

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Гуль Олеси Олеговны** на тему: **«Окислительное обессеривание пероксидом водорода углеводородных фракций в присутствии мезопористых биметаллических гетерогенных катализаторов»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Разработка новых подходов и технологий удаления соединений серы из нефтяного сырья и продуктов его переработки является актуальной проблемой и постоянно находится в центре внимания фундаментальной науки и прикладных исследований. Существуют и совершенствуются различные способы удаления сернистых соединений из углеводородного сырья, такие как гидроочистка, гидрокрекинг, биодесульфуризация, экстракционное, адсорбционное и окислительное обессеривание. Проводится направленный поиск новых подходов к обессериванию нефтяных фракций, содержащих наиболее трудноудаляемые гидрогенизационными методами сероорганические соединения – производные бензотиофена и дибензотиофена. В качестве альтернативных методов обессеривания все большее внимание привлекают окислительные процессы в сочетании с адсорбционными, экстракционными или термическими технологиями, обеспечивающие селективное удаление продуктов окисления сернистых соединений или их разложение. В диссертационной работе Гуль Олеси Олеговны проведено тщательное исследование моно- и биметаллических гетерогенных катализаторов, условий их синтеза и структурные характеристики, кинетики и механизма каталитического окислительного обессеривания нефтяных фракций и моделирующих их углеводородных смесей на основе дибензотиофенов, что делает работу актуальной и фундаментальной.

Диссертация, объемом в 131 страницу машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения

результатов, выводов, заключения, списка литературы, включающего 180 источников. Работа содержит 39 рисунков, 1 схему и 14 таблиц. Обстоятельный и содержательный литературный обзор включает литературу последних 20-25 лет по получению и изучению активности в окислении сернистых соединений нефтяного происхождения гетерогенных моно- и биметаллических катализаторов. Отдельные разделы обзора посвящены методам получения и изучению свойств биметаллических катализаторов, преимущественно на основе оксидов молибдена и ванадия, как наиболее активных соединений в окислительном обессеривании углеводородных фракций. Систематический анализ литературы позволил четко сформулировать область исследования и основную направленность работы, а также задачи, которые предстояло решить для их достижения.

Экспериментальная часть содержит данные об использованных в работе реагентах, методиках синтеза катализаторов и проведения каталитических экспериментов, анализа их результатов, а также использованных в работе физико-химических методах анализа катализаторов и реакционных смесей. Основной материал диссертации изложен разделе «Обсуждение результатов», где приведены результаты по изучению физико-химических данных о строении и структуре полученных моно- и биметаллических гетерогенных катализаторов, выбору наиболее подходящих методов их синтеза и приведены результаты исследования их активности в окислительном обессеривании модельных углеводородных смесей и реальных нефтяных фракций – бензиновой и дизельной.

Наиболее значительными результатами диссертации можно признать следующие:

- получены новые данные о методах синтеза моно- биметаллических катализаторов окислительного обессеривания на основе в качестве носителя мезопористого силикатного материала SBA-15 и выбран наиболее подходящий метод пропитки носителя соединением металла;

- выявлены закономерности окислительных превращений серосодержащих соединений модельных углеводородных смесей и нефтяных дистиллятов – производных бензотиофенов и дибензотиофенов – в присутствии моно- и биметаллических гетерогенных катализаторов на основе оксидов молибдена и вольфрама;
- получены новые данные о влиянии кислотной компоненты – алюминия
- в биметаллическом гетерогенном катализаторе на процесс окисления сернистых соединений пероксидом водорода.

Несомненным достоинством работы является всесторонний подход к получению гетерогенных биметаллических катализаторов и изучению превращений сернистых соединений нефтяных фракций. Выбранные автором условия окисления сернистых соединений модельных смесей пероксидом водорода позволили провести возможно более полное обессеривание реальных бензиновой и дизельной фракций. Важным моментом работы является то, что автор уделил значительное внимание изучению состава и структуры биметаллических катализаторов с кислотной функцией, что позволило существенно интенсифицировать процесс окислительного обессеривания. Автором с помощью метода ЯМР получены достоверные данные о включении алюминия в состав мезопористого носителя. Достоинством диссертации является также то, что получены результаты на реальной дизельной нефтяной фракции, а не только на модельных смесях, что в перспективе облегчает переход к разработке реальных технологий безводородного окислительного обессеривания. Все это определяет высокую научную новизну и практическую ценность результатов диссертационной работы, которая заключается в предложенных научных подходах для использования методов окислительного обессеривания нефтяного сырья в присутствии биметаллических гетерогенных катализаторов, в том числе обладающих кислотной функцией. Научные положения, изложенные в диссертации, систематизированы и обсуждены аргументировано. Выводы и

рекомендации, сформулированные в диссертационной работе, обоснованы, а полученные результаты не противоречат общенаучным теориям и фактам. Полученные результаты диссертации, несомненно, имеют существенное значение для науки и практического использования в области нефтепереработки и нефтехимии и могут послужить основой для создания новых технологий безводородного обессеривания различных видов углеводородного сырья.

Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждается большим объемом экспериментальных данных, широким использованием комплекса инструментальных методов синтеза и изучения состава и структуры гетерогенных катализаторов и углеводородных смесей, в том числе ИК, ЯМР, адсорбции и десорбции азота, РФА, РФЭС, СЭМ и ПЭМ, газожидкостной хроматографии, обеспечивающих высокую точность и достоверность получаемых результатов. Результаты теоретических и экспериментальных исследований опубликованы в научных статьях в рейтинговых журналах, неоднократно докладывались на отечественных и международных конференциях. Выводы работы обоснованы и находятся в соответствии с содержащимися в тексте диссертации экспериментальными и расчетными данными.

Диссертационная работа О.О. Гуль изложена хорошим научным языком и представляет собой целостный, заверченный научный труд, оформленный в соответствии с нормами и требованиями к кандидатским диссертациям.

В качестве замечаний по диссертации можно отметить следующие:

- Из продуктов окисления дибензотиофенов автор приводит только сульфон. Делались ли попытки обнаружить промежуточный продукт окисления сульфоксид?
- В диссертации не дано подробное объяснение, почему при окислении модельных смесей использовали катализаторы на основе молибдена, а при обессеривании нефтяных фракций применялись катализаторы на основе вольфрама.

- Диссертация хорошо оформлена, но встречаются отдельные опечатки и недосмотры, например: в списке сокращений не дана расшифровка носителя SBA-15.

Отмеченные замечания не влияют на общую высокую положительную оценку диссертационной работы.

Автореферат и публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК, индексируемых в Scopus/или Web of Science, полностью соответствует содержанию диссертации. В автореферате изложены основные положения диссертационной работы, которые предоставляют полную информацию об обоснованности защищаемых положений. По содержанию и оформлению автореферат соответствует всем требованиям, предъявляемым к авторефератам диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Таким образом, диссертация Гуль Олеси Олеговны является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития нефтепереработки и нефтехимии.

Диссертация Гуль Олеси Олеговны является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с проблемой каталитического окислительного обессеривания углеводородных смесей от ароматических бензо- и дибензотиофенов, которые были решены в ходе проводимого исследования, несомненно, имеют важное значение для развития нефтехимии.

Диссертация «Окислительное обессеривание пероксидом водорода углеводородных фракций в присутствии мезопористых биметаллических гетерогенных катализаторов» Гуль Олеси Олеговны 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, и оформлена 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.

Автор диссертационной работы Гуль Олеся Олеговна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,

и.о. заведующего 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

Контактные данные:

31.03.2025

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 Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН). Тел. +7 (495) 939-72-03, e-mail: icp@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.