

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата химических наук Есевой Екатерины Андреевны на тему:

«Аэробное каталитическое обессеривание нефтяных фракций в присутствии катализаторов на основе полиоксометаллатов»

по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия»

### **Актуальность темы диссертации**

Содержание серы в топливе и смазочных материалах строго регламентируется экологическими стандартами, принятыми во многих странах. Традиционным способом обессеривания нефтяных фракций является гидроочистка, которая не справляется с нефтепродуктами с высоким содержанием конденсированных производных тиофена. Развиваются альтернативные безводородные методы обессеривания, включающие адсорбционное, экстракционное, био- и окислительное обессеривание, и разработка окислительного обессеривания нефтяных фракций альтернативным окислителем - кислородом воздуха - является актуальной задачей. Среди рассматриваемых в литературе каталитических систем для реакций аэробного обессеривания нефтепродуктов большой интерес представляют перспективные катализаторы на основе полиоксометаллатов, использующие коммерчески доступные фосфоромолибдаты и фосфоровольфраматы, которые позволяют модифицировать структуру и свойства катализатора применительно к конкретному субстрату. В диссертационной работе проведено тщательное исследование кинетики и механизма процесса аэробного обессеривания модельных углеводородных систем и реального углеводородного сырья и разработаны высокоэффективные катализаторы аэробного окисления конденсированных производных тиофена, что делает работу актуальной и фундаментальной.

## Структура и объем диссертации

Диссертация, объемом в 136 страниц машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов, выводов, заключения, списка литературы, включающего 196 источников. Работа содержит 69 рисунков и 24 таблицы.

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 довольно компактном литературном обзоре критически рассмотрены различные подходы к аэробному окислительному обессериванию углеводородного сырья, в том числе прямое аэробное обессеривание с добавками альдегидов и инициаторов радикальных процессов пероксидов и соединений переходных металлов. Особое внимание уделено работам по каталитическому обессериванию при участии металлсодержащих каталитических систем, в частности, полиоксометаллатам, важному классу экологически безопасных катализаторов, которые можно использовать в мягких условиях для окисления ряда органических субстратов при участии кислорода. Сочетание катиона четвертичной аммонийной соли, обладающего поверхностно-активными свойствами, и полианиона полиоксометаллата, позволяет сформировать супрамолекулярные обращенно-фазовые агрегаты в неполярных растворителях, в присутствии которых удается достигнуть высокой степени обессеривания нефтепродуктов. В результате обзора литературы автор заключает, что малоизученными и привлекательными в качестве катализаторов аэробного обессеривания являются структуры полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона, замещенные атомами переходных металлов в нативном виде и/или иммобилизованные на мезопористых носителях.

В методической части указано, что в качестве углеводородного сырья, которое подвергалось обессериванию, использовали растворы тиолов и/или ароматические производные тиофена в декалине и прямогонная негидроочищенная дизельная фракция с содержанием общей серы 2119 ppm, увлекательно описан синтез катализаторов, перечислено аналитическое оборудование для исследования состава и строения полученных соединений, описаны методики проведения экспериментов и методы анализа состава продуктов реакций. В работе описаны методики и проведен синтез 7-ми полиоксометаллатов типа Кеггина, 4-х полиоксометаллатов типа Андерсона. Для получения гетерогенизированных полиоксометаллатов осуществлен синтез мезопористых носителей MCM-41 и SBA-15 и их функционализация аминогруппами, триэтиламиногруппами и N-метилимидозолом, а также последующая иммобилизация синтезированных полиоксометаллатов на модифицированных носителях.

В 4-м самом большом разделе «Обсуждение результатов» (62 страницы) представлены результаты исследования состава, строения и свойств всех синтезированных катализаторов с использованием большого набора современных физико-химических методов: низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, элементный анализ, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, твердотельный ЯМР на ядрах Si<sup>29</sup> и C<sup>13</sup>, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия. Составы серосодержащих модельных смесей до и после реакций окисления проанализированы методом газовой хроматографии. Анализ продуктов реакции нефтяных фракции выполнен с использованием рентгенофлуоресцентного энерго-дисперсионного метода, ИК-спектроскопии и двумерной хроматомасс-спектрометрии. Тщательно и всесторонне исследованы структура и морфология гетерогенизированных полиоксометаллатов на мезопористых носителях MCM-41 и SBA-15 с привлечением методов ЯМР

твёрдого тела, ПЭМ, СЭМ, РФС, EDX, изображения в режиме HAADF (рис. 37-41).

Сравнение способа иммобилизации и природы функциональной группы позволило выявить наиболее эффективный катализатор, (CoMo-IL-SBA, содержащий 1-метилимидазол), обладающий достаточной дисперсностью полиоксометаллата, высокоразвитой поверхностью, пористой структурой. Детальный физико-химический анализ катализатора до окисления и после показал, что иммобилизация полиоксометаллата типа Андерсона, а именно химическая прививка  $[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$  на модифицированной имидазолом поверхности SBA-15 позволила получить высокоэффективный и стабильный в условиях аэробного окисления катализатор с максимальным ресурсом.

Необходимо отметить, что в работе проведено тестирование синтезированных катализаторов  $\text{STA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$  и CoMo-IL-SBA в обессеривании реальной нефтяной фракции прямогонного дизельного топлива и вакуумного газойля с высоким общим содержанием серы (6100 и 14800 ppm), которое показало, 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 Есевой Е.А. заключается в следующем.

Проведено системное исследование направленного синтеза металлзамещенных полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона, строения и структуры полученных соединений и их каталитической активности в процессах аэробного окисления серосодержащих субстратов.

Установлено, что кобальтсодержащие полиоксометаллаты структуры Андерсона обладают наибольшей каталитической активностью в реакции аэробного окисления серосодержащих субстратов.

Разработаны новые гетерогенные каталитические системы на основе иммобилизованного полиоксометаллата типа Андерсона на

функционализированной различными катион-формирующими фрагментами поверхности мезопористых материалов типа MCM-41 и SBA-15. Установлено, что химическое закрепление полиоксометаллата на поверхности носителя позволяет улучшить каталитические характеристики, демонстрируя высокую эффективность в окислении сернистых субстратов кислородом воздуха.

Диссертационную работу Есевой Е.А. можно рекомендовать в курсах нефтехимии, органической и физической химии как пример образцового квалификационного исследования с четкой постановкой задачи, аккуратным синтезом потенциально активных катализаторов, иммобилизацией наиболее активных катализаторов на современных носителях, получение характеристик строения и структуры синтезированных систем с использованием большого набора современных методов исследования, и исследование каталитической активности и эффективности полученных катализаторов в окислении серосодержащих органических компонентов в модельных углеводородных системах и в реальных нефтяных фракциях.

#### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность и надежность результатов диссертационного исследования Есевой Е.А. 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.

#### **Замечания по работе**

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

1. В литературном обзоре дан подробный обзор имеющихся работ в области аэробного окислительного обессеривания нефтяных фракций; при этом часто в качестве условий процесса цитировались температура, скорость потока воздуха или кислорода и время реакции, без указания концентраций как катализатора, так и серы. Аналогичным образом представлены некоторые собственные данные, например в Табл.15 указаны температура 120°C,

отношение катализатор:сера 1:30, скорость потока 6 л/ч, время реакции, но нет концентраций; в Таблице 17 (Анализ продуктов окисления модельного топлива) указаны только температуры.

2. В п. 4.3.4. осторожно приводится предполагаемый механизм обессеривания декалина, содержащего дибензотиофен (ДБТ), в присутствии полиоксометаллата типа Андерсона, надо полагать  $STA_3[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]$ . Предполагается, что  $O_2$  окисляет декалин в гидропероксид (ROOH), который, в свою очередь, образует активные оксосоединения с кобальтом, которые далее окисляют ДБТ в соответствующие сульфоксид и сульфон. Было бы полезно посмотреть, как влияют добавки ROOH на скорость обессеривания. Кроме того, известно, что катионные ПАВ, в том числе и соли цетилтриметиламмония (СТА), образуют с гидропероксидами совместные микроагрегаты, в которых гидропероксид каталитически распадается с образованием радикалов. Возможно, взаимодействие СТА-ROOH и образование радикалов является значимой составляющей в механизме обессеривания.

3. Диссертация хорошо оформлена, но встречаются отдельные опечатки и недосмотры, например: Рис. 62. Зависимость конверсии от содержания серы, а в подписи к рисунку – 500 ppm S.

### **Заключение**

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация «Аэробное каталитическое обессеривание нефтяных фракций в присутствии катализаторов на основе полиоксометаллатов» Есевой Екатерины Андреевны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода, является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи создания высокоэффективных катализаторов аэробного окисления серосодержащих соединений и выявлены основные закономерности процесса аэробного обессеривания углеводородного сырья и реальных нефтепродуктов в присутствии катализаторов на основе металлзамещенных полиоксометаллатов, что имеет важное значение для развития нефтехимии. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.13 –

«Нефтехимия» (по химическим наукам), критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Есева Е.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия».

Официальный оппонент: Касаикина Ольга Тарасовна  
доктор химических наук, профессор  
и.о. зав. лабораторией жидкофазного окисления, главный научный сотрудник,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный  
исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской  
академии наук (ФИЦ ХФ РАН), Отдел динамики химических и биологических  
процессов,

Дата: 29.03.2022

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7(495)939-74-04; рабочий e-mail: [kasaikina@chph.ras.ru](mailto: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, дом 4

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.  
Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН).

(Касаикина О.Т.)

Подпись сотрудника ФГБУН ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, д.х.н., проф.  
Касаикиной  удостоверяю:

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН 

Канд. физ.-мат. наук 

М.Н. Ларичев