

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук **Арзяевой**

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

1.4.12. Нефтехимия

Актуальность темы диссертации

Не смотря на быстрое развитие электромобилей, большинство транспортных средств используют топлива нефтяного происхождения: бензин, дизельное топливо, авиационный керосин и судовое топливо. Содержание серы в топливе и смазочных материалах строго регламентируется экологическими стандартами, принятыми во многих странах. Традиционным способом очистки нефтяных фракций от гетероциклических соединений серы и азота является гидроочистка, которая не справляется с нефтепродуктами с высоким содержанием конденсированных производных тиофена и требует больших капиталовложений. Развиваются альтернативные безводородные методы обессеривания, включающие адсорбционное, экстракционное и окислительное обессеривание, где в качестве окислителя применяют кислород воздуха, гидропероксиды, гипохлорит натрия и наиболее безопасный окислитель – пероксид водорода. В настоящее время для нашей страны особо остро стоит проблема восстановления нефтеперерабатывающих предприятий, наращивания производства и, соответственно, вопрос очистки топлива от соединений серы и азота. Ключевую роль в процессе окислительной очистки играет катализатор, определяющий механизм реакции, а также условия, селективность и затратность процесса. Поэтому работа Арзяевой Н.В. на тему: «Гетерогенные катализаторы с гидрофобными свойствами в окислении серо- и азотсодержащих соединений», нацеленная на разработку эффективных гидрофобных гетерогенных катализаторов для окисления серо- и азотсодержащих соединений и определение оптимальных условий очистки топлив, как модельных, так и реальных нефтяных фракций, несомненно, является остро актуальной.

Структура и объем диссертации

Диссертация, объемом в 116 страниц машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов, заключения, включает также список сокращений и список цитируемой литературы, включающий 210 источников. Работа содержит 47 рисунков и 16 таблиц.

Во введении убедительно обоснована актуальность исследования, четко сформулированы цель и основные задачи работы, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, перечислены конференции, в которых автор принимала участие и представляла результаты работы.

В обзоре литературы рассмотрены плюсы и минусы таких безводородных процессов очистки нефтяных фракций от серо- и азотсодержащих соединений, как адсорбция, экстракция, алкилирование и окислительная очистка. Представлен сводный анализ влияния различных компонентов катализаторов и условий реакции на эффективность очистки.

Азоторганические соединения также оказывают негативное влияние на качество конечных нефтепродуктов и вызывают отравление катализаторов процессов нефтепереработки. В случае переработки нефтяного сырья с высоким содержанием азота может снижаться эффективность сероочистки за счет конкуренции за активные центры катализатора, что требует в некоторых случаях предварительной стадии очистки от азотсодержащих соединений.

Большое внимание в обзоре обращено на катализаторы сверхбыстрой очистки, обеспечивающие полное окисление серо- и азотсодержащих субстратов в течение 15 минут или менее. Как правило такие процессы реализуются при 60°C. Рассмотрены каталитические системы на разного типа твердых носителях, которые могут работать не только быстро, но и сохранять свою активность в течение 5-10 циклов окисления/регенерации. Важной характеристикой каталитической окислительной системы является селективность процесса, которая позволяет уменьшить расход окислителя, сократить количество побочных реакций и сохранить ценные углеводородные компоненты, а также оптимизировать стадии удаления продуктов окисления. Автор полагает, что основным подходом к повышению селективности

является снижение температуры реакции, что позволит избирательно окислять гетероатомные субстраты без побочного окисления углеводородов нефти.

Наиболее тщательно в обзоре проанализированы статьи последних лет, в которых появились данные по катализаторам с гидрофобными свойствами в окислительной очистке с использованием пероксида водорода для избавления от серо- и азотсодержащих гетероциклов: гидрофобные носители, на которые наносится активная фаза для проведения процесса окисления; каталитические системы с активной фазой на полярном носителе, модифицированные алкильными фрагментами для придания гидрофобных свойств. Автор приходит к заключению, что сочетание гидрофобных свойств каталитических систем с высокоэффективными активными центрами может позволить осуществить селективную очистку при невысокой температуре и сократить время протекания реакции. Важно, что гидрофобные системы могут уменьшить ингибирующее действие азотистых субстратов на окисление сернистых соединений, именно это открывает перспективу их комплексного применения.

В *экспериментальной части* увлекательно описан синтез трех типов новых катализаторов: гидрофобных пористых ароматических каркасов, модифицированных гидрофильными сульфогруппами, реагирующими с H_2O_2 (на основе пористого ароматического каркаса PAF-20); исходно гидрофильном природном материале галлуазите (катализаторы C_n -Hal-Mo и др) и более доступного оксида алюминия (семейства $S/Mo/Al_2O_3$ и $10n/5Mo/S$), модифицированных активными сульфогруппами и гептамолибдатом аммония, которые гидрофобизировали алкилсиланами с разной длиной ($n = 3, 8$) алкильной цепи. Приведен подробный перечень аналитического оборудования для исследования состава и строения синтезированных катализаторов, описаны методики проведения экспериментов по окислительной каталитической очистке от серо- и азотсодержащих субстратов и методы анализа состава продуктов реакций. Отдельно следует отметить разработку методики определения краевых углов смачивания, которые характеризуют степень гидрофобности гетерогенного катализатора. Это позволило оценить влияние гидрофобизации на эффективность

катализаторов в окислении азот и серосодержащих гетероциклов пероксидом водорода в водно-органической среде.

В 4-м разделе «Обсуждение результатов» представлены полученные в работе данные по исследованию состава, строения и свойств всех синтезированных катализаторов и эффективности в окислительной очистке модельных смесей и реальных дизельных фракций. Следует отметить, что каждый из 18-ти синтезированных катализаторов всесторонне охарактеризован всеми перечисленными в экспериментальной части методами, а именно: контролировали элементный анализ катализаторов в ходе обессеривания, что позволило выявить степень вымывания нанесенных слоев в гетерогенных модифицированных катализаторах и выявить наиболее устойчивый порядок их нанесения; измерения низкотемпературной адсорбции-десорбции азота показали относительно небольшое изменение степени заполнения поверхности и объема пор в результате модификации носителей; сканирующая СЭМ и, в особенности, просвечивающая электронная микроскопия и ПЭМ-изображения элементного картирования показывали равномерность распределения модифицирующего компонента на носителях; по ИК-спектрам образцов катализаторов установили относительную стабильность структуры носителей, а наличие полос при 2930 и 2853 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям CH_2 групп алкильного фрагмента в катализаторах $\text{C}_n\text{-Hal-Mo}$ и 10n/5Mo/S демонстрировало наличие несмываемых гидрофобных модификаторов.

Необходимо отметить также, что в работе проведено тестирование синтезированных катализаторов в обессеривании реальной нефтяной фракции прямогонного дизельного топлива. Дизельная фракция с московского НПЗ содержала серу в количестве 10100 ppm. Проведенные эксперименты показали, что компоненты реальных нефтепродуктов не отравляют разработанные катализаторы, т.е. принципиально возможно продвижение созданных катализаторов в практику нефтехимии.

Научная новизна и практическая значимость

Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы Арзеевой Н.В. заключается в следующем:

- Проведено фундаментальное системное исследование путей синтеза гетерогенных гидрофобных катализаторов на носителях трех типов: гидрофобный пористый ароматический каркас типа PAF-20; исходно гидрофильный природный материал галлуазит (катализаторы Sn-Hal-Mo и др) и более доступный оксид алюминия, которые модифицировали активными сульфогруппами и гептамолибдатом аммония и которые гидрофобизовали алкилсиланами с разной длиной ($n = 3, 8$) алкильной цепи.

- Впервые показана возможность использования катализаторов на основе пористых ароматических каркасов, содержащих сульфогруппы, для окисления пероксидом водорода различных азотсодержащих субстратов, в том числе в смесях с серосодержащими соединениями.

- Впервые проведен анализ влияния гидрофобизации катализатора окисления на его эффективность в водно-органической среде, обусловленной выбором H_2O_2 , экологически безопасного и нетоксичного окислителя. Установлено, что гидрофобизация молибденсодержащих катализаторов на основе галлуазита и сульфатированного оксида алюминия позволяет существенно повысить эффективность окисления гетероатомных серо- и азотсодержащих соединений, а также достичь снижения содержания серы в реальном образце дизельной фракции с 10100 ppm до 8 ppm.

- Впервые продемонстрирована возможность снижения содержания серы на 78% в реальной дизельной фракции, содержащей 10100 ppm серы, путем окислительной очистки с использованием пероксида водорода при комнатной температуре.

- Практическая значимость состоит в решении задач, актуальных для нефтепереработки и нефтехимической промышленности. Предложенные в работе подходы и катализаторы позволяют существенно повысить эффективность окислительной очистки в присутствии экологически безопасного пероксида водорода.

Диссертационную работу Арзевой Н.В. можно рекомендовать в курсах нефтехимии, органической и физической химии как пример образцового квалификационного исследования с четкой постановкой задачи, грамотным анализом литературы, аккуратным синтезом потенциально активных катализаторов, и

всесторонним исследованием характеристик строения и структуры синтезированных систем с использованием большого набора современных методов исследования, и исследование каталитической активности и эффективности полученных катализаторов в окислении серо- и азотсодержащих органических компонентов в модельных углеводородных системах и в реальных нефтяных фракциях.

Достоверность полученных результатов

Достоверность и надежность результатов диссертационного исследования Арзеевой Н.В. основаны на применении для контроля синтеза катализаторов и анализа каталитических процессов комплекса современных методов исследования и приборов, взаимно дополняющих и контролирующих получаемые результаты, которые подтверждаются также соответствием между выводами, полученными в настоящей работе, и имеющимися в литературе данными и свидетельствуют о полной обоснованности положений, выносимых на защиту, научных выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Замечания по работе

Принципиальных замечаний по работе нет, но некоторые огрехи все-таки присутствуют.

1. В литературном обзоре дан подробный и системный обзор имеющихся работ в области окислительного обессеривания и окисления азотсодержащих компонентов нефтяных фракций; при этом часто в качестве условий процесса цитируется температура и время реакции, без указания концентраций как катализатора, так и серы (например, Таблицы 1 и 2, или рис.6). Аналогичным образом представлены некоторые собственные данные. В экспериментальной части диссертации один раз упоминается, что в опытах по окислению содержание серы и/или азота составляет 500 ppm. В принципе, это позволяет пересчитать остальные параметры и концентрации. Но в автореферате этого нет, что затрудняет анализ представленных экспериментальных данных.

2. В диссертации не дано объяснения, почему при окислении модельных смесей, содержащих дибензотиофен и другие производные бензотиофена использовали додекан, а при изучении окисления азотных гетероциклов использовали тетралин.

3. Диссертация хорошо оформлена, но встречаются отдельные недосмотры, например: В экспериментальной части катализаторы на основе пористого ароматического каркаса гидрофобизировали прибавлением 500 мкл хлорсульфоновой кислоты, (Таким образом, для синтеза PAF-20-SO₃H-200 использовали 200 мкл ClSO₃H, для синтеза PAF-20-SO₃H-300 – 300 мкл ClSO₃H, а для синтеза PAF-20-SO₃H-500 – 500 мкл ClSO₃H), а в 4-й главе – обсуждение результатов образцы называли в соответствии с количеством ClSO₃H, использованным для сульфатирования 500 мг для PAF-20-500.

Заключение

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация Арзеевой Нины Валерьевны является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи создания высокоэффективных катализаторов окисления серо- и азотсодержащих соединений пероксидом водорода и выявлены основные закономерности процесса каталитического окисления серо- и азотсодержащих соединений в углеводородном сырье и реальных нефтепродуктах в присутствии новых синтезированных гетерогенных катализаторов с гидрофобными свойствами, что имеет 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 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. 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,

главный научный сотрудник, заведующая лабораторией жидкофазного окисления Отдела динамики химических и биологических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)

Касаикина Ольга Тарасовна

09.09.2026

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7 (495) 939-74-04, рабочий e-mail: kasaikina@chph.ras.ru.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.15 - Кинетика и катализ

Адрес места работы: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4; ФГБУН ФИЦ ХФ РАН, Отдел динамики химических и биологических процессов.

Тел. +7 (495) 939-74-04, e-mail: kasaikina@chph.ras.ru

Подпись сотрудника ФГБУН ФИЦ ХФ РАН д.х.н., проф. Касаикиной О.Т. заверяю:

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН

канд. физ.-мат. наук

Михалева М.Г.