

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук
Засыпалова Глеба Олеговича на тему: «Бифункциональные катализаторы на
основе природных алюмосиликатов для гидрооблагораживания бионефти»
по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Актуальность темы

В настоящее время поиск альтернативных источников как энергии, так и энергоносителей является проблемой глобального масштаба. Одним из таких источников являются топлива, получаемые из возобновляемого сырья. В этой связи разработка новых каталитических систем и «зеленых» подходов к получению топлив и других углеводородных смесей из биосырья, в частности из бионефти – исключительно актуальная и практически важная задача. Это связано как с все более ужесточающимися законодательными мерами по контролю качества бензинов и дизельных топлив, так и с возрастающими капитальными и эксплуатационными расходами на получение и переработку традиционного нефтяного и газового сырья. Преимуществом бионефти перед другими видами органического сырья является низкое содержание в них азота и практически полное отсутствие соединений серы, что открывает широкие возможности для получения экологически чистых компонентов моторных топлив и полупродуктов нефтехимии. В то же время, поскольку бионефть получают из углеводного сырья, закритическое содержание кислорода в ней ставит задачу разработки катализаторов и процессов гидродеоксигенирования, то есть удаления кислорода без ущерба для энергетических характеристик топлива. Таким образом, решение проблем, связанных с улучшением качества биотоплив, является важной научно-практической задачей.

Диссертационная работа Засыпалова Г.О. направлена на разработку и использование бифункциональных катализаторов, содержащих гидрирующие и кислотные центры для наиболее эффективного гидродеоксигенирования сырья.

Эффективность таких систем определяется структурой и кислотными свойствами используемых катализаторов, среди которых по-прежнему наиболее перспективны цеолиты, как материалы с контролируемой и стабильной к термическим и гидротермальным обработкам структурой и настраиваемой кислотностью. Автором предложены новые материалы с улучшенной пористостью на основе мезопористых структурированных алюмосиликатов типа галлуазита. В представленной работе разработаны физико-химические основы создания новых каталитических систем на основе мезопористых нанотрубок галлуазита для процессов гидрооблагораживания компонентов бионефти. В работе использованы катализаторы на основе соединений переходных металлов (Pt, Ru, Ni). Значительное внимание уделено исследованию физико-химических свойств полученных катализаторов, выявлению закономерностей процессов их приготовления, использованию разработанных каталитических систем в гидродеоксигенировании биотоплив, установлению механизма каталитических процессов.

Научная новизна исследования и полученных результатов

В данной работе предложены оригинальные каталитические системы на основе бифункциональных катализаторов на основе галлуазита, содержащих кислотные центры и переходные металлы, которые проявляют высокую активность и селективность в гидродеоксигенировании биотоплив. Исследовано влияние способа нанесения металла (пропитка по влагоемкости, вакуумная пропитка, применение СВЧ-излучения) и восстановления (боргидридом натрия, водородом) рутения, платины и никеля на эффективность получаемых катализаторов. Впервые детально изучены процессы деалюминирования и гидрофобизации нанотрубок галлуазита. В качестве модельных соединений, получаемых из лигноцеллюлозного сырья в составе бионефти изучены превращения фенола, анизол, гваякола. Впервые предложен процесс гидрооблагораживания на основе Ru-содержащих катализаторов на нанотрубках галлуазита, который обеспечивает повышение качества лигноцеллюлозного сырья (бензиновая фракция, полученная совместным коксованием гудрона и

бионефти) и позволяет использовать полученные продукты в качестве компонентов бензиновых топлив.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая ценность работы состоит в систематическом исследовании катализаторов и процесса гидродеоксигенирования компонентов и модельных соединений бионефти с использованием новых эффективных бифункциональных катализаторов на основе мезопористых нанотрубок галлуазита. Практическая ценность работы заключается в разработке эффективных катализаторов, которые способны обеспечить высокую степень удаления кислорода в реальном сырье - лигноцеллюлозной бионефти и могут послужить основой для создания отечественных катализаторов для гидрооблагораживания лигноцеллюлозного и других видов сырья. В работе проведены тесты с реальными образцами сырья и продемонстрирована высокая эффективность разработанных каталитических систем.

Содержание диссертационной работы

Во введении дается краткая оценка современного состояния исследований в области решаемой научной проблемы, обоснование необходимости проведения диссертационной работы. Обоснованы актуальность и новизна темы, ее практическая ценность, указаны области применения результатов работы, перечислены основные цели и задачи исследования.

В первой главе (обзор научной литературы) проведен анализ состояния решаемой проблемы на сегодняшний день, даны сведения о способах переработки лигноцеллюлозной биомассы и гидрооблагораживания продуктов ее термического разложения (бионефти) и возможностях применения каталитических систем, описаны научные основы процесса деоксигенирования, механизм действия известных катализаторов, описаны свойства природных алюмосиликатных нанотрубок галлуазита в качестве носителя активной металлической фазы катализаторов гидрооблагораживания лигноцеллюлозного сырья и указаны направления решения поставленной задачи.

Во второй главе работы даны методики проведения экспериментов, методики синтеза катализаторов, описаны методы исследования их структуры, кислотных свойств, состояния металлов, а также свойства используемых в работе материалов и реактивов.

В третьей главе приведены полученные результаты и дано их обсуждение. Представлены результаты исследования процесса деоксигенирования в присутствии различных типов синтезированных катализаторов, приведены данные по деоксигенированию модельных соединений и реальных образцов бионефти.

Диссертационная работа изложена на 180 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка, 32 таблицы и список цитируемой литературы из 256 наименований.

К наиболее значимым результатам диссертационной работы следует отнести следующие:

1. Разработаны физико-химические основы и методология синтеза Ru-, Pt- и Ni-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита. Полученные катализаторы могут быть использованы для переработки смесей разного состава. Показано, что применение ультразвукового воздействия и СВЧ-излучения позволяет локализовать наночастицы металлов (Ru, Pt и Ni) преимущественно во внутренней полости нанотрубок галлуазита.

2. Разработаны подходы к модификации носителя путем увеличения его кислотности или гидрофобизации, которые позволяют увеличить активность бифункционального катализатора.

3. Основные достоинства работы связаны также с проведением сравнительного анализа закономерностей каталитического действия катализаторов деоксигенирования по отношению к ряду модельных субстратов и реальной смеси. Были исследованы три различных модельных соединения, а также проведены эксперименты с реальным сырьем более сложного состава и определены оптимальные условия реакции деоксигенирования различных

субстратов. Установлено, что Ru-содержащий катализатор на основе галлуазита проявляет наибольшую активность в деоксигенировании модельных соединений бионефти (фенол, анизол, гваякол) по сравнению с Pt- и Ni-содержащими аналогами. Приготовленный на основе гидрофобизованного галлуазита катализатор Pt/ГНТ-S16 проявил наиболее высокую активность в гидродеоксигенации анизола.

Достоверность и надежность результатов не вызывают сомнений, основываются на применении отработанных методик получения катализаторов, комплексном изучении их свойств с использованием современного научного исследовательского оборудования, анализом литературных данных и сопоставлением разработанных систем с известными каталитическими системами. Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, получены при использовании современных физико-химических методов, в частности, рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, с использованием действующих стандартов и методик, что указывает на высокий уровень достоверности результатов. Этот уровень также подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых журналах и выступлений на российских и международных конференциях.

Замечания и рекомендации по работе:

В качестве замечаний по выполненной диссертационной работе можно указать следующие:

1. СВЧ-излучение не является «Способом нанесения» (Табл. 15 диссертации и Табл. 1 автореферата).
2. Не обоснован выбор содержания металла 2 вес. %.
3. В Таблице 2 «Содержание рутения в образцах катализаторов по данным ТПВ-Н₂ и элементного анализа» (автореферат) приведены характеристики текстуры катализаторов и носителя, а не те параметры, которые

указаны в заглавии таблицы. В диссертации эта таблица (Табл. 17) названа правильно.

4. Чем объясняется S-образный характер зависимости активности никельсодержащего катализатора от времени (Рис. 22 диссертации и Рис. 2 автореферата)?

5. Было выдвинуто предположение о том, что увеличение количества кислотных центров при деалюминировании ГНТ связано с алюминольными фрагментами Al-OH и их протонированными формами Al-OH_2^+ , образующимися при деалюминировании. Не может ли рост концентрации сильных кислотных центров быть связан с сульфатированием ГНТ по аналогии с сульфатированным оксидом циркония? Было бы полезно определить содержание серы в образцах после процедуры деалюминирования.

Заключение

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Автореферат и опубликованные статьи полностью отражают содержание работы. Непосредственно по теме диссертационной работы опубликованы 3 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных, в том числе 2 публикации в изданиях первого квартиля, а также получен 1 патент РФ на изобретение. Диссертационная работа представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне. Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

Диссертация «Бифункциональные катализаторы на основе природных алюмосиликатов для гидрооблагораживания бионефти» Засыпалова Глеба Олеговича 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.

Таким образом, соискатель Засыпалов Глеб Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов (№14) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Кустов Леонид Модестович

подпись

« 28 » ноября 2024 г.

Контактные данные:

тел.: +7(499)1372935, e-mail: lmk@ioc.ac.ru;

Специальность, по которой рецензентом защищена диссертация:

02.00.15 – «Кинетика и катализ».

Адрес места работы: 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Лаборатория разработки и исследования полифункциональных катализаторов (№14).

Тел.: 8499-137-2944; e-mail: secretary@ioc.ac.ru

Подпись зав. лаб. ИОХ РАН, д.х.н., проф. Кустова Л.М. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН,

к.х.н.

печать

подпись

И.К. Коршевец