роль гидрофобизации поверхности носителей в повышении каталитической активности в мягких условиях.

Направление 3. «Получение функциональных производных углеводородов на основе соединений нефти окислением, гидратацией, галогенированием, нитрованием, сульфированием, сульфохлорированием и др.»: в работе исследованы пути селективного окисления гетероароматических соединений нефти до соответствующих полярных сульфонов и N-оксидов пероксидом водорода, а также осуществлена химическая функционализация носителей катализаторов (сульфирование ароматического каркаса и оксида алюминия).

Направление 4. «Комплексная переработка нефти и природного газа: производство жидких топлив, масел, мономеров, синтез-газа, полупродуктов и продуктов технического назначения...»: разработанные каталитические системы и технологические решения ориентированы на глубокую доочистку и обессеривание моторных топлив (дизельных фракций) от трудноудаляемых серо- и азоторганических соединений до остаточного содержания серы менее 10 ppm в соответствии с экологическими требованиями.

По тексту диссертационной работы можно сделать следующие замечания:

1. При изучении катализаторов на основе пористых ароматических каркасов с сульфогруппами в реакциях десульфуризации не приведены контрольные опыты по окислению серосодержащих субстратов в отсутствие катализатора, что не позволяет в полной мере оценить их каталитическую активность в исследуемых условиях. В то же время для азотсодержащих соединений соответствующие контрольные эксперименты представлены;

2. Так как каталитические системы на основе пористых ароматических каркасов с сульфогруппами обладают развитой поверхностью, то было бы интересно оценить их адсорбционные свойства в отношении неокисленных и окисленных форм серо- и азотсодержащих соединений;

3. Следует отметить, что в литературном обзоре не находит должного освещения вопрос использования природных алюмосиликатов в качестве носителей каталитических систем для окислительных процессов, хотя в современной научной литературе имеются работы, демонстрирующие перспективность таких материалов. При этом обоснование выбора данного носителя и отсутствие сравнительного анализа с другими алюмосиликатами в рамках настоящей работы требуют дополнительных пояснений;

4. В работе не проведена оценка возможного окисления углеводородных компонентов сырья в присутствии разработанных каталитических систем. В условиях окислительной очистки помимо целевых гетероатомных соединений окислению могут подвергаться также углеводородные компоненты, что потенциально может приводить к снижению выхода целевого продукта и ухудшению его эксплуатационных характеристик;

5. Следует отметить, что в работе в качестве окислителя использован исключительно пероксид водорода, тогда как оценка возможности применения других окислителей, в частности воздуха или чистого кислорода, не проводилась. Учитывая высокую каталитическую активность разработанных систем, исследование их эффективности в

реакциях окисления с участием кислорода воздуха или чистого кислорода представляется практически значимым, поскольку позволило бы снизить стоимость процесса и повысить его экологичность за счет отказа от использования пероксида водорода;

6. В работе не приведено достаточного обоснования необходимости смешения дизельной фракции с ацетонитрилом перед окислением, что требует дополнительных пояснений (при окислении модельных смесей добавление ацетонитрила не осуществляли).

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

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 Арзьева Нина Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,

заведующий сектором №1 Химии нефти им. С.С. Наметкина лаборатории №2 Химии нефти и нефтехимического синтеза Отдела нефтепереработки и нефтегазохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Лядов Антон Сергеевич

___подпись___

21.08.2026 г.

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7(495)647-59-27 доб. 269; рабочий e-mail: lyadov@ips.ac.ru;

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

Адрес места работы: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Отдел нефтепереработки и нефтегазохимии.

Тел.: +7(495)647-59-27 доб. 269; рабочий e-mail: lyadov@ips.ac.ru;

Подпись сотрудника ИНХС РАН к.х.н. Лядова А.С. удостоверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН,

д.х.н., доцент

подпись, печать

Костина Ю.В.

21.08.2026 г.